



**HAL**  
open science

# Les nanofils nitrures par MOVPE : de la croissance aux applications

Christophe Durand

► **To cite this version:**

Christophe Durand. Les nanofils nitrures par MOVPE : de la croissance aux applications. Physique [physics]. Université Grenoble - Alpes, 2022. tel-04734181

**HAL Id: tel-04734181**

**<https://hal.science/tel-04734181v1>**

Submitted on 24 Oct 2024

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

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

**Université Grenoble Alpes**

**Ecole Doctorale de Physique – Spécialité « Nanophysique »**

---

# **Les nanofils nitrures par MOVPE : de la croissance aux applications**

---

**Habilitation à Diriger des Recherches**

Soutenue publiquement par

***Christophe DURAND***

Le 16 Septembre 2022

Composition du jury :

*Evelyne GIL, Professeur des Universités à l'UCA*

*Jesús Zúñiga PEREZ, Directeur de Recherche au CRHEA*

*Jean-Christophe HARMAND, Directeur de Recherche au C2N*

*Thierry BARON, Directeur de Recherche au LTM*

*Etienne GHEERAERT, Professeur des Universités à l'UGA*

*Philippe GILET, Co-fondateur et Chief Technology Officer à Aledia*

*Rapporteuse*

*Rapporteur*

*Rapporteur*

*Examineur*

*Examineur*

*Invité*

Travail effectué au sein de

*CEA-Grenoble, IRIG, PHELIQS*

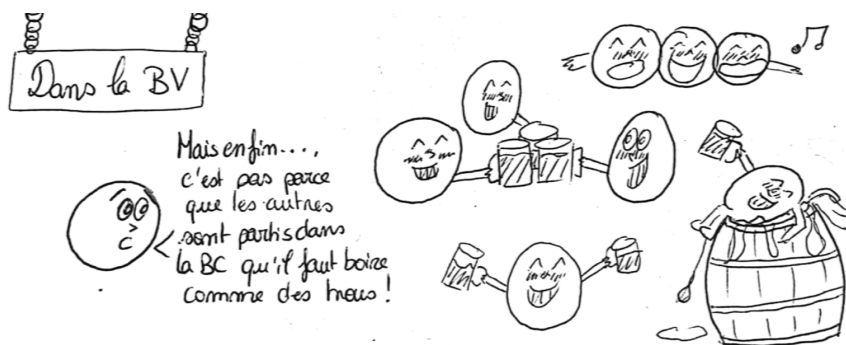
*Equipe mixte CEA-CNRS « Nanophysique et Semiconducteurs »*



*Ce manuscrit est dédié à ma mère et à ma famille,  
en particulier à Laëtitia, Charlie et Lise pour leurs grands soutiens  
pendant toutes ces années !*



" Seul on va plus vite, ensemble on va plus loin "



Dessin issu d'un poster réalisé lors de séances APP (Apprentissage Par Problèmes) en Physique du Solide par Iris Tisserand, une étudiante en Matériaux-Polytech Grenoble (2021)



Dessin de CLED'12 issu de l'article de Mina-News n°47 sur la réalisation de nanotubes à puits quantiques (2017)



## ☪ Remerciements ☪

J'ai le plaisir de remercier **Jean-Christophe Harmand, Evelyne Gil, Jesús Zúñiga, Thierry Baron** et **Etienne Gheeraert** d'avoir accepté d'être membres de mon jury HDR. Je suis très reconnaissant aux trois rapporteurs pour leur lecture minutieuse et attentive de ce manuscrit. Merci aussi à **Philippe Gilet** pour sa présence et son regard d'industriel.

Je saisis cette occasion pour remercier les très nombreuses personnes qui ont contribué aux avancées de ma vie de chercheur, mais aussi aux personnes qui m'ont épaulé dans ma vie d'enseignant. Derrière ces remerciements se cachent des aventures humaines avec leurs lots de difficultés, d'imprévus, d'échecs, mais aussi et surtout de plaisir de progresser, de comprendre, de découvrir, d'échanger, de former des jeunes et d'explorer de nouvelles voies encore inconnues.

Je remercie, en premier lieu, l'équipe MOVPE composée de **Joël Eymery**, qui a eu cette si brillante idée de démarrer l'activité de croissance MOCVD nitrures et avec qui je travaille en duo depuis 2006, et de **Jean Dussaud**, qui est notre bras droit pour gérer au quotidien d'une main de maître l'équipement MOVPE. Cette équipe a évolué au gré des années avec la contribution des doctorants et post-doctorants **Robert Koester, Mohamed Azize, Xiaojun Chen, Damien Salomon, Anna Mukhtarova, Agnès Messanvi, Martin Vallo, Akanksha Kapoor, Camille Barbier, Congying You, Vincent Grenier, Lucie Valéra** et **Julien Bosch**. Il faut aussi mentionner des chercheurs du laboratoire qui se sont particulièrement impliqués dans nos activités : **Catherine Bougerol, Bruno Gayral** et **Eva Monroy**. Merci à tous pour votre engagement scientifique et humain. Sans toute cette belle équipe, rien de ce qui est présenté dans ce manuscrit n'aurait été possible.

De précieuses collaborations ont été aussi déterminantes pour avancer et valoriser la croissance MOVPE des fils GaN. D'abord, la collaboration historique avec l'équipe de **Maria Tchernycheva** du C2N a permis d'intégrer les fils dans de multiples dispositifs photoniques, de la 1<sup>ère</sup> LED bleue en 2010 jusqu'aux LED UV aujourd'hui. La collaboration avec le LETI/DOPT (**Pierre Ferret, Guy Feuillet, Amélie Dussaigne, Philippe Gilet...**) en 2010 a permis la croissance de fils GaN sur Si qui a été le point de départ de la start-up Alédia. Également, **Lorenzo Rigutti** du GPM à Rouen a réussi la performance de mener des études structurales des puits quantiques en tomographie à sonde atomique sur des fils. Plus récemment, la collaboration avec **Gwénohé Jacopin** de l'Institut Néel a permis des avancées importantes avec l'équipement de cathodoluminescence sur les LED UV. Je vous remercie tous sincèrement pour votre confiance, votre ténacité, votre dynamisme et surtout vos apports scientifiques si importants et si fructueux.

Plusieurs collaborations internationales ont aussi joué un rôle-clé et ont permis de consolider mon expérience et d'enrichir mon travail, notamment sur l'UV. La première expérience est d'abord celle de mes séjours suisses à l'EPFL (2012-2015), où **Nicolas Grandjean, Raphaël Butté** et **Jean-François Carlin** ont pris le temps de m'accueillir, de discuter et de réaliser des croissances InAlN sur les fils. J'ai également eu l'opportunité de réaliser un séjour pendant l'été 2019 en Irlande à l'Institut Tyndall, où **Peter Parbrook** et **Vitaly Zubialevich** ont pris le temps d'échanger autour de la MOCVD et ont pu réaliser les premières croissances d'AlGaIn sur nos fils. Par ailleurs, j'ai été associé en 2018 à la collaboration franco-japonaise avec l'Université de Tsukuba pour le développement de la gravure du GaN (**Henri Mariette, Christophe Vallée, Etienne Gheeraert** et **Cédric Mannequin**). Enfin, la collaboration avec l'équipe de **Katharina Lorenz** en 2018-2020 de l'Université de Lisbonne a permis la réalisation de photodétecteurs à rayonnements ionisants. Ces collaborations internationales ont énormément compté dans mon



parcours professionnel. Je remercie très chaleureusement tous ces acteurs qui ont permis à ces collaborations d'être d'une grande richesse scientifique et personnelle. Merci à vous !

Plus récemment, de nouvelles collaborations se sont construites à partir de 2020 pour s'engager dans de nouvelles études. Les chercheurs **Eric Robin** et **Hanako Okuno** du LEMMA au CEA ont notamment réalisé des nouvelles études structurales de grande précision. Nous avons également engagé nos premières études de croissance de GaN sur graphène grâce à la collaboration débutée en 2020 avec **Jean-Christophe Harmand** du C2N. Nous avons aussi initié des discussions avec **Blandine Alloing** du CRHEA pour le développement de LED flexibles à nanofils. Par ailleurs, **Erwine Pargon** du LTM s'est pleinement investie dans la gravure d'AlN pour la réalisation de microfils AlN organisés dans le cadre des actions autour de l'UV. Je tiens à remercier sincèrement tous ces nouveaux partenaires avec qui nous allons avancer ensemble dans les prochaines années. Je vous remercie tous pour votre confiance, votre soutien et votre engagement.

Je tiens également à remercier tout le personnel de **l'équipe mixte « Nanophysique et Semiconducteurs »**, qui m'a permis d'évoluer dans un environnement de travail serein, bienveillant et constructif en sachant bien tenir compte de mes activités d'enseignant-chercheur.

Mes remerciements sont maintenant adressés à mes collègues qui jalonnent ma vie d'enseignant à l'école d'ingénieur Polytech Grenoble. D'abord, mes premiers remerciements sont destinés à toute la joyeuse équipe de la filière « Matériaux ». Cette équipe forme une petite famille engagée pour les étudiants qui a le talent de gérer des situations complexes dans la bonne humeur. Je remercie aussi vivement tous les acteurs qui ont accompagné la formation PEIP-C qui j'ai mis en place à partir de 2012 destinée aux étudiants aux concours de santé pour se réorienter vers des études d'ingénieurs : **Alain Sylvestre**, **Yves Markowicz**, **Emmanuelle Tréhoust**, **Manel Tayachi**, **Catherine Berrut**, **Frédéric Rousseau** et **Céline Darie**. Je remercie aussi **David Ferrand** et **Arnaud Mantoux** pour m'avoir donné l'opportunité d'enseigner l'épitaxie aux étudiants en M2 de Nanophysics et IMN. Merci à **Christophe Vallée** pour sa confiance en me confiant le cours de Physique du Solide et de Physique des Semiconducteurs en filière Matériaux. Merci aussi à **Signe Seidelin** pour sa brillante co-animation depuis 2013 de la formation « Devenir Chercheur » mise en place pour le collège doctoral.

La pédagogie et l'enseignement ont toujours tenu des places de choix dans ma vie. J'ai eu l'immense chance de réaliser des rencontres, qui ont tout changées. Un immense merci à **Julien Douady**, **Christian Hoffmann**, **Sophie Térouanne** et **Emmanuelle Heidsieck** qui m'ont fait vivre la belle aventure du SUP (Service universitaire de Pédagogie) de 2008 à 2018 avec le soutien de l'équipe Perform de l'INP **Yvan Pigeonnat**, **Stéphane Guillet**, **Sophie Abry** et **Aurélié Feron**. Cela m'a donnée l'opportunité de me former à la pédagogie universitaire pour devenir conseiller pédagogique et ainsi pouvoir former les collègues. J'ai notamment pu développer une compétence en Apprentissage Par Problème (APP) qui m'a permis d'accompagner de nombreux collègues désireux de se lancer dans l'APP, notamment en licences, à l'IUT et à Polytech. Une spéciale dédicace à **Céline Darie** pour avoir accepté en 2017 cette aventure de construire un enseignement APP avec moi en fusionnant nos cours et en me poussant à valoriser cette si belle expérience. Je prends un immense plaisir à enseigner et c'est grâce à vous tous !

Enfin, ces derniers remerciements vont de tout mon cœur à ma famille. Merci à **ma mère** et **mon frère Dominique** pour leurs encouragements. Et surtout, mille milliards de merci à **Laetitia**, **Lise** et **Charlie** pour votre soutien au quotidien sans faille et pour avoir supporté les longs WE et les longues soirées de travail (et même parfois des vacances de travail !).





# Table des matières

---

Table des matières .....	11
Glossaire des abréviations.....	15
Introduction.....	17
Chapitre I : Croissance de fils GaN par MOVPE .....	21
1    Croissances catalysées : une approche inadaptée .....	22
2    Croissances sans catalyseur de nanofils de polarité-Ga.....	24
2.1 <i>Méthode n°1 : La croissance pulsée</i>	24
2.2 <i>Méthode n°2 : Croissance sous ultra-faibles flux de précurseurs</i>	27
2.3 <i>Discussion sur les croissances de nanofils de polarité-Ga</i>	29
3    Croissances sans catalyseur de nanofils de polarité-N.....	32
3.1 <i>Méthode n°3 : Présence d'hydrogène dans le gaz porteur</i>	32
3.1.1 <i>L'effet de l'hydrogène dans la composition du gaz porteur</i>	33
3.1.2 <i>Mécanisme de formation des facettes plan-m en présence d'hydrogène</i>	33
3.1.3 <i>Propriétés optiques des fils produit sous flux H<sub>2</sub> de gaz porteur</i>	34
3.2 <i>Méthode n°4 : croissance sous fort flux de silane</i>	34
3.2.1 <i>Optimisation des paramètres de croissance</i>	36
3.2.2 <i>Effet du flux de silane sur la croissance des fils</i>	38
3.2.3 <i>Mécanisme de croissance des fils en présence d'un fort flux de silane</i>	40
3.2.4 <i>Cinétique de croissance des fils sous silane</i>	43
3.2.5 <i>Croissance sélective sur saphir</i>	46
3.2.6 <i>Croissance sur d'autres types de substrat</i>	48
3.2.7 <i>Propriétés optiques et dopage des fils</i>	50
3.3 <i>Discussion sur les croissances de nanofils de polarité-N</i>	53
3.3.1 <i>Etude de la polarité des fils</i>	53
3.3.2 <i>Effet de la polarité sur les propriétés optiques</i>	58
4    Bilan des méthodes de croissance des fils GaN par MOVPE.....	59
4.1 <i>Tableau comparatif des méthodes</i>	59
4.2 <i>Combinaison des méthodes</i>	61
4.3 <i>Impact sur les dislocations</i>	62
4.4 <i>Conclusion et perspectives d'applications</i>	63

## Chapitre II : Croissance de puits quantiques InGaN cœur-coquille pour l'émission visible..... 65

1	L'approche cœur-coquille : une voie à explorer .....	66
1.1	<i>Les avantages de la géométrie cœur-coquille</i>	66
1.2	<i>Réalisations pionnières sur fils GaN catalysés</i>	67
2	Croissance cœur-coquille selon la polarité des fils de GaN.....	68
2.1	<i>Fils GaN de polarité-Ga</i>	69
2.2	<i>Fils de GaN de polarité-N</i>	73
2.3	<i>Synthèse et cas des fils GaN à polarité mixte</i>	75
3	Cas spécifique des croissances de fils GaN par silane .....	76
3.1	<i>Arrêt du silane en cours de croissance</i>	77
3.1.1	<i>Croissance sélective le long du fil GaN</i>	77
3.1.2	<i>Observation d'une couche résiduelle délétère</i>	79
3.1.3	<i>Intérêt d'un espaceur de GaN</i>	81
3.2	<i>Dépôt d'une coquille d'AlGaN</i>	83
4	Electroluminescence de puits InGaN cœurs-coquilles.....	84
4.1	<i>Croissance d'une coquille p-GaN électriquement active</i>	84
4.2	<i>Electroluminescence sur fils uniques</i>	86
4.3	<i>Electroluminescence sur des assemblées de fils</i>	87
4.4	<i>Développement de LED flexibles à nanofils</i>	89
5	Emission verte de puits quantiques InGaN cœurs-coquilles.....	91
5.1	<i>Augmentation de la composition In</i>	92
5.2	<i>Electroluminescence verte</i>	93
6	Vers une émission blanche à partir de puits InGaN cœurs-coquilles.....	94
6.1	<i>Approche à base de nano-phosphores</i>	94
6.2	<i>Approche monolithique</i>	96
7	Une décennie d'étude : quelles perspectives industrielles ? .....	99
7.1	<i>Absence d'amélioration du rendement</i>	99
7.2	<i>Ouverture vers les LED hautes-fréquences</i>	100
7.3	<i>Applications industrielles</i>	101

## Chapitre III - Croissance de puits quantiques (Al)GaN cœur-coquille pour l'émission UV .....

1	Les nanofils pour l'émission UV .....	104
1.1	<i>LED UV : Contexte et potentialité des nanofils</i>	104
1.1.1	<i>Rendement des LED UV standard</i>	104
1.1.2	<i>Intérêts des nanofils pour l'UV</i>	106

1.2	<i>Les nanofils par approche « top-down »</i>	107
1.3	<i>Les nanofils MBE à structure axiale</i>	107
1.4	<i>Les nanofils MOVPE à structure cœur-coquille</i>	109
1.4.1	<i>Approche à partir d'un fil de cœur en GaN</i>	110
1.4.2	<i>Approche à partir d'un fil de cœur en AlN</i>	111
2	<b>Nos études d'émission UV en géométrie cœur-coquille.....</b>	<b>113</b>
2.1	<i>Puits quantiques GaN/InAlN pour l'émission UV-A (collaboration avec l'EPFL)</i>	113
2.1.1	<i>Etude en structures planaires</i>	113
2.1.2	<i>Etude en croissance filaire</i>	114
2.1.3	<i>Formation des tubes</i>	116
2.2	<i>Puits quantiques GaN/AlGaN pour l'émission dans l'UV-B</i>	117
2.2.1	<i>Démonstration de la croissance GaN/AlGaN en cœur-coquille</i>	117
2.2.2	<i>Effet de la réduction de l'épaisseur des puits de GaN</i>	119
2.3	<i>Vers une émission UV-C ?</i>	120
2.3.1	<i>Puits quantiques AlGaN/AlGaN pour l'émission UV-C (Collaboration avec Tyndall)</i>	121
2.3.2	<i>Réduction de l'épaisseur des puits GaN pour l'émission UV-C</i>	122
2.4	<i>Démonstration d'électroluminescence UV avec puits GaN/AlGaN</i>	125
3	<b>Conclusion : Quelles perspectives des nanofils pour l'UV ? .....</b>	<b>127</b>

## Chapitre IV - Projet de recherche : intégration de structure 2D à mono-couches atomiques ..... 129

1	<b>Etat de l'art : émergence des monocouches de GaN.....</b>	<b>129</b>
1.1	<i>Intérêts des monocouches de GaN</i>	129
1.2	<i>Développement de monocouches GaN par MBE</i>	131
1.3	<i>Tentatives de croissance de monocouches GaN par MOVPE</i>	132
1.4	<i>Premiers démonstrateurs de LED et laser UV à monocouches de GaN</i>	133
1.5	<i>Intégration de monocouches de GaN dans des nanofils</i>	135
2	<b>Description du projet de recherche.....</b>	<b>135</b>
2.1	<i>Objectifs et enjeux du projet</i>	135
2.1.1	<i>Objectifs du projet</i>	135
2.1.2	<i>Méthodologies et collaborations</i>	136
2.1.3	<i>Originalité du projet</i>	137
2.2	<i>Développement des monocouches GaN par MOVPE</i>	137
2.2.1	<i>Démonstration et optimisation des croissances de monocouches de GaN</i>	137
2.2.2	<i>Etude des propriétés structurales et optiques</i>	139
3	<b>Réalisation de dispositifs à monocouches de GaN.....</b>	<b>140</b>
3.1.1	<i>Réalisation et caractérisation de structures laser à monocouches de GaN</i>	140
3.1.2	<i>Photodétecteurs et LED à monocouches</i>	141

4	Perspectives.....	142
	Conclusion .....	145
	Bibliographie .....	148

# Glossaire des abréviations

---

APT:	<i>Atom Probe Tomography</i>
CBED:	<i>Convergent-Beam Electron Diffraction</i>
CL	Cathodoluminescence
Cp <sub>2</sub> Mg:	Biscyclopentadienyl-Magnesium
CRI:	<i>Color Rendering Index</i>
DFT:	Density Functional Theory
EBIC:	<i>Electron-Beam Induced Current</i>
EBL:	<i>Electron Blocking Layer</i>
EDX:	<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>
EQE:	<i>External Quantum Efficiency</i>
EL:	Electroluminescence
ELOG:	<i>Epitaxial Lateral OverGrowth</i>
FIB:	<i>Focused Ion Beam</i>
HAADF:	<i>High-Angle Annular Dark Field</i>
(HR)TEM:	<i>(High resolution) Transmission Electron Microscopy</i>
ICP:	Inductively Coupled Plasma
IQE:	<i>Internal Quantum Efficiency</i>
GPA:	<i>Geometrical Phase Analysis</i>
LED, $\mu$ LED:	<i>Light emitting diode, micro-light emitting diode</i>
LiFi:	<i>Light-Fidelity</i>
MBE:	<i>Molecular Beam Epitaxy</i>
MEB:	Microscopie Electronique à Balayage
MQW(s):	<i>Multiple Quantum Well(s)</i>
MOVPE:	<i>Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy</i>
PDMS:	PolyDiMéthylSiloxane
PECVD	<i>Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>
PL	Photoluminescence
PMMA:	<i>Poly(Methyl-MethAcrylate)</i>
RIE:	<i>Reactive-Ion Etching</i>
RGB:	<i>Red-Green-Blue</i>
SAG:	<i>Selective Area Growth</i>
Scm:	<i>Standard cubic centimeter per minute</i>
SiH <sub>4</sub> :	Silane
S-XRF:	<i>Synchrotron - X-ray fluorescence</i>
TMAI:	Triméthyl-Aluminium
TMGa:	Triméthyl-Gallium
TEGa:	Triéthyl-Gallium
TMIIn:	Triméthyl-Indium
TOF-SIMS:	<i>Time Of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry</i>
VLS:	<i>Vapor-Liquid-Solid</i>
UV:	Ultra-violet
WPE:	<i>Wall-Plug Efficiency</i>

## Acronymes des laboratoires et des organismes

---

CEA :	Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives
CNRS :	Centre National de la Recherche Scientifique
CRHEA :	Centre de Recherche sur l'HétéroEpitaxie et ses Applications
C2N :	Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (Univ. Paris-Saclay)
ESRF :	European Synchrotron Radiation Facility
GPM :	Groupe de Physique des Matériaux (Univ. Rouen Normandie)
IRIG	Institut de Recherche Interdisciplinaire de Grenoble
LEMMA :	Laboratoire Étude des Matériaux par Microscopie Avancée
NPSC :	Nanophysique et Semiconducteurs
PHELIQS :	PHotonique ELectronique et Ingénierie Quantiques
UGA :	Université Grenoble Alpes





# Introduction

---

## **2006-2021, 15 ans d'études des nanofils « nitrures »**

Dans les années 90, les semiconducteurs nitrures se sont rapidement imposés face aux semiconducteurs II-VI pour la fabrication des 1<sup>ères</sup> LED bleues. Les nitrures ont surpris par leurs propriétés optiques exceptionnelles.\* Tous les verrous ont pu rapidement être levés un par un (épitaxie du GaN sur saphir, dopage p-GaN, contrôle des puits InGaN...) pour aboutir à la commercialisation de la 1<sup>ère</sup> LED bleue dès 1993. Le succès des nitrures est immédiat avec la fabrication de LED blanches (LED bleue couplée à des phosphores jaunes), LED vertes, LED UV, lasers bleus... A partir des années 2000, les LED nitrures sont devenues progressivement des objets de notre quotidien. L'importance de cette découverte a d'ailleurs été couronnée par l'attribution du prix Nobel de Physique en 2014 aux pionniers des nitrures (Akasaki, Amano et Nakamura). Aujourd'hui, les LED affichent des efficacités records (typiquement 150 lm/W) et se sont imposées dans nos habitations pour l'éclairage.

A partir de 1998, en parallèle à l'émergence des semiconducteurs nitrures, est apparu un engouement scientifique pour les nanofils semiconducteurs, impulsé par le succès des nanotubes de carbone. Cette géométrie 1D offre des nouvelles propriétés électroniques qui peuvent être mises en œuvre pour le développement de dispositifs électroniques ou photoniques. La simplicité de synthèse par catalyseurs de la plupart des nanofils semiconducteurs et les travaux précurseurs du groupe de Lieber (Harvard) dans les années 2000 ont fortement renforcé cette dynamique autour des nanofils. Au cours de la décennie 2000-2010, des résultats remarquables ont été établis à partir de nanofils semiconducteurs intégrant des hétérostructures axiales ou radiales avec la démonstration de transistors, lasers, LED, photodétecteurs et cellules solaires.

Dans ce contexte de développement des nitrures et des nanofils, il y a eu la volonté dès 2004 de démarrer une nouvelle activité de recherche autour des nanofils nitrures au laboratoire NPSC « Nanophysique et Semiconducteurs » à l'initiative de Joël Eymery. A l'époque, les recherches sur les nitrures étaient avant tout focalisées sur le développement de structures planaires complexes pour augmenter les performances des dispositifs, comme la réduction de la densité de dislocations, la croissance de LED sur substrat silicium, etc. Les recherches sur les nanofils étaient perçues comme marginales et sans beaucoup d'intérêt. Cette perception était d'autant plus accentuée que la croissance catalysée de nanofils GaN par MOVPE était difficile à maîtriser et donnait des fils de forme triangulaire. L'approche catalysée s'est révélée beaucoup moins efficace avec les semiconducteurs nitrures, en comparaison des autres semiconducteurs où des croissances sélectives avec des tailles contrôlées étaient

---

\* Compris bien plus tard, la forte localisation des porteurs dans les puits InGaN est à l'origine des rendements remarquables malgré la présence d'une forte densité de dislocations.

parfaitement maîtrisées. Néanmoins, sous l'impulsion des croissances MBE qui ne nécessitent pas de catalyseur et des travaux pionniers d'Hersee de 2006 qui a démontré la possibilité de croissance sélective par MOVPE de fils GaN sans catalyseur, l'étude des nanofils GaN est devenu un axe de recherche incontournable des nitrures, avec comme ambition de développer des LED à nanofils pour pallier aux limitations des dispositifs LED du marché. Pour lancer cette activité de recherche sur les nanofils nitrures, le laboratoire a fait l'acquisition d'un équipement industriel de croissance MOVPE nitrures. Recruté en 2006 en tant que maître de conférence, j'ai souhaité être associé au développement de cette nouvelle activité dès sa mise en place. L'arrivée d'un bâti MOVPE était une nouveauté au sein du laboratoire NPSC, car le laboratoire était, avant tout, connu pour son expertise en épitaxie MBE. Les 1<sup>ères</sup> croissances MOVPE ont débuté en septembre 2007 après plusieurs mois d'installation. L'enjeu était d'acquérir une expertise de la croissance MOVPE des nitrures et de lancer les 1<sup>ères</sup> études sur la croissance de nanofils GaN.

Ce manuscrit retrace le développement de cette thématique de recherche aux cours des 15 dernières années depuis ses débuts en 2006 jusqu'aux études les plus récentes. Ce document se présente comme une revue historique focalisée sur les études de nanofils réalisées par MOVPE, dans laquelle nos contributions scientifiques ont été intégrées et mises en perspective au regard des autres contributions de la littérature. Pour aider le lecteur à faire le distinguo entre les résultats de la littérature et ceux obtenus au laboratoire, j'ai écrit en rouge les numéros des références et des figures issues de nos études et des études de nos collaborateurs travaillant avec nos fils GaN. Par ailleurs, je souhaite préciser que le terme « nanofil », qui correspond de manière *stricto-sensu* à un fil ayant un diamètre de l'ordre du nanomètre, est parfois employé dans un sens plus large et peut désigner aussi des microfils ayant des diamètres de l'ordre du  $\mu\text{m}$ . Pour limiter cette confusion, je fais également usage du terme « fils » qui peut désigner aussi bien des nanofils que des microfils.

Cette revue est constituée de 3 chapitres qui détaillent successivement les méthodes de croissance des fils GaN par MOVPE, la croissance de puits InGaN pour l'émission visible et enfin la croissance de puits (Al)GaN pour l'émission UV :

- Chapitre I « Croissance des fils GaN par MOVPE » :
- Chapitre II « Croissance de puits quantiques InGaN cœur-coquille pour le visible »
- Chapitre III « Croissance de puits quantiques (Al)GaN cœur-coquille pour l'UV »

Ce manuscrit se termine par un 4<sup>e</sup> chapitre qui présente mon projet de recherche autour de l'intégration de systèmes 2D à monocouches, avec notamment l'objectif de réaliser des sources efficaces dans l'UV-C à partir de monocouches de GaN.

- Chapitre IV « intégration de systèmes 2D à monocouches atomiques »

A travers cette revue historique, nous allons montrer les enjeux, les difficultés, les avancées et les perspectives industrielles qui ont jalonné cet axe de recherche sur les nanofils nitrures par MOVPE.

Bonne Lecture !





# Chapitre I : Croissance de fils GaN par MOVPE

---

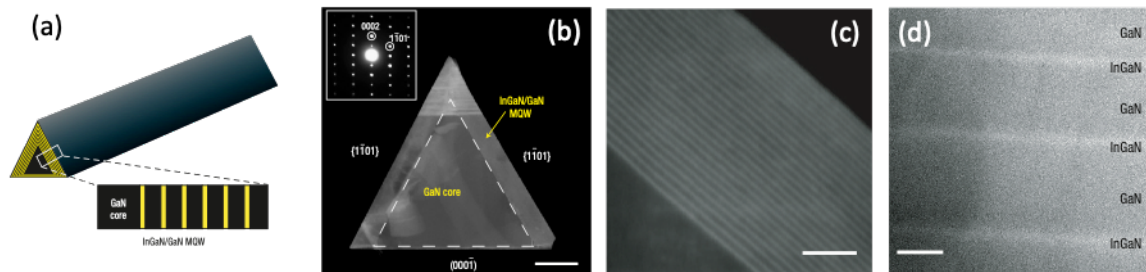
La première croissance de GaN sous forme de nanofils a été observée en 1998 de manière fortuite par le groupe de *Calleja* en explorant des conditions dites riches « azote » par MBE.<sup>1</sup> Néanmoins, il a fallu attendre quelques années avant que la communauté scientifique des nitrures comprenne l'intérêt des nanofils et qu'elle se consacre pleinement à l'étude de ce type de nanostructures. La MBE permettant d'obtenir spontanément des nanofils de GaN est donc une technique-clé pour l'étude des nanofils de nitrures. Néanmoins, le développement des nanofils pour des applications à grande échelle passe nécessairement par la croissance MOVPE, qui est l'outil de croissance par excellence des industriels. Cette technique permet de combiner une grande vitesse de croissance (1-5 $\mu$ m/hrs) et un contrôle précis de la composition, des épaisseurs et du dopage. Mais contrairement à la MBE, la croissance de nanofils par MOVPE s'est vite révélée être une véritable gageure, vue que la MOVPE est avant tout adaptée pour la réalisation de croissances planaires. Comment favoriser une croissance verticale 3D, alors que la croissance planaire 2D en terrasses est le mode spontané de croissance ? Les premiers résultats ont pu être obtenus en utilisant des nanoparticules de catalyseurs métalliques qui ont permis de réaliser les tout premiers dispositifs à nanofils uniques de nitrures par le groupe de Lieber.<sup>2-5</sup> Ces résultats pionniers ont contribué à lancer de nombreuses études sur les nanofils de nitrures: de la croissance jusqu'aux dispositifs. Pour se passer de catalyseur, il a fallu contraindre la nature pour favoriser une croissance verticale. Des études ont finalement réussi à identifier des conditions de croissance MOVPE très atypiques par rapport aux croissances standard de GaN afin d'obtenir des nanofils sans catalyseur. Ce chapitre présente une revue des différentes méthodes de la littérature, où notre groupe a fait une contribution majeure en proposant l'utilisation d'un fort flux de silane.

Après une introduction sur la croissance catalysée qui montre les limites de cette approche, nous ferons un état de l'art des croissances sans catalyseur. Pour mémoire, les directions cristallographiques [0001] et [000 $\bar{1}$ ] ne sont pas équivalentes à cause du caractère non centro-symétrique de la structure cristalline hexagonale du GaN. Cela induit la présence de deux types de polarité appelés respectivement polarité-Ga et polarité-N liés à une orientation du cristal respectivement selon la direction [0001] et [000-1]. Dans ce chapitre, nous avons pris le parti de faire le distinguo entre les méthodes qui favorisent la croissance de nanofils de polarité-Ga et ceux de polarité-N, car elles mettent en jeu des paramètres et des mécanismes de croissance différents. Au travers de ces différentes méthodes, nous aborderons aussi l'approche dite de « croissance sélective » (en anglais *Selective Area Growth* (SAG)) qui permet de localiser

et d'organiser les croissances des fils à travers un masque de  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{SiN}_x$  présentant des réseaux de trous obtenus par lithographie avec des tailles et des densités variables.

## 1 Croissances catalysées : une approche inadaptée

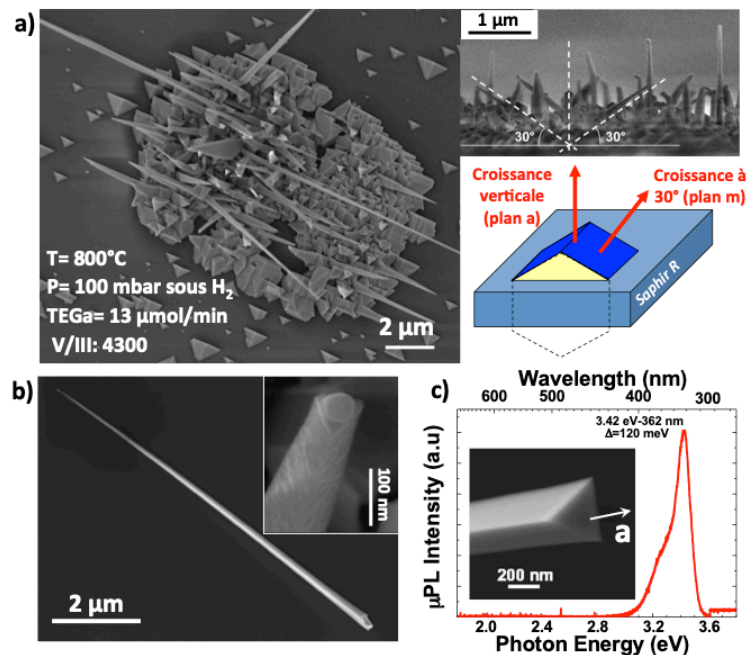
La synthèse des premiers nanofils semiconducteurs a été réalisée par voie catalytique,<sup>6</sup> c'est à dire obtenus à l'aide de nanoparticules métalliques suivant le processus VLS (Vapeur-Liquide-Solide) découvert en 1964 par Wagner & Ellis.<sup>7</sup> Ainsi, les premiers nanofils de GaN ont été fait par ablation laser avec des nanoparticules de fer comme catalyseur<sup>8</sup> avec un contrôle possible du dopage n et p.<sup>2,9</sup> Dans l'objectif de réaliser des dispositifs, la croissance catalysée a été étendue à la MOVPE avec des nanoparticules de Ni qui permet la croissance d'hétérostructures complexes en géométrie cœur-coquille. A partir de là, les premiers dispositifs à nanofils uniques ont été développés. Par exemple, l'hétérostructure radiale GaN/AlN/AlGaIn a permis de réaliser un transistor à haute mobilité,<sup>4</sup> et l'hétérostructure à puits quantiques InGaIn/GaN a servi à réaliser les premiers dispositifs photoniques nitrures à fils uniques tels la LED,<sup>3,10</sup> le laser pompé optiquement (structure laser montré à la Figure 1)<sup>11</sup> ou bien la cellule solaire<sup>12</sup> avec la possibilité de moduler la longueur d'onde d'émission/détection entre 380 et 600 nm en modifiant la composition en In dans les puits quantiques. Ces résultats prometteurs tous obtenus par le groupe de Lieber ont lancé à partir de 2005 une forte dynamique sur les études de nanofils nitrures.



*Figure 1 : Nanofils GaN triangulaires catalysés à puits quantiques InGaIn/GaN en cœur-coquille pour l'émission laser. (a) Schéma des nanofils avec les puits InGaIn en jaune. (b,c,d) Images STEM en coupe transversale de la facette  $\{1\bar{1}01\}$  montrant les 26 puits quantiques (échelle : 100, 20 et 2 nm).<sup>11</sup>*

A cette période, la croissance de nanofils de GaN par MOVPE s'est d'abord focalisée sur la voie catalysée en utilisant du nitrate de Ni recuit vers 900°C. Ce type de croissance a été étudié au laboratoire comme l'illustre la Figure 2. Nous avons obtenu des fils GaN de forme triangulaire, typique de l'approche catalysée, avec des diamètres de l'ordre de la centaine de nanomètres et des longueurs pouvant atteindre plusieurs dizaines de micromètres. La croissance des nanofils de GaN catalysés se réalise généralement suivant deux orientations cristallines privilégiés : l'axe- $a$  ( $11\bar{2}0$ ) et l'axe- $m$  ( $10\bar{1}0$ ). Comme l'illustre la Figure 2a, le substrat de saphir plan- $r$  ( $1\bar{1}02$ ) connue pour favoriser la croissance GaN axe- $a$  permet d'obtenir deux familles de nanofils : les fils verticaux correspondant aux fils axe- $a$  et des fils inclinés à 30°, correspondant aux fils axe- $m$ . Ces résultats sont parfaitement en accord avec ceux reportés dans la littérature,<sup>13-15</sup> sachant

que la direction cristalline des fils sur saphir plan-*c* est préférentiellement selon l'axe-*a* sans pour autant pouvoir contrôler l'inclinaison des fils par rapport au substrat, contrairement au saphir plan-*r*. Les propriétés optiques des fils catalysés sont très variables avec parfois la présence d'une forte bande jaune de défauts vers 550 nm,<sup>13</sup> ou une largeur d'émission du bord de bande de GaN vers 360 nm assez large de l'ordre 150-400 meV<sup>15</sup> (120 meV sur nos croissances comme le montre la Figure 2c). Une variabilité selon la direction des croissances, les résidus de catalyseurs ou encore des effets liés aux états de surface semblent être à l'origine de ces propriétés optiques dégradées.<sup>16</sup>



*Figure 2 : Croissances catalysées de nanofils triangulaires GaN sur saphir-r par MOVPE ayant une direction de croissance selon les axes-*a* et -*m* (catalyseur Ni).*

La voie catalysée pour la croissance de nanofils semiconducteurs du type III-V (GaAs, InAs, InP...) et IV (Si, Ge) par MOVPE s'est révélée particulièrement prometteuse avec la possibilité de contrôler le diamètre des fils à partir de la taille du catalyseur, de réaliser des croissances organisées en contrôlant le positionnement du catalyseur et de réaliser des hétérostructures axiales contrôlées. Par contre, cette approche s'est vite révélée être une impasse dans le cas des fils GaN avec des croissances erratiques sans contrôle de la taille, de la longueur et du positionnement des fils (impossibilité de croissances sélectives) avec la possibilité d'avoir plusieurs familles de fils aux directions de croissance différentes et aux propriétés optiques variables. Malgré d'importants efforts pour développer les croissances de nanofils GaN à partir de catalyseurs Ni/Au, la croissance reste difficile à maîtriser.<sup>17</sup> Egalement, la forme triangulaire des fils est problématique en croissance cœur-coquille, puisque deux des trois surfaces cristallines du triangle sont cristallographiquement différentes (un côté {0001} de polarité-N et deux autres côté {01̄01}) et conduit à des vitesses de croissances sensiblement différentes lors de la réalisation d'hétérostructures radiales, ce qui se traduit par des contraintes dans les fils jusqu'à provoquer une courbure des fils selon la composition et l'épaisseur du matériau en coquille.<sup>11</sup> Toutes ces raisons nous ont poussés à développer la croissance MOVPE de nanofils de GaN sans recours à un catalyseur.

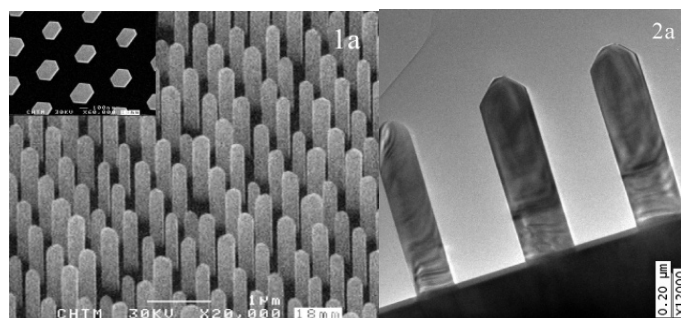


## 2 Croissances sans catalyseur de nanofils de polarité-Ga

Dans cette partie, nous présentons deux méthodes qui permettent la synthèse de nanofils de polarité-Ga : la croissance pulsée (injection alternée des précurseurs) et la croissance sous ultra-faibles flux de précurseurs. Il est nécessaire de démarrer la croissance sur une surface propice à une polarité-Ga, ce qui est relativement simple puisqu'il s'agit de la polarité standard obtenue sur saphir plan-c. Ainsi, pour ce type de croissance, la surface utilisée correspond à une couche épaisse (1-5  $\mu\text{m}$ ) de GaN plan-c de polarité-Ga épitaxiée sur un substrat de saphir (001), ou éventuellement de Si(111).

### 2.1 Méthode n°1 : La croissance pulsée

Dans les années 2000, des études ont montré que l'injection du précurseur de l'élément V ( $\text{NH}_3$ ) faite de manière pulsée pouvait contrôler la forme des nanostructures en favorisant la croissance latérale ou verticale.<sup>18,19</sup> En se basant sur ce principe, le groupe de Hersee a été le premier en 2006 à réaliser la croissance verticale de fils GaN suivant l'axe-c sans catalyseur en introduisant la croissance pulsée, comme le montre la [Figure 3](#).<sup>20</sup> Au-delà de l'absence de catalyseur, ce travail pionnier parvient aussi pour la première fois à réaliser la croissance sélective de nanofils de GaN, ouvrant la possibilité de contrôler le diamètre, la longueur et la densité des fils. Les fils GaN présentent une grande qualité cristalline sans dislocation, puisque celle-ci se courbent spontanément à la base des fils pour rejoindre un plan-m. Le principe des croissances pulsées repose sur le fait que les précurseurs des éléments III (TMGa, TMAI, TMIIn) et V ( $\text{NH}_3$ ) sont introduits dans le réacteur de manière alternée. Dans ce mode, la durée de chaque étape (étape d'injection des précurseurs et les temps d'arrêt) est un paramètre-critique et doit être optimisée pour obtenir une croissance verticale. Plusieurs autres groupes ont réussi à développer cette approche avec succès<sup>21-23</sup> et ont mené des études systématiques pour optimiser l'ensemble des paramètres et comprendre les mécanismes de croissance de cette approche si particulière.<sup>24,25</sup>

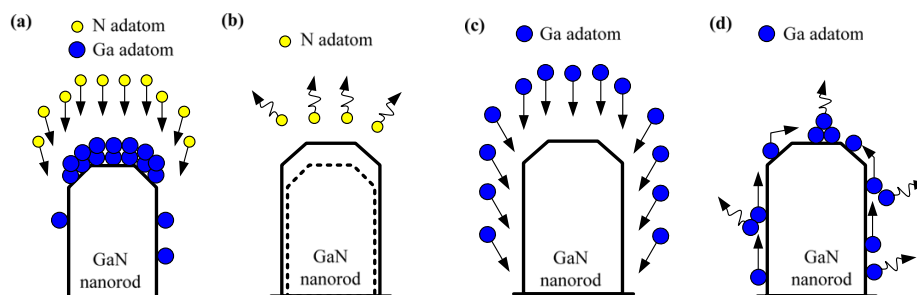


*Figure 3 : Première réalisation de nanofils de GaN sans catalyseur par MOVPE en croissance pulsée. (a,b) Images SEM et TEM de nanofils organisés.<sup>20</sup>*

Toutes les études utilisant l'approche pulsée ont été réalisées seulement en croissance sélective, c'est-à-dire que la croissance est localisée dans un réseau ordonné de trous fait dans un masque diélectrique ( $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Afin d'avoir une bonne maîtrise du démarrage de la croissance sur l'ensemble des ouvertures du masque, il est possible de

procéder à une première étape de remplissage qui permet la nucléation de germe de GaN dans les trous dans des conditions de croissance non-pulsée avec un ratio V/III standard de l'ordre de 1500. La durée de cette étape est cruciale, car si la hauteur du germe dépasse l'épaisseur du masque, alors la croissance latérale est privilégiée rendant impossible toute croissance de type fil.<sup>20</sup> Les conditions de croissance telles que la nature du gaz vecteur (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) peuvent avoir une forte influence sur la vitesse de croissance des facettes, et par conséquent sur la forme du germe.<sup>22</sup> Une fois les germes formés, il y a une seconde étape de croissance qui est faite cette fois de manière pulsée, où les précurseurs III et V sont injectés alternativement dans le réacteur de croissance. A condition d'être à haute température (> 950°C),<sup>23</sup> faible pression (100-200 mbar) et généralement sous gaz vecteur H<sub>2</sub>, une croissance de fils verticaux est obtenue, comme le montre la [Figure 3](#). La longueur des fils est simplement contrôlée par le nombre de cycle, sachant que les vitesses de croissance sont de l'ordre de 1-2 μm/h, correspondant à une croissance de 3-6 nm de GaN par cycles suivant les groupes.

Le point-clé de cette approche est l'optimisation des durées d'injection et d'arrêt pour les éléments III et V, qui vont dépendre du type de réacteur, des flux des précurseurs et de la température de croissance. La compréhension des mécanismes de croissance de l'approche pulsée se base sur les travaux de Bertness *et al.*, qui montrent que le coefficient de collage des adatoms de Ga est plus grand sur les facettes plan-*c* que sur celles en plan-*m*.<sup>26,27</sup> Par conséquent, les mécanismes d'absorption/désorption des adatoms de Ga sont significativement différents selon l'orientation des facettes suivant la direction *m* ou *c*.<sup>28</sup> En particulier, il est montré que le taux de désorption des adatoms de Ga sur les plans-*m* est bien supérieur à celui des plans-*c* quand la température est suffisamment élevée. A partir de ce principe, Lin *et al.* proposent un mécanisme simple de croissance décrit dans la [Figure 4](#).<sup>24</sup> Quand le précurseur de Ga est injecté (voir l'étape (c)), les adatoms de Ga recouvrent toutes les surfaces. Ensuite, ils vont désorber préférentiellement sur les plans-*m* ou diffuser vers le plan-*c* pendant le temps d'arrêt (voir l'étape (d)), ce qui va entraîner une accumulation d'adatoms sur la facette plan-*c* supérieure. Ensuite, l'exposition à un flux d'ammoniac va engendrer la formation de GaN préférentiellement sur la facette plan-*c* (voir l'étape (a)), favorisant une croissance verticale pour ensuite former le fil. Ensuite, il est important de faire une interruption suffisamment longue pour qu'il n'y ait plus d'ammoniac résiduel dans le réacteur (voir l'étape (b)) pour éviter la formation de GaN pendant l'étape suivante.



[Figure 4](#) : Mécanisme de formation des fils de GaN en mode pulsé.<sup>25</sup>

Un autre modèle de croissance a été développé par le groupe de C.C. Yang (Univ. Taiwan) sur ce principe, où la croissance a lieu préférentiellement sur la facette supérieure en considérant la formation d'une gouttelette de Ga liquide au sommet des fils pendant la phase d'injection du précurseur de Ga.<sup>29</sup>

Le groupe d'Amano (Univ. Nagoya) a publié une étude exhaustive sur ce type de croissance pulsée et a décrit de manière détaillée l'ensemble des mécanismes de croissance gouvernant la croissance des différentes facettes pendant chacune des étapes.<sup>23</sup> Pour cela, un ratio spécifique des croissances pulsées, appelé « *Pulsed Mode Growth Ratio* » (PMGR) est défini comme suit:

$$PMGR = \frac{\text{temps injection V} / \text{temps injection III}}{\text{temps arrêt V} / \text{temps arrêt III}}$$

La définition de ce paramètre permet d'optimiser des temps d'injection et d'arrêt des précurseurs III et V. Les auteurs montrent que la croissance de fils est possible quand le PMGR est proche de la valeur 2 (les valeurs inférieures à 1 donnent des croissances planaires, alors que celles supérieures à 4 favorisent la formation de pyramides).

Concernant les mécanismes de croissance, il faut distinguer les deux cycles suivants :

1. **Pendant le cycle de l'élément III** : la durée de l'injection et de l'arrêt du précurseur TMGa sont choisies pour contrôler la densité des adatoms de Ga sur les facettes latérales plans-*m* afin de favoriser la désorption des adatoms sur les plans-*m* pour limiter la croissance latérale suivant le mécanisme de Lin *et al.* décrit ci-dessus.
2. **Pendant le cycle de l'élément V (NH<sub>3</sub>)** : il y a une compétition de cinétique de croissance entre les plans-*r* inclinés semi-polaires {10 $\bar{1}$ 1} et les plans-*m* verticaux non-polaires {10 $\bar{1}$ 0} favorisant une forme soit de pyramide, soit de fils verticaux. Selon la théorie de Wulff, une facette cristalline tend à disparaître si celle-ci à une vitesse de croissance plus élevée par rapport à une autre. Ainsi, la formation de pyramides est liée à une faible vitesse de croissance des facettes semi-polaires plan-*r* attribuée à la passivation de ces surfaces par hydrogène (voir plus loin la description de ce mécanisme correspondant à la [Figure 11a](#)).<sup>30</sup> Ainsi, pour limiter la formation de pyramides, il faut réduire le flux d'hydrogène en utilisant le diazote (N<sub>2</sub>) comme gaz vecteur et en limitant significativement le flux de NH<sub>3</sub> qui apporte une source d'hydrogène lors de sa décomposition. Pour cela, il est préconisé de réduire au maximum la pression partielle résiduelle de NH<sub>3</sub> en faisant un temps d'arrêt suffisamment long après l'injection de NH<sub>3</sub> (équivalent à un PMGR <4).

Le groupe d'Amano a montré, par ailleurs, qu'il était possible de réaliser en croissance pulsée des fils de GaN organisés sur substrat de Si(111) en incluant une couche de nucléation en AlN.<sup>31</sup> Les propriétés optiques des réseaux de fils obtenus en croissance pulsée présentent généralement une bande jaune attribuée aux défauts profonds.<sup>20,23,24</sup> Une étude par cathodoluminescence réalisée le long d'un fil montre que la bande de

défauts se situe à la base des fils.<sup>22</sup> Ainsi, la réalisation de longs fils en augmentant le nombre de cycles ou/et la température de croissance permet de limiter la présence de cette bande de défauts.

## 2.2 Méthode n°2 : Croissance sous ultra-faibles flux de précurseurs

A partir de 2007, une autre approche de croissance de fils par MOVPE sans catalyseur est mentionnée dans un brevet déposé par le groupe de Samuelson (Univ. Lund).<sup>32</sup> Cette approche en flux continu est caractérisée par des flux de précurseurs et un ratio V/III extrêmement faibles, dans une gamme de valeur inférieure de deux ordres de grandeur par rapport à ceux utilisés pour la croissance standard planaire. A titre d'exemple, la croissance planaire de GaN est classiquement réalisée avec un flux de TMGa d'environ 135  $\mu\text{mol}/\text{min}$  (60 sccm) et de  $\text{NH}_3$  à 220  $\text{mmol}/\text{min}$  (5000 sccm), ce qui donne un ratio V/III de l'ordre 1650. Dans le brevet, il est indiqué un flux de TMGa réduit à seulement 0,12-1,2  $\mu\text{mol}/\text{min}$  et celui de  $\text{NH}_3$  à 9-134  $\mu\text{mol}/\text{min}$  (3,0-0,2 sccm), en choisissant un ratio V/III compris entre 1 et 50. Ces conditions de croissance très atypiques vont à l'encontre des conditions traditionnellement utilisées pour la croissance des semiconducteurs III-V, où l'élément V est saturé dans la phase gazeuse pour éviter la désorption des éléments V qui ont tendance à être beaucoup plus volatiles que les éléments III. La création en 2005 de la start-up GLÖ par le groupe suédois s'appuie en particulier sur ce brevet pour développer les LED à nanofils pour émettre de la lumière dans l'ensemble du spectre visible sans utiliser de phosphore. A l'époque, aucun papier n'a été publié par le groupe de Samuelson sur la croissance de nanofils GaN en ultra-faibles flux en raison de la création de la start-up GLÖ. La Figure 5 montre des images MEB/TEM de ces croissances en ultra-faibles flux publiées bien plus tard en 2019.<sup>33</sup> Cette approche permet une croissance sélective de nanofils GaN sans dislocation, comme le montre les différentes étapes de croissance du fil (Figure 5A,B). Il est préconisé de travailler avec des petites ouvertures (<200 nm), car la présence d'une dislocation peut perturber la croissance en formant des fils hexagonaux irréguliers (Figure 5C).

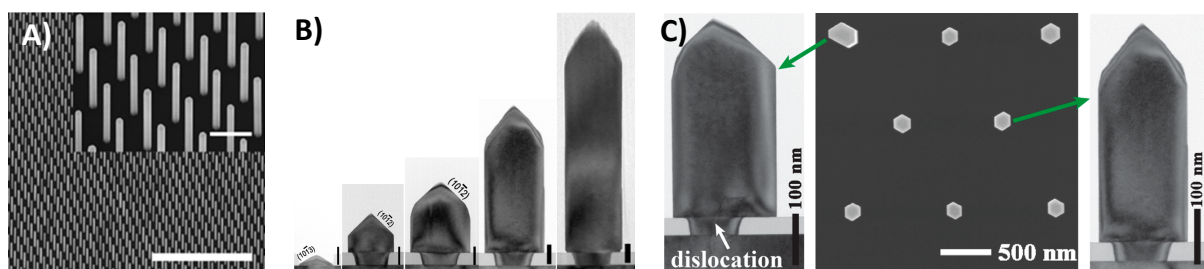
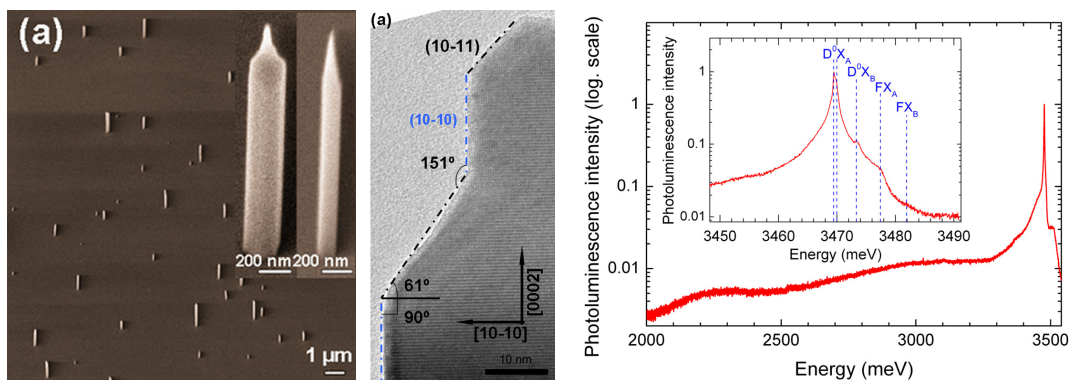


Figure 5 : Croissances de nanofils organisés de GaN sous ultra-faibles flux de précurseurs réalisées dans le groupe de Samuelson (Lund). (A) Image MEB (échelles : 10 et 1  $\mu\text{m}$ ). (B) Images TEM des étapes de croissance des fils (échelle : 50 nm). (C) Forme des fils selon la présence de dislocations.<sup>33</sup>

C'est seulement à partir de 2011 que notre groupe ainsi que celui d'Arakawa (Univ. Tokyo) ont commencé à étudier et publier sur cette approche. De notre côté, nous avons essayé de reproduire à partir des éléments du brevet ce type de conditions de croissance

après avoir pris soin de changer les débitmètres du TMGa et de NH<sub>3</sub> pour pouvoir atteindre d'aussi faibles flux de précurseurs III et V. Nous avons fait le choix de travailler sur des substrats de saphir-*c* en mode « croissance spontanée » sans passer par une croissance sélective. Avant la croissance, le substrat de saphir après recuit (1100°C sous H<sub>2</sub>, 20 min) ne fait pas l'objet d'une nitruration de la surface, afin de favoriser la croissance de germe GaN de polarité-Ga.<sup>34</sup> La croissance est réalisée avec des flux de 3,4 μmol/min de TMGa et de 89 μmol/min de NH<sub>3</sub> sous un flux de gaz porteur en N<sub>2</sub> (2000 sccm) pendant 30 min, correspondant à un ratio V/III de 26.<sup>35</sup> Le résultat de la croissance est donné à la **Figure 6** qui montre des fils verticaux en très faible densité (~10<sup>3</sup> par cm<sup>2</sup>) avec un diamètre d'environ 100-200 nm pour une vitesse de croissance de l'ordre de 4 μm/h. La forme des nanofils en crayon est caractéristique d'un cristal de GaN de polarité-Ga.<sup>36</sup> D'excellentes propriétés optiques sont mesurées avec un bord de bande du GaN intense dominé par la contribution (D<sup>0</sup>X<sub>A</sub>) lié aux recombinaisons des excitons donneurs à 3,470 eV avec une largeur à mi-hauteur de seulement 0,95 meV (**Figure 6**). Ces propriétés optiques sont similaires à celles des fils GaN MBE<sup>37,38</sup> et sont attribuées à l'excellente qualité cristalline de ces fils correspondant à du GaN non-contraint sans défaut cristallin, comme confirmé par les études HRTEM de la **Figure 6**.



**Figure 6** : Croissance de nanofils de GaN sous ultra-faibles flux de précurseur sur substrat de saphir-*c*. Morphologie, structure cristalline et propriétés optiques observées par MEB, HRTEM et en PL à 5K.<sup>35</sup>

Ce type de croissance sous ultra-faibles flux a aussi été étudié par le groupe d'Arakawa en croissance sélective sur un substrat GaN/saphir-*c*.<sup>39</sup> La croissance de nanofils parfaitement organisés d'un diamètre de seulement 50 nm est démontrée, comme l'atteste la **Figure 7**, après une optimisation soignée des conditions de croissance.<sup>37</sup> Par exemple, Choi *et al.* montre le lien entre le flux de NH<sub>3</sub> et le diamètre des trous sur la croissance sélective en faibles flux (voir la **Figure 7**).<sup>39</sup> L'étude systématique par Coulon *et al.* (CRHEA) montre l'importance du flux de NH<sub>3</sub>, de la température, du ratio H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> du gaz vecteur qui vont aussi dépendre des motifs du masque.<sup>40</sup> Les flux typiques utilisés sont de 5-8 μmol/min pour le TMGa et de 10-20 sccm pour le NH<sub>3</sub> (450 – 900 μmol/min), correspondant à un ratio V/III entre 50 et 180 à ajuster en fonction de la taille/densité du motif du masque. Par exemple, le CRHEA a optimisé les conditions de croissance à une température 1100°C avec un flux de NH<sub>3</sub> de 10-15 sccm à 100 mbar en utilisant un gaz porteur N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (1:1).<sup>41</sup>

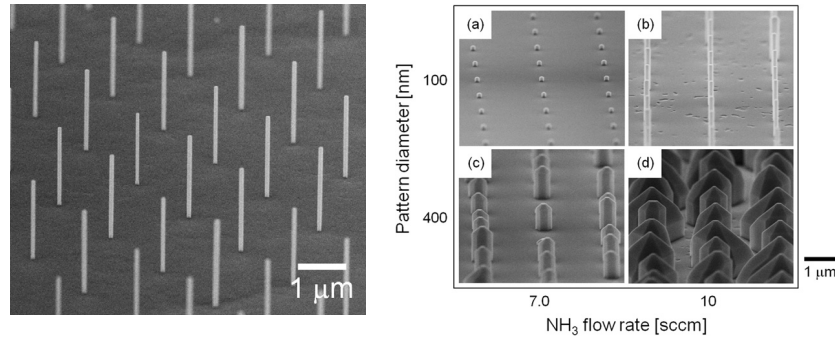


Figure 7 : Croissance organisée de nanofils de GaN sous ultra-faibles flux de précurseur sur substrat GaN/Saphir. Optimisation du flux de  $\text{NH}_3$  par rapport au diamètre des motifs du masque.<sup>39</sup>

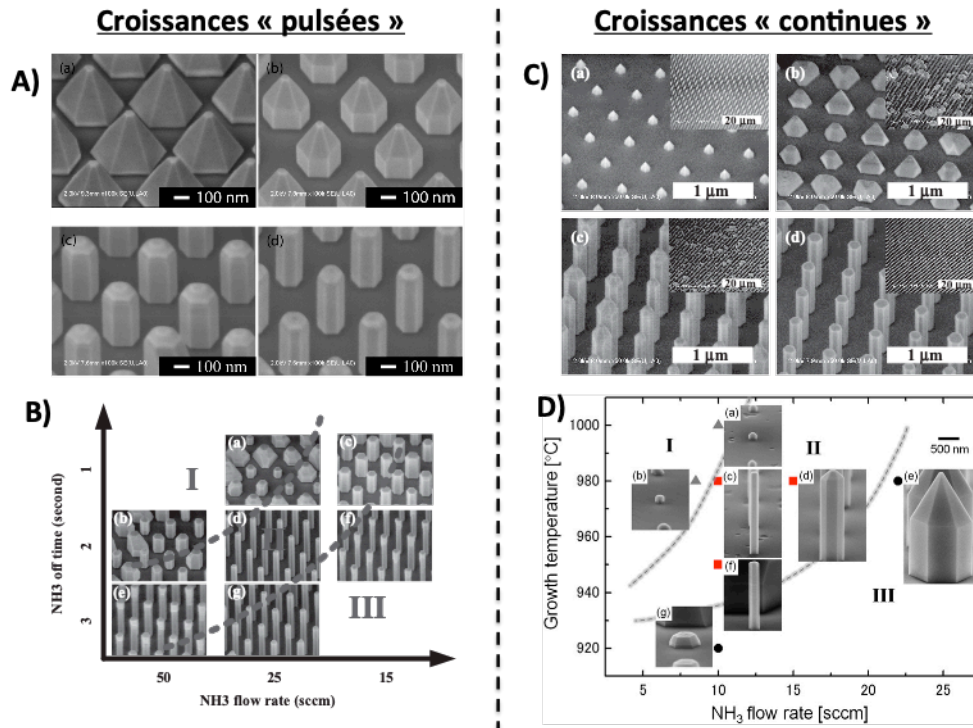
Contrairement aux nanofils auto-assemblés, les propriétés optiques des nanofils organisés par croissance sélective présentent une largeur à mi-hauteur du bord de bande du GaN de l'ordre de la centaine de meV. Les recombinaisons de surface sur ces fils de petit diamètre jouent certainement un rôle dans la dégradation des propriétés optiques, puisque la largeur à mi-hauteur peut être réduite à 25 meV si les surfaces des nanofils sont passivées à l'aide d'une fine couche d'AlN.<sup>39</sup> Par ailleurs, la génération de défauts par les bords des motifs du masque peut aussi contribuer à dégrader les propriétés optiques.

### 2.3 Discussion sur les croissances de nanofils de polarité-Ga

Nous pouvons faire des rapprochements entre les croissances pulsées et celles sous ultra-faibles flux, d'autant plus que les nanofils obtenus sont sensiblement identiques. Les vitesses de croissances restent assez limitées quelle que soit l'approche utilisée (pulsé ou faible flux) avec des valeurs allant de 0,9 à 15  $\mu\text{m}/\text{h}$  selon les conditions de croissances et le motif du masque. A ce stade, nous pouvons aussi dégager des tendances générales pour la croissance des nanofils par MOVPE.

Un des points les plus importants concerne la réduction du flux de l'élément V, le  $\text{NH}_3$ . La Figure 8 montre comment le flux de  $\text{NH}_3$  influence fortement la morphologie des nanostructures. Dans le cas des croissances pulsées, la Figure 8A montre un passage d'une forme pyramidale à filaire en augmentant le temps d'arrêt dans le cycle du  $\text{NH}_3$ .<sup>25</sup> L'augmentation de ce temps d'arrêt peut s'apparenter à une réduction du flux d'ammoniac initialement injecté. Cette tendance est confirmée par Lin *et al.* qui observent aussi cette transition pyramide/fil soit en diminuant directement le flux de  $\text{NH}_3$  (de 50 à 15 sccm), soit en augmentant le temps d'arrêt (voir la Figure 8B).<sup>23</sup> En résumé, la géométrie « fil » est obtenue en diminuant le flux de  $\text{NH}_3$  ou/et en augmentant le temps d'arrêt du  $\text{NH}_3$ , allant dans le sens d'une diminution de la pression partielle de  $\text{NH}_3$  dans le réacteur pour favoriser l'émergence de facettes verticales planaires et donc d'une croissance de fils. Dans le cas des croissances continues sous ultra-faibles flux, une réduction importante du flux de  $\text{NH}_3$  (de 150 à 5 sccm) permet de transiter également d'une forme de pyramide à une forme de fil et de limiter la croissance latérale afin d'obtenir des fils de plus petits diamètres (voir la Figure 8C).<sup>23</sup>

Ce phénomène est aussi observé par Choi *et al.*, où la réduction de flux d'ammoniac réduit significativement le diamètre des nanofils (voir la [Figure 8D](#)).<sup>39</sup> Pour résumer, quel que soit le mode de croissance, l'apparition de facette verticale plan-m est favorisée par une pression partielle de NH<sub>3</sub> très faible dans la chambre de dépôt. Sans une forte réduction de celle-ci, les croissances sélectives forment inéluctablement un réseau de pyramides ordonnées qui vont croître latéralement pour former des couches planaires, qui correspond à l'approche ELOG (*epitaxial lateral overgrowth*) développée dans les années 2000 pour limiter les défauts des couches épaisses de GaN.<sup>42</sup>



**Figure 8 :** Comparaison de l'effet du flux de NH<sub>3</sub> sur la croissance organisée de nanofils GaN entre les modes de croissances pulsés (A,B) et continus en faibles flux (C,D). A) Effet de la durée d'interruption dans le cycle du NH<sub>3</sub> sur la morphologie des fils (a) 0s, (b) 1s, (c) 2s, (d) 4s.<sup>25</sup> B) Evolution des nanofils en fonction du flux de NH<sub>3</sub> et de la durée d'interruption du NH<sub>3</sub>.<sup>23</sup> C) Effet du flux de NH<sub>3</sub> sur la morphologie des nanostructures (a) 150 sccm, (b) 25 sccm, (c) 10 sccm, (d) 5 sccm.<sup>23</sup> D) Effet du flux de NH<sub>3</sub> et de la température de croissance sur la morphologie des fils.<sup>39</sup>

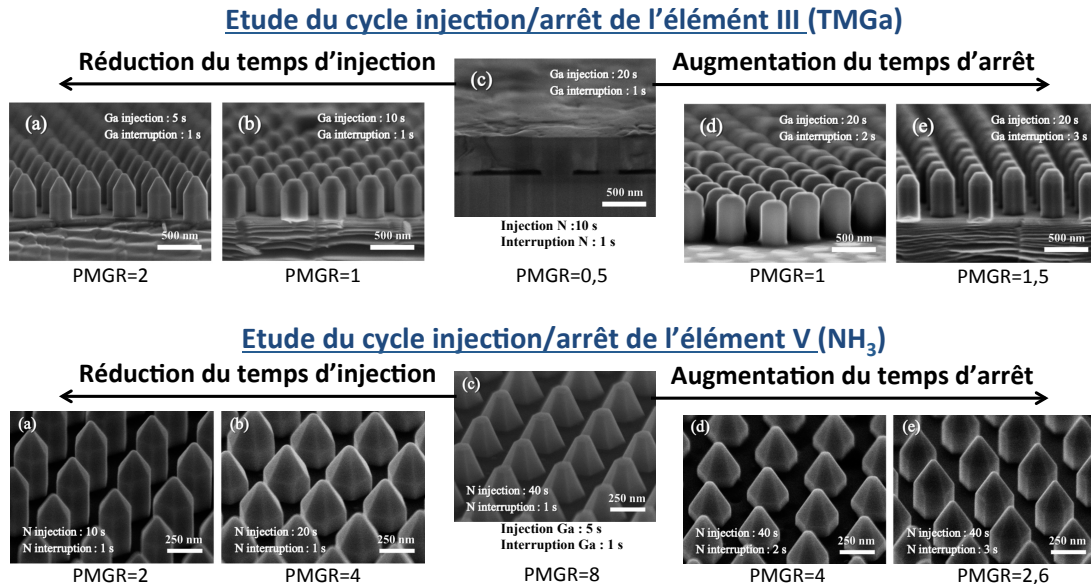
Un autre point important concerne la température de croissance qui doit être suffisamment élevée (>950°C) pour favoriser la diffusion des adatoms, et suffisamment basse (<1100°C) pour ne pas dégrader le matériau par désorption/gravure. La [Figure 8D](#) montre clairement l'effet de la température sur la croissance des nanofils avec un optimum vers 980°C. La présence de larges structures est souvent le signe d'une température trop faible, *a contrario* une croissance sélective inhomogène avec des fils de hauteur différente peut être due à une température trop élevée, que ce soit en croissances pulsées<sup>23</sup> ou en croissances continues.<sup>23,40</sup>

Le ratio V/III des flux molaires est aussi un paramètre déterminant pour favoriser la croissance verticale. Pour les croissances continues en faible flux, un ratio V/III plus faible de deux ordres de grandeur que les conditions standard de croissances planaires

est nécessaire avec une valeur typique de l'ordre de 50. Comme nous avons vu qu'il était important de réduire le flux de  $\text{NH}_3$ , l'obtention d'un si faible ratio V/III oblige à réduire aussi fortement le flux de TMGa. C'est donc une combinaison de faibles pressions partielles des éléments III et V qui va favoriser la croissance en géométrie « fil ». Dans le cas des croissances pulsées, le calcul du ratio V/III n'est pas aisé à cause de la présence des temps d'arrêt et varie en théorie entre 0 et l'infini à chaque cycle. Néanmoins, en supposant que les éléments III et V ne sont pas tout consommés instantanément, on peut définir un flux molaire équivalent effectif  $F_{eff}$  égale à

$$F_{eff} = F_{abs} \times \text{temps injection} / (\text{temps injection} + \text{temps arrêt})$$

où l'augmentation du temps d'arrêt correspond à une dilution du flux absolu  $F_{abs}$  correspondant au flux pour une unité de temps donnée (typiquement pour 1s). A titre d'exemple, une injection de TMGa de 1s à 40  $\mu\text{mol}/\text{min}$  suivi d'un arrêt de 3s revient à avoir un flux équivalent effectif de TMGa à 10  $\mu\text{mol}/\text{min}$  pendant 4s. Pour illustrer ce phénomène, nous avons construit la Figure 9 à partir d'une publication du groupe d'Amano (Univ. Nagoya).<sup>24</sup> La Figure 9 montre clairement que la formation des fils est obtenue quand le flux effectif de l'élément III diminue (par réduction du temps d'injection ou par augmentation du temps d'arrêt) et quand le flux effectif de l'élément V diminue (par réduction du temps d'injection ou par augmentation du temps d'arrêt). Cette tendance est similaire aux croissances continues où les flux III et V doivent être fortement réduits pour obtenir la formation des fils.



*Figure 9 : Evolution de la forme des nanostructures selon les paramètres des croissances pulsées : la forme de fils est obtenue en réduisant le flux effectif de TMGa et de  $\text{NH}_3$  (soit réduction du temps d'injection ou soit augmentation du temps d'arrêt).<sup>24</sup>*

Que ce soit en croissances pulsées ou en faibles flux, on observe la même tendance pour la formation des fils, à savoir qu'il est nécessaire de réduire fortement le flux de  $\text{NH}_3$ , et par la même, le flux de TMGa afin de travailler avec de faible ratio III/V. Par ailleurs, il est nécessaire de travailler avec un gaz vecteur pur ou riche en  $\text{N}_2$ . Ainsi, les mécanismes



de formation des facettes plan- $m$  verticales ont des origines similaires liées à la modification de la vitesse de croissance de la facette inclinée plan- $r$ . Dans le cas d'une polarité-Ga, la facette plan- $r$  est naturellement stable grâce à la passivation par l'hydrogène limitant sa vitesse de croissance (voir la [Figure 11a](#)). Par contre, les conditions de croissance en pulsé ou en ultra-faibles flux limite fortement la quantité d'hydrogène disponible (peu d'hydrogène issu de la décomposition de  $\text{NH}_3$  et des précurseurs III, absence de  $\text{H}_2$  dans le gaz porteur). Ce déficit d'hydrogène limite la passivation de la facette inclinée plan- $r$ , ce qui la rend moins stable et augmente sa vitesse de croissance. Par ailleurs, en présence des conditions riche-Ga, la surface plan- $r$  peut être recouverte d'une couche d'adatoms de Ga en lieu et place de la passivation hydrogène, ce qui contribue à augmenter encore sa vitesse de croissance.<sup>30,43,44</sup> Pour résumer les croissances en polarité-Ga, la combinaison d'une réduction de la passivation par l'hydrogène et d'une présence accrue d'adatoms de Ga sur le plan- $r$  favorise la formation des fils au détriment des pyramides par l'augmentation significative de la vitesse de croissance des facettes en plan- $r$ .

### 3 Croissances sans catalyseur de nanofils de polarité-N

Dans cette partie, nous présentons les grands principes de la croissance de fils de polarité-N pour lesquels notre équipe a largement contribué. D'abord, nous introduirons l'effet du ratio  $\text{H}_2/\text{N}_2$  du gaz vecteur sur la formation de fils. Ensuite, nous montrons que l'apport d'un flux de silane peut jouer un rôle singulier, puisque nous avons observé en 2010 qu'un fort flux de silane peut augmenter la vitesse de croissance verticale, jusqu'à deux ordres de grandeurs pour atteindre 100  $\mu\text{m}/\text{h}$ . En s'appuyant sur la littérature, les étapes et les paramètres-clés de ce type de croissance sont détaillés, ainsi que les propriétés structurales et optiques des fils obtenus.

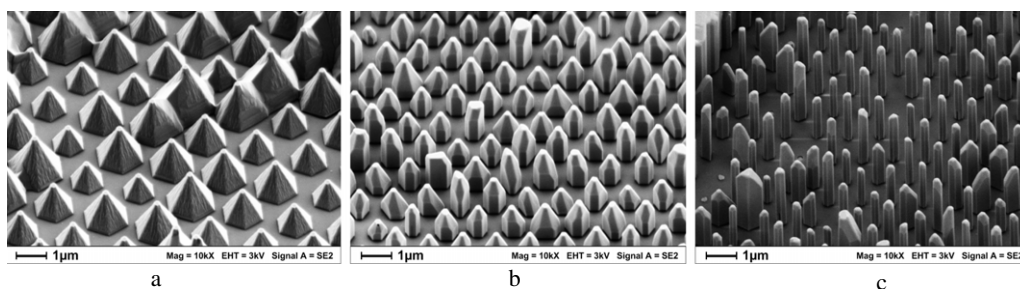
Ce type de croissance nécessite de bien contrôler la surface du substrat pour favoriser l'obtention d'une polarité-N. Ainsi, cette approche est généralement réalisée à partir d'un substrat saphir- $c$  qui a préalablement suivi une étape de nitruration de sa surface (recuit de 20 min sous  $\text{NH}_3$  à 1050°C) pour former une monocouche d'AlN favorisant l'émergence de germes de polarité-N.<sup>34</sup> Il est aussi possible d'utiliser directement un substrat de GaN de polarité-N. Dans ce cas, la croissance est faite directement sans nitruration de surface, puisque la polarité des fils sera imposée par celle du substrat. Contrairement aux croissances sur GaN où la croissance sélective fonctionne bien, nous verrons que la croissance sélective sur saphir est délicate et nous identifierons des pistes pour pouvoir la contrôler.

#### 3.1 Méthode n°3 : Présence d'hydrogène dans le gaz porteur

Le groupe de Waag (Univ. Braunschweig) a identifié un paramètre-clé qui favorise l'apparition des plans- $m$  et la formation de fils : le ratio  $\text{H}_2/\text{N}_2$  qui compose le gaz vecteur.<sup>45</sup>

### 3.1.1 L'effet de l'hydrogène dans la composition du gaz porteur

Comme le montre la [Figure 10](#), une croissance sélective sur saphir-*c* avec un masque de SiO<sub>2</sub> réalisée purement sous N<sub>2</sub> donne un régime de croissance de pyramides, alors qu'une dilution progressive du gaz vecteur par de l'hydrogène avec un ratio de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> égale à 1/2, puis à 2 amène à l'apparition de facettes plan-*m* et à une forte limitation de la croissance latérale.<sup>45</sup> Même si les auteurs restent imprécis sur leurs conditions de croissance (température de croissance, flux de précurseurs, flux de gaz vecteur, ratio V/III utilisés, pression et flux de silane non précisés), la valeur de ratio H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> est indicative, puisque celle-ci est dépendante des conditions et du motif du masque. Ce travail montre la nécessité de travailler avec un flux d'hydrogène qui a la vertu de faire apparaître les plans-*m* verticaux pour favoriser la formation de fils de GaN.

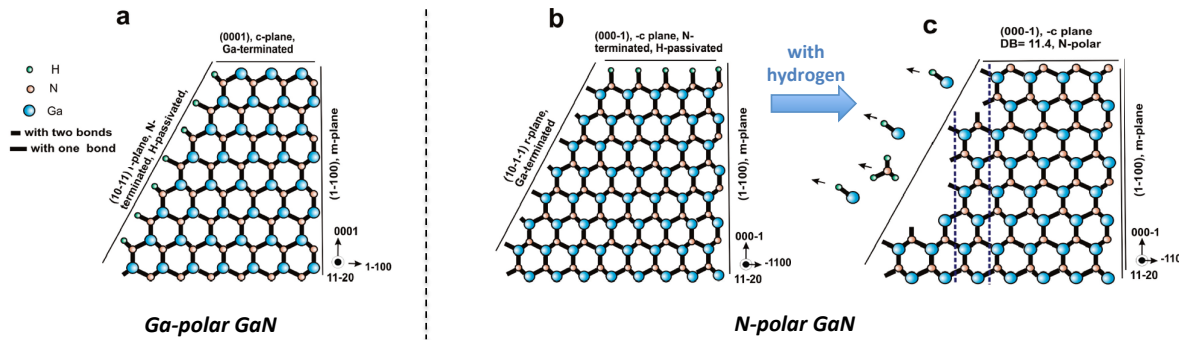


*Figure 10 : Effet de la nature du gaz porteur sur la forme des nanostructures de GaN de polarité-N : (a) formation de pyramide sous N<sub>2</sub>, (b) initiation de croissance de fils avec un ratio H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de 1/2 et (c) formation de fils avec un ratio H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de 2.<sup>45</sup>*

D'autres travaux du même groupe publiés après-coup indiquent que les croissances sont réalisées avec un ratio V/III d'environ 100 à des températures de l'ordre de 1070°C, une pression de 125 mbar et un dopage n du GaN assuré par un flux de silane de l'ordre de 15 nmol/min.<sup>46,30</sup> Une étape préliminaire de nucléation est aussi généralement réalisée à 1000°C avec ratio H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de 1:1.<sup>47-49</sup> Au final, on retrouve des conditions très similaires à celles évoquées pour la croissance de fils de polarité-Ga.

### 3.1.2 Mécanisme de formation des facettes plan-*m* en présence d'hydrogène

Pour expliquer l'effet de l'hydrogène, le groupe de Waag a proposé un mécanisme de passivation des surfaces selon la polarité du cristal de GaN, qui est détaillé dans la [Figure 11](#).<sup>30</sup> Comme précédemment évoqué pour les fils de polarité-Ga, les plans-*r* inclinés {10 $\bar{1}$ 1} sont passivés par des liaisons H liées à une surface terminée par des atomes N dans le cas d'un cristal GaN de polarité-Ga.<sup>43</sup> Lors de la croissance MOVPE, il y a plusieurs sources d'hydrogène (gaz porteur, décomposition de NH<sub>3</sub> et des précurseurs III) qui favorisent la passivation des plans-*r* avec des liaisons N-H, ce qui stabilise cette surface et limite la croissance de ce type de plan (voir [Figure 11a](#)). Par conséquent, la stabilisation du plan-*r* favorise la formation de nanostructures en forme de pyramide.



**Figure 11** : Effet de l'hydrogène sur le plan-r selon la polarité du GaN : (a) l'hydrogène va passiver le plan-r avec une polarité-Ga favorisant la formation de pyramide, (b,c) l'instabilité du plan-r avec une polarité-N en présence d'hydrogène favorise l'apparition des plans-m (lignes en pointillées) pour former des fils.<sup>30</sup>

Dans le cas d'un cristal GaN de polarité-N, les plans-r  $\{10\bar{1}\bar{1}\}$  sont terminés au contraire par des atomes de Ga (voir **Figure 11b**) avec une grande densité de liaisons pendantes (16,0 par  $\text{nm}^2$ ). L'hydrogène peut facilement réagir avec ce type de surface en formant des composés volatiles Ga-H et N-H et même  $\text{NH}_3$ , comme indiqués sur la **Figure 11c**. L'hydrogène peut graver les plans-r d'un cristal de GaN de polarité-N laissant apparaître des plans-m (lignes en pointillés) ayant une densité de liaisons pendantes notablement plus faible (12,1 par  $\text{nm}^2$ ), ce qui rend le plan-m plus stable vis-à-vis d'une gravure par l'hydrogène. La présence d'hydrogène favorise la formation de plans-m verticaux et contribue à la gravure latérale donnant *in fine* des nanostructures en forme de fil.

En résumé, l'hydrogène a pour effet de passiver les surfaces semi-polaires plans-r dans le cas de cristaux GaN de polarité-Ga. Au contraire, en polarité-N, l'hydrogène a tendance à rendre cette surface instable au bénéfice des plans-m.<sup>30</sup>

### 3.1.3 Propriétés optiques des fils produit sous flux $\text{H}_2$ de gaz porteur

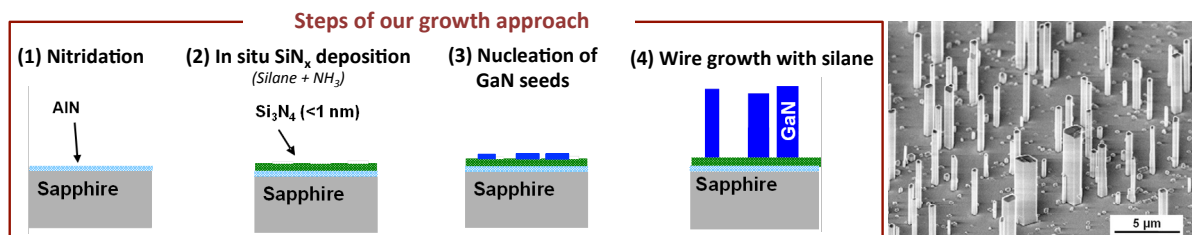
Les propriétés optiques de ces fils n'ont pas été publiées par le groupe de Waag. Néanmoins, au vu des spectres de PL réalisés sur ces fils recouverts de puits quantiques InGaN/GaN,<sup>45</sup> on peut déduire que le bord de bande de GaN est relativement large. Par ailleurs, une bande jaune significative vers 550 nm est visible. Si un dopage n intentionnel est réalisé sur ce type de fils, une largeur de bande de 82 meV est mesurée sans présence de bande jaune.<sup>49</sup>

## 3.2 Méthode n°4 : croissance sous fort flux de silane

Depuis les études sur les croissances planaires faites avant les années 2000, il est bien connu que le dopage Si (typiquement avec du silane) favorise la croissance verticale, alors que le dopage Mg (typiquement avec du  $\text{Cp}_2\text{Mg}$ ) favorise lui une croissance latérale.<sup>50</sup> En particulier, Haffouz *et al.* (CRHEA) ont montré qu'un très fort flux de silane de 200 nmol/min pouvait donner des nanostructures verticales de GaN très allongées.<sup>50</sup> A partir de 2007 lors du démarrage d'une nouvelle activité « croissances nitrures MOVPE » impulsée par Joël Eymery du laboratoire NPSC « Nanophysique et

Semiconducteurs », nous nous sommes basés sur cette idée pour développer une autre approche pour la croissance de fils GaN non-catalysés. Bien que nous ayons obtenu rapidement des fils par injection de silane, il nous a fallu plusieurs années de tâtonnements, d'optimisation, d'études systématiques pour mettre au point un procédé robuste pour réaliser des fils GaN auto-organisés sur saphir-c.<sup>51</sup>

La **Figure 12** détaille les principales étapes du procédé de croissance après que le substrat ait été recuit pendant 20 min sous  $H_2$  à  $1080^\circ C$  pour nettoyer la surface<sup>51</sup> : (1) nitruration du substrat saphir-c (30 s sous 2000 sccm de  $NH_3$ ) à  $1080^\circ C$  pour former une fine couche d'AlN et favoriser une croissance de polarité-N, (2) dépôt *in situ* d'une fine couche de  $SiN_x$  (injection simultanée de  $SiH_4$  à 45 sccm et de  $NH_3$  à 4000 sccm) qui joue le rôle d'un pseudo-masque à la surface du saphir pour limiter la formation de germes et éviter des croissances résiduelles entre les fils, (3) étape de nucléation de germe de GaN à  $1040^\circ C$  avec un ratio V/III égal à 16 (135  $\mu mol/min$  de TMGa pour 2,230 mmol/min de  $NH_3$ ) sous gaz porteur  $N_2$  (2000 sccm), (4) croissance des fils à la même température et avec le même ratio V/III avec l'ajout d'un fort flux de silane égal à 200 nmol/min sous  $N_2$  avec une petite contribution de  $H_2$  (40 sccm). La croissance ainsi obtenue est montrée sur l'image MEB de la **Figure 12**, où des fils de diamètre variant entre 0,5 et 2  $\mu m$  pour une longueur variable de 5-15  $\mu m$  (selon le temps de croissance) sont en épitaxie sur le substrat saphir-c pour une densité d'environ  $10^7$  fils/cm<sup>2</sup>.



**Figure 12** : Description des étapes du procédé de croissance des fils GaN sans catalyseur sur saphir-c et image MEB montrant le résultat de la croissance.<sup>51</sup>

Les points critiques de ce procédé ont été : d'une part l'optimisation du temps de dépôt (100 s) et du recuit de la fine couche de  $SiN_x$  pour contrôler son épaisseur estimée à 2 nm, afin qu'elle puisse jouer son rôle de masque avec un bon contrôle de la densité des germes, d'autre part la durée de l'étape de nucléation des germes qui a une forte influence sur le diamètre et la densité des fils (10 s permet d'obtenir les plus petits fils et la plus grande densité).<sup>51</sup>

Par ailleurs, nous avons mis clairement en évidence le rôle crucial de l'injection du fort flux de silane pour la croissance des fils. La **Figure 13** montre la même croissance réalisée sans et avec silane à 200 nmol/min où des nanostructures filaires sont présentes seulement en présence de silane durant la croissance. Le flux de silane utilisé ici est au moins 20 fois supérieur aux flux classiquement utilisés pour les dopages n typiques (10 nmol/min pour un dopage de  $10^{18}$  cm<sup>-2</sup>). Des études plus détaillées sur l'effet du silane sont présentées après et permettront de lever le voile sur les mécanismes de croissance sous-jacents à l'injection de silane.

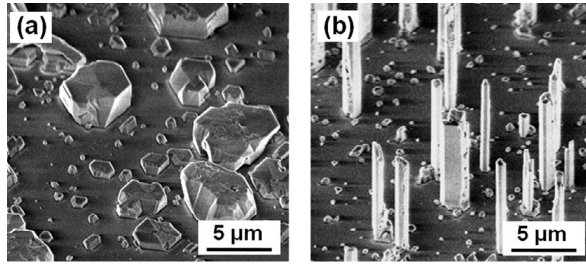


Figure 13 : Images MEB de croissances (a) sans silane et (b) avec silane à 200 nmol/min lors de l'étape de croissance des fils.<sup>51</sup>

Suite à nos travaux, d'autres groupes ont également mis en évidence l'effet drastique du flux de silane pour engendrer la croissance verticale.<sup>52-54</sup> Par exemple, le Max Planck Institut et le CRHEA ont montré l'effet spectaculaire du silane sur la croissance verticale sur des croissances similaires réalisées sur un substrat de saphir nitruré, comme le montre la Figure 14. Ces groupes confirment également qu'il est nécessaire d'utiliser des flux de silane supérieurs à 100 nmol/min.

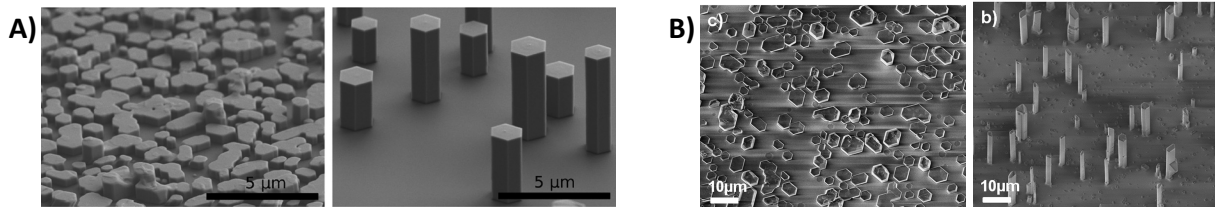


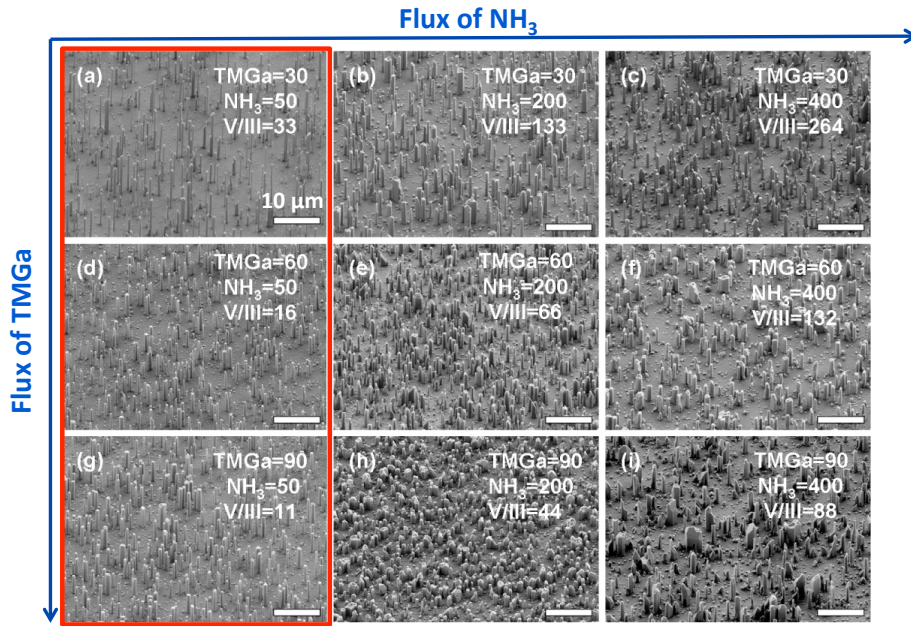
Figure 14 : Images MEB de croissances de GaN sur saphir nitruré sans et avec silane publiées par le Max Planck Institut (A)<sup>54</sup> et le CRHEA (B).<sup>53</sup>

### 3.2.1 Optimisation des paramètres de croissance

L'injection de silane ne suffit pas à obtenir la croissance de fils. Il a fallu entreprendre un long travail d'optimisation des paramètres à chacune des étapes pour constituer un procédé de croissance de fils qui soit fiable et reproductible. Nous présentons ci-dessous une partie de ce travail, où nous ciblons volontairement les paramètres-clés qui couplés à l'injection de silane favorisent la croissance des fils : le flux de précurseur et le ratio V/III, la température et la pression de croissance.

#### Les Flux de précurseur et le ratio V/III

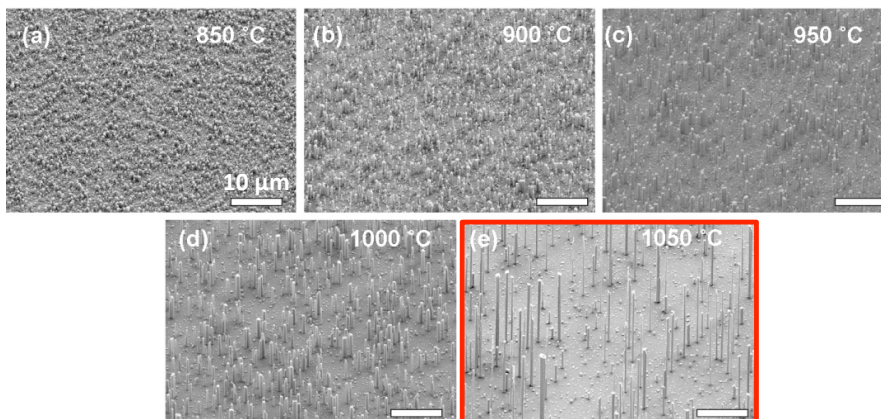
Comme nous l'avons vu précédemment, une réduction importante du flux de  $\text{NH}_3$  et du ratio V/III permet de favoriser la croissance verticale. Nous faisons les mêmes observations avec l'approche « flux de silane ». La Figure 15 montre une série d'images MEB de croissance de fils sous silane en variant le flux de TMGa et de  $\text{NH}_3$ . Les meilleures croissances de fils sont obtenues pour le plus faible flux d'ammoniac (50 sccm), correspondant à un ratio V/III bien inférieur à 50 (images encadrées en rouge). L'ensemble de ces expériences valide clairement le besoin de travailler avec un très faible flux de  $\text{NH}_3$  et par conséquent avec un ratio V/III extrêmement petit ( $<50$ ), ce qui est similaire aux conditions des fils de polarité-Ga.



**Figure 15 :** Images MEB d'une série d'échantillons de croissances de fils GaN réalisées sous différents flux de TMGa (30, 60, 90 sccm) et de  $\text{NH}_3$  (50, 200, 400 sccm). Les images encadrées en rouge indiquent les conditions favorables à la croissance de fils GaN : faible flux de  $\text{NH}_3$  et faible ratio V/III (échelle : 10  $\mu\text{m}$ ).

### La température de croissance

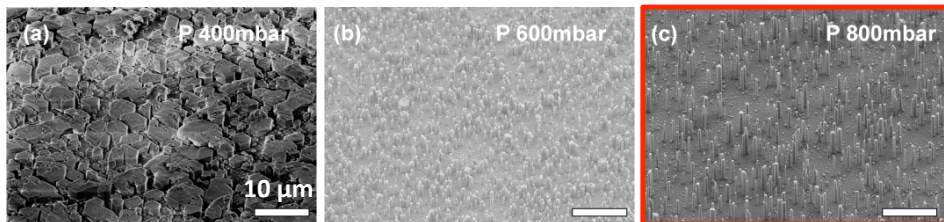
L'augmentation de la température de croissance a une grande influence sur la densité de nucléation, le diamètre et l'élongation des fils, comme le montre la **Figure 16**, ci-dessous. A basse température (850°C), la faible longueur de diffusion des adatoms favorise la nucléation de nombreux germes GaN de petites tailles sur la surface. Cette grande densité de germe s'accompagne d'une limitation de la croissance verticale. *A contrario*, l'augmentation de la température jusqu'à 1050°C a pour conséquence de limiter la densité de nucléation (de 1,2 à 0,01  $\times 10^8$  fils/cm<sup>2</sup>), d'augmenter leur diamètre (de 300 à 800 nm) et surtout de favoriser drastiquement la croissance verticale (de 1 à 12  $\mu\text{m}$ ). Une estimation du volume total déposé des nanostructures de GaN reste constante quelles que soient les températures de croissance. Ceci confirme que nous nous situons dans le régime du transport de masse où la quantité de matière déposée reste quasi-constante avec la température.



**Figure 16 :** Images MEB d'une série de croissance de fils de GaN réalisée sous différentes températures de croissance (850, 900, 950, 1000 et 1050°C). L'image entourée en rouge correspond à la croissance à 1050°C permettant d'obtenir de longs fils (échelle : 10  $\mu\text{m}$ ).

## La pression de croissance

La pression est aussi un paramètre-clé des procédés MOVPE. Une faible pression (100-400 mbar) est généralement choisie pour les croissances standard planaires. En effet, les pré-réactions en phase gazeuse peuvent être limitées en diminuant la pression, ce qui donne des taux de croissance plus rapide. Une étude de la pression a été réalisée sur la croissance des fils, comme le montre la **Figure 17**. A faible pression (400 mbar), nous observons une croissance rapide favorisant dans le même temps une croissance latérale, qui ne permet pas d'obtenir une croissance filaire. Par contre, la croissance latérale est très limitée à plus haute pression ( $\geq 600$  mbar) permettant la croissance des fils. Par ailleurs, plus la pression augmente, plus la densité de fils est faible liée à la réduction de la vitesse de croissance avec la pression. Cette augmentation de densité s'accompagne d'une réduction de la vitesse de croissance des fils. Ainsi, contrairement aux croissances planaires, une pression de 800 mbar sera préconisée pour la croissance de nos fils.



**Figure 17** : Images MEB d'une série de croissance de fils GaN réalisée à 400, 600 et 800 mbar. L'image encadrée en rouge à 800 mbar permet d'obtenir une croissance de fils (échelle : 10 µm).

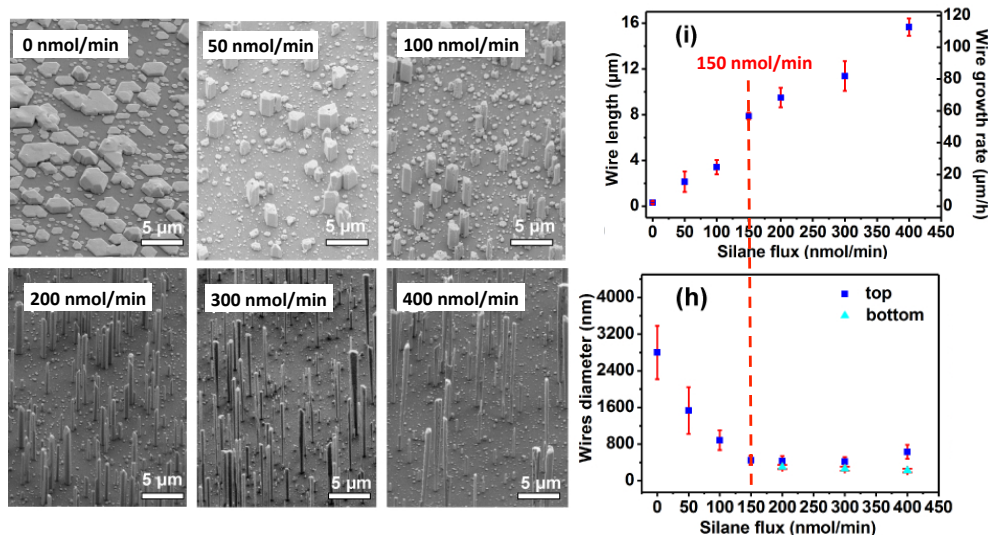
## Bilan des études systématiques des paramètres de croissance

Ce long travail d'optimisation des paramètres a mis en évidence que la croissance de nanofils sans catalyseur par MOVPE nécessite de combiner une série de paramètres bien choisis, en plus de l'ajout du fort flux de silane : faible flux de  $\text{NH}_3$ , faible ration V/III, hautes températures, haute pression. Ces conditions ont été d'autant plus difficiles à déterminer qu'elles sont à certain égard « surprenantes » en comparaison des conditions classiquement utilisées pour les croissances planaires du GaN. Une fois que ces conditions ont été bien établies, un travail systématique sur l'effet du silane a pu être entrepris pour comprendre le mécanisme de formation des fils sous « silane ».

### 3.2.2 Effet du flux de silane sur la croissance des fils

Nous avons démontré la nécessité d'injecter un flux de silane pour obtenir une croissance verticale formant des fils de GaN (**Figure 13**). Néanmoins, le rôle exact joué par le silane a besoin d'être clarifié pour expliquer les mécanismes gouvernant la croissance des fils. Afin de quantifier l'effet du silane sur la croissance des fils, nous avons réalisé une série de croissance avec différents flux de silane pendant l'étape de croissance des fils. La **Figure 18** montre les images MEB des croissances réalisées avec un flux de silane variant de 0 à 400 nmol/min. Les variations de la hauteur et du diamètre moyen des fils en fonction du flux de silane mesurés à partir des images MEB sont également données. On observe un effet déterminant du flux de silane avec une annihilation de la croissance latérale couplé à une très forte augmentation de la croissance verticale. L'absence de silane donne des nanostructures hexagonales planes,

alors que la présence de silane forme des fils, qui peuvent être très allongés si le flux de silane est suffisamment élevé. De ces expériences, on peut identifier une valeur seuil critique du flux de silane pour parvenir à faire croître des fils (ratio longueur/diamètre > 10) égal à 150 nmol/min dans nos conditions de croissance. L'augmentation du flux de silane de 0 à 400 nmol/min réduit considérablement le diamètre passant de 2,8 à 0,4  $\mu\text{m}$  et augmente d'un facteur 16 la vitesse de croissance verticale qui peut dépasser 100  $\mu\text{m}/\text{h}$  pour un flux de silane égale à 400 nmol/min.

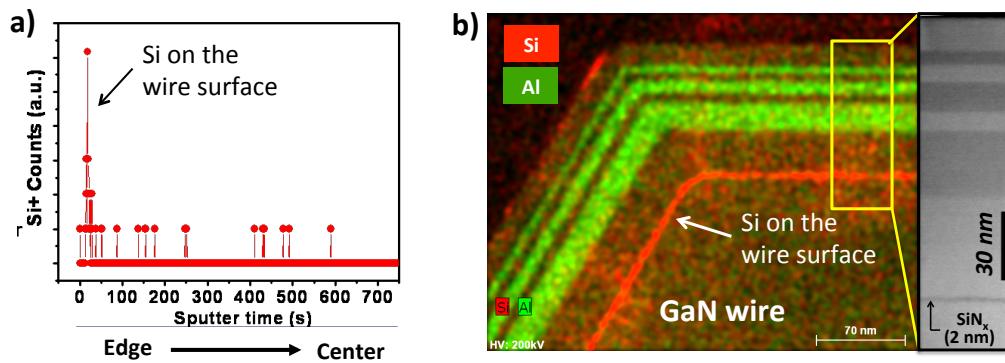


**Figure 18** : Effet du flux du silane pour la croissance de fils. Série d'images MEB pour des croissances sous un flux de silane croissant (0, 50, 100, 200, 300 et 400 nmol/min). L'évolution de la longueur, de la vitesse de croissance et du diamètre des fils en fonction du flux du silane (graphiques (i) et (h)).

Pour comprendre l'effet du silane, des analyses structurales ont été menées sur des fils uniques obtenus sous 200 nmol/min de silane. Dans un premier temps, le profil de composition en Si à l'intérieur des fils a été déterminé en utilisant l'analyse ToF-SIMS. Cette analyse réalisée par Jean-Paul Barnes (CEA/LETI) est une mesure SIMS rare menée sur des fils uniques qui utilise un faisceau d'ions  $\text{Bi}^+$  pour l'analyse des éléments présents en surface et un faisceau d'ion oxygène qui permet l'abrasion de la surface, ce qui permet d'obtenir le profil en profondeur des éléments présents dans le fil. La **Figure 19a** montre le profil du Si mesuré de la surface jusqu'au centre d'un fil unique. Nous observons une accumulation de Si en surface alors que le signal est quasiment nul dans le volume du fil. Cette mesure reste essentiellement qualitative, mais montre à l'évidence la présence d'une zone riche en Si uniquement en surface. Dans un second temps, une coupe transversale d'un fil réalisée par FIB permet de visualiser la structure interne. Afin de mieux voir les éléments présents en surface, une croissance radiale de 3 hétérostructures AlGaIn/GaN est réalisée avec une épaisseur d'AlGaIn variable. Une cartographie des éléments chimiques Si et Al est obtenue par EDX visible sur la **Figure 19b**. En plus de bien distinguer la structure cœur-coquille AlGaIn/GaN, nous remarquons la présence d'une zone riche en Si tout autour du fil de GaN, identifiable par la couleur rouge. Ceci constitue une preuve supplémentaire d'une concentration riche en Si à la surface des facettes verticales en plan-*m* des fils GaN. Sur l'encart de la **Figure 19b** montrant une image TEM de l'hétérostructure cœur-coquille, nous visualisons



clairement la présence de cette couche riche en Si qui est présumée être une couche de passivation de  $\text{SiN}_x$  dont l'épaisseur est estimée entre 1,5 et 2 nm. D'autres équipes ont également observée cette couche de  $\text{SiN}_x$  par TEM en couplant les observations à des mesures EDX, confirmant sans ambiguïté la présence de cette couche de surface riche en Si.<sup>55,56</sup>



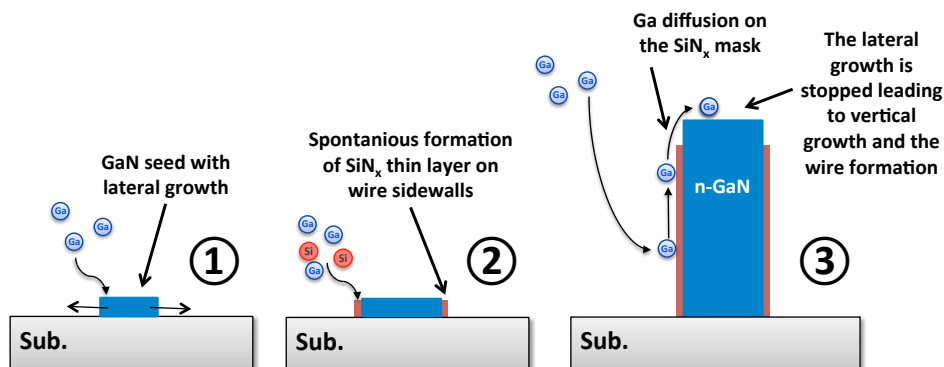
**Figure 19** : Détection du Si sur la surface extérieure des fils GaN avec flux de silane : (a) mesure ToF-SIMS sur fil unique avec la détection d'un pic de Si en surface. (b) mesures EDX d'une coupe transversale d'un fil avec une structure cœur-coquille GaN/AlGaN montrant la présence de Si localisé en surface du fil de GaN. (Encart b : image TEM de l'hétérostructure cœur-coquille avec la couche de  $\text{SiN}_x$  de 2 nm d'épaisseur).

Au-delà de l'utilisation classique du silane comme dopant n du GaN, le silane est aussi utilisé en MOVPE pour le dépôt *in situ* de fines couches de  $\text{SiN}_x$  en le combinant à l'ammoniac, afin de réduire la densité des dislocations lors de la croissance de couches planaires de GaN.<sup>57</sup> Le flux typique de silane utilisé pour le dépôt *in situ* de  $\text{SiN}_x$  est d'environ 200 nmol/min,<sup>58</sup> qui est exactement l'ordre de grandeur de celui utilisé dans les croissances des fils. Par ailleurs, nous l'utilisons nous-même dans notre procédé de croissance des fils pour déposer la fine couche de  $\text{SiN}_x$  sur la surface du saphir en tant que masque pour limiter les recroissances entre les fils avec un flux de 200 nmol/min. Ainsi, ces éléments indiquent que l'accumulation de Si en surface détectée par les analyses SIMS et EDX correspond à la formation d'une fine couche de  $\text{SiN}_x$  à la surface des fils due à la présence simultanée de Silane et de  $\text{NH}_3$  dans la phase gazeuse lors de la croissance des fils. Cette hypothèse est confirmée par les mesures électriques sur ces fils pour la réalisation de LED à fils uniques en collaboration avec Maria Tchernychava (C2N). La première mesure I-V montre invariablement de très faibles courants, puis vers 6V une augmentation soudaine se produit. Après cela, les mesures I-V sont stables et reproductibles avec un comportement ohmique. Le saut en courant est attribué au claquage de la fine couche de  $\text{SiN}_x$ , ce qui prouve assurément que la coquille riche en Si correspond à un diélectrique, et non à du GaN richement dopé qui formerait lui une couche parfaitement conductrice.<sup>59</sup> Nous pouvons donc conclure que le silane dans nos conditions de croissance forme une couche de  $\text{SiN}_x$  sur les plans-*m* verticaux des fils.

### 3.2.3 Mécanisme de croissance des fils en présence d'un fort flux de silane

Suite à la découverte de la formation *in situ* de la couche  $\text{SiN}_x$  sur les parois des fils, nous proposons un mécanisme de croissance sous flux de silane pour expliquer la formation des fils. Ce mécanisme se décompose en 3 étapes qui sont schématisées sur la **Figure 20** :

- 1) **Nucléation des germes GaN** : des germes hexagonaux plats se forment sur les défauts et les ouvertures de la couche non-continue de  $\text{SiN}_x$  qui a été préalablement déposée sur le substrat de saphir. L'étape préalable de nitruration du saphir va engendrer des germes de polarité-N. Pendant cette étape, la croissance latérale est prépondérante.
- 2) **Formation d'une couche  $\text{SiN}_x$  de passivation sur les surfaces latérales** : après la phase de nucléation, un fort flux de silane est injecté en présence de  $\text{NH}_3$  et  $\text{TMGa}$ . Les germes continuent à croître latéralement. La diffusion des adatoms de Si de la surface du substrat sur les parois verticales entraîne une accumulation de Si sur celles-ci et nous faisons l'hypothèse que la formation de la couche de  $\text{SiN}_x$  se réalise préférentiellement sur les plans- $m$  par rapport au plan- $\bar{c}$ . Une fois que la couche de  $\text{SiN}_x$  s'est spontanément formée sur les facettes verticales, la croissance latérale est stoppée, déterminant ainsi le diamètre des fils. La grande distribution de diamètre de fils à fils s'explique par des germes initiaux de tailles différentes qui vont croître latéralement à des vitesses différentes jusqu'à que cela s'arrête avec la formation du  $\text{SiN}_x$ . Plus le flux de silane augmente, plus la formation du  $\text{SiN}_x$  est rapide et a pour conséquence de diminuer le diamètre des fils comme observé sur la [Figure 18](#). Néanmoins au-delà de 150 nmol/min, il n'est plus possible de réduire le diamètre car il y a un temps de latence incompressible nécessaire pour former le  $\text{SiN}_x$  qui rend impossible la fabrication de fils de très petit diamètre (typiquement inférieur à 200 nm).
- 3) **Croissance verticale des fils à diamètre fixé** : dans cette phase, la croissance latérale est inhibée à cause du faible coefficient de collage des adatoms de Ga sur le  $\text{SiN}_x$  qui est classiquement utilisé pour la croissance sélective. Le  $\text{SiN}_x$  joue alors le rôle de couche de passivation sur les plans- $m$  verticaux. Les adatoms vont alors diffuser à la surface du  $\text{SiN}_x$  jusqu'à atteindre la surface supérieure plan- $\bar{c}$  (qui n'est pas passivée) pour contribuer à la croissance verticale. Par la suite, pendant la croissance du fil, la couche de  $\text{SiN}_x$  va se former spontanément au fur et à mesure sur les parois latérales du fil, maintenant le diamètre du fil constant.



*Figure 20* : Schématisation du procédé de croissance des fils sans catalyseur sous un fort flux de silane en 3 étapes successives : (1) nucléation des germes GaN, (2) formation du  $\text{SiN}_x$  sur les parois verticales des fils et (3) croissance verticale grâce à la passivation spontanée des facettes verticales des fils.

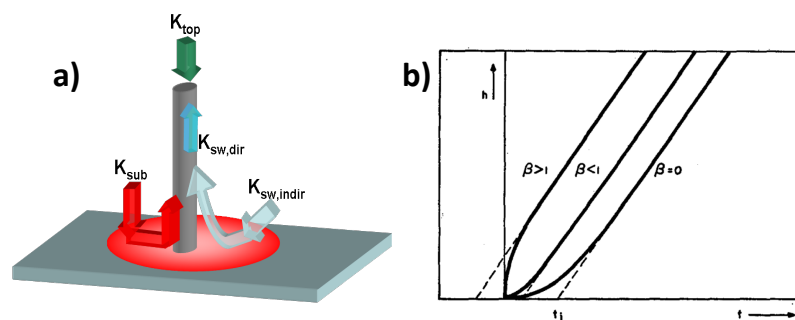
La compréhension de ce mécanisme de croissance a donné lieu au dépôt d'un brevet en 2011 pour la synthèse de fils par passivation des surfaces latérales.<sup>60</sup> Nous avons observé qu'il était nécessaire de réduire le flux du gaz porteur pour obtenir la croissance de fils (flux de  $N_2 < 2000$  sccm). En d'autres termes, la croissance verticale est obtenue seulement si le temps de résidence du silane est suffisamment long. Ce phénomène est lié à la cinétique de formation de la couche de passivation sur les facettes verticales liée au flux et au temps de résidence du silane.

D'autres études publiées plus tard sont venues confirmer ces résultats et ont apporté des compléments. En 2014, Tessarek *et al.* ont aussi observé par des mesures EDX fines la couche de  $SiN_x$  à la surface des fils. Ce travail a permis aussi de révéler cette couche après gravure des fils de GaN par RIE. Cette couche de  $SiN_x$  forme après gravure un tube très fin de section hexagonale faisant alors la preuve que la couche de  $SiN_x$  est présente seulement sur les parois verticales plans-*m* et pas sur la surface supérieure plan-*c*.<sup>61</sup> Ce point valide ainsi le modèle présenté ci-dessus, où la formation du  $SiN_x$  se produit seulement sur les parois latérales des fils. Pour expliquer ce phénomène, Tessarek *et al.* avance plutôt l'hypothèse d'une auto-catalyse par une gouttelette de Ga situé au sommets des fils qui empêcherait la formation de  $SiN_x$  sur la surface supérieure.<sup>61,62</sup> Cette hypothèse s'appuie sur le fait que des gouttelettes de Ga sont visibles sur les fils quand le flux de  $NH_3$  est stoppé durant la phase de refroidissement. Cette hypothèse est intéressante car elle permettrait d'expliquer simplement pourquoi seuls les plans-*m* verticaux sont bien passivés par le  $SiN_x$ , alors que le plan-*c* au sommet du fil n'est pas affecté. En 2015, le groupe de Waag a aussi détecté la couche de  $SiN_x$  sur les parois latérales avec une épaisseur estimée à 2 nm à l'aide de mesures EDX complétées par des analyses Auger. Il montre que la détection du Si en Auger n'est pas aussi prononcée dans la partie supérieure qu'en bas des fils pour des forts flux de silane, laissant supposer une couche de  $SiN_x$  plus épaisse ou plus riche en Si à la base des fils. La passivation par le  $SiN_x$  serait ainsi moins efficace vers le haut des fils avec une incorporation du Ga sur les parois latérales expliquant l'augmentation progressive du diamètre au cours de la croissance. En d'autres mots, si la vitesse de croissance des fils est trop rapide, la passivation des surfaces latérales n'a pas le temps de s'établir pour être suffisamment efficace et contribue à élargir le diamètre des fils.<sup>63</sup> Cela correspond parfaitement à ce que nous observons expérimentalement avec nos fils où le sommet est légèrement plus large que la base. Cet effet est particulièrement visible pour les fils GaN de grande longueur pouvant atteindre plus de 400  $\mu m$  de long.

Le même phénomène de passivation des plans-*m* par  $SiN_x$  sous flux de silane a été observé pour la croissance de fils InN de polarité-N réalisée à basse température afin de préserver l'In (450-550°C).<sup>64</sup> Cela ouvre en théorie la voie à la croissance de fils InGaN sous silane. Si on regarde les énergies de liaisons, la liaison Si-N (4.2 eV) a une plus grande énergie que les liaisons In-N (1.93 eV), Ga-N (2.2 eV) et Al-N (2,88 eV). Ainsi, la couche de passivation serait en théorie plus stable que l'ensemble des alliages III-N, ce qui rendrait possible l'approche silane pour la synthèse de fils nitrures quel que soit l'alliage. Mais, à ce jour, aucune autre démonstration que celles de GaN et InN n'a été faite.

### 3.2.4 Cinétique de croissance des fils sous silane

Nous allons décrire ici un modèle basé sur le mécanisme de croissance que nous venons d'identifier. L'incorporation des adatoms pour former les fils se réalise par trois processus différents : (1) le flux incident direct sur la facette supérieure du fil  $K_{top}$ , (2) la diffusion sur les parois latérales du fil  $K_{sw}$  (sw pour « sidewall ») et (3) la diffusion depuis le substrat  $K_{sub}$ . Chacun de ces trois flux va contribuer à la vitesse de croissance du fil défini comme  $v = dl/dt$  avec  $l$  la longueur du fil et  $t$  le temps. A noter que la contribution des parois  $K_{sw}$  peut se diviser en deux types de flux : (1) le flux incident direct  $K_{sw,dir}$  et (2) le flux indirect qui provient d'une première désorption sur le substrat ( $K_{sw,indir}$ ). La [Figure 21a](#) schématise les différents processus de diffusion des adatoms mentionnés ci-dessus qui doivent être pris en compte dans la modélisation de la croissance.



*Figure 21 : Cinétique de croissance des fils sous fort flux de silane. (a) Schéma représentant les différents flux d'adatoms qui contribuent à la croissance des fils. (b) Variation de la longueur d'un fil en fonction du temps selon le modèle de Ruth et Hirth.<sup>65</sup>*

L'évolution de la longueur des fils en fonction du temps a été étudié de manière théorique dans un article de Ruth et Hirth publié en 1964.<sup>65</sup> Ce modèle prend en compte les trois types de flux ( $K_{top}$ ,  $K_{sw}$ ,  $K_{sub}$ ) pour décrire l'évolution de la croissance des fils en considérant que le fil garde un diamètre constant. En considérant le sommet du fil comme référence, le modèle s'appuie sur la résolution d'une équation différentielle en se basant sur des conditions aux limites garantissant une continuité des solutions entre le fil et le substrat. Dans ce modèle, le temps  $t$  s'exprime en fonction de la longueur du fil  $l$  grâce à la relation suivante :

$$t = \frac{V_L \lambda_{NW}}{\sqrt{2}(V_L^2 - I^2)} \ln \left[ \frac{(\beta + \frac{I}{V_L}) \cosh(\frac{\sqrt{2}l}{\lambda_{NW}}) + (1 + \frac{\beta}{V_L}) \sinh(\frac{\sqrt{2}l}{\lambda_{NW}})}{(\beta + \frac{I}{V_L})} \right] - \frac{Il}{V_L^2 - I^2}$$

avec  $V_L$  la vitesse de croissance dans le régime linéaire,  $\lambda_{NW}$  la longueur de diffusion des adatoms sur les facettes verticales des fils et  $I$  est la vitesse de croissance du flux incident direct sur la facette située au sommet du fil.

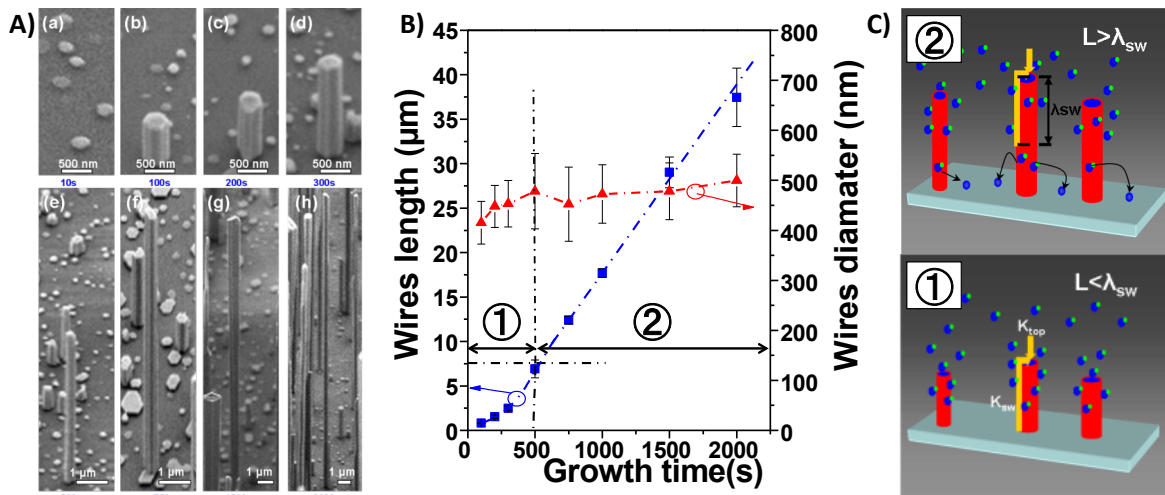
A partir de cette équation, on peut obtenir l'évolution de la longueur du fil en fonction du temps qui est représenté graphiquement sur la [Figure 21b](#). Sur la courbe, un régime non-linéaire est d'abord observé en début de croissance lié principalement à l'intensité

du flux provenant du substrat  $K_{sub}$  et ensuite un régime linéaire s'établit, où seuls le flux direct et le flux des flancs ( $K_{top}$ ,  $K_{sw}$ ) contribuent à l'allongement du fil. Le paramètre-clé dans ce modèle est le facteur  $\beta$ , qui indique la direction et l'intensité des échanges d'adatoms entre le substrat et le fil. Si  $\beta=0$ , il n'y a aucune contribution provenant du substrat ( $K_{sub}$  nul), si  $0<\beta<1$ ,  $K_{sub}$  est négligeable par rapport aux autres flux de diffusion. Par contre, dans le cas où  $\beta>1$ , cela signifie que  $K_{sub}$  est prépondérant et que la croissance est dominée par le flux d'adatoms provenant du substrat.

Une série d'échantillon a été réalisée avec différents temps de croissance de 10 à 2000 s avec un flux de silane fixé à 150 nmol/min).<sup>59</sup> La **Figure 22A** montre les images MEB d'un fil de GaN pour différents temps de croissance. L'évolution de la longueur des fils et de leur diamètre est reportée sur le graphique de la **Figure 22B**. On distingue clairement le régime non-linéaire (Régime 1) pour des temps de croissance inférieurs à 500 s. Dans ce régime de croissance, la longueur de diffusion des adatoms sur les facettes verticales du fil est plus grande que la longueur du fil. Ainsi, tous les adatoms situés sur les flancs vont contribuer à la croissance du fil, auxquels s'ajoutent ceux du flux direct sur la facette supérieure et ceux du flux provenant du substrat (si  $\beta > 0$ ). Pour les temps de croissance supérieurs à 500 s, un régime linéaire est ensuite obtenu (Régime 2). Cette évolution linéaire s'explique par un flux d'adatoms constant. En effet, le flux direct est constant car on suppose un diamètre du fil constant. Par ailleurs, le flux provenant des facettes verticales est lui aussi constant, car seuls les adatoms situés à une distance inférieure à leur longueur de diffusion (en prenant comme référence le sommet du fil) peuvent contribuer à la croissance du fil. Ainsi, si la longueur du fil est plus grande que la longueur de diffusion des adatoms, seuls les adatoms situés près de l'extrémité du fil (à une distance de l'ordre de la longueur de diffusion) vont participer à la croissance du fil (voir **Figure 22C**). Comme la longueur de diffusion peut être considérée constante (pour des conditions de croissance données), le flux d'atomes des parois latérales est constant ( $K_{sw}$  constant) et explique la variation linéaire observée pour le régime 2.

A partir des données expérimentales, il est possible d'extraire certaines valeurs du modèle de Ruth et Hirth :<sup>66</sup>

- $\beta=0,1$  : cette faible valeur de  $\beta$  indique un très faible échange d'adatoms entre le fil et le substrat.
- $V_L = 18,5 \text{ nm/s}$  ( $67 \mu\text{m/h}$ ) et  $I = 4 \text{ nm/s}$  ( $14 \mu\text{m/h}$ ) : la contribution des adatoms provenant des parois latérales est 5 fois plus grande que celle liée aux flux d'adatoms direct de la surface située au sommet du fil.
- $\lambda_{NW} = 7,5 \mu\text{m}$  : la transition entre les régimes 1 et 2 permet d'obtenir la valeur de la longueur de diffusion des adatoms sur les facettes verticales des fils.



**Figure 22** : Etude de l'évolution de la longueur des fils en fonction du temps : (a) série d'images MEB des fils avec un temps de croissance allant de 10 à 2000 s, (b) graphique montrant l'évolution de la longueur et du diamètre des fils en fonction du temps, (c) schéma des modes de croissance dans le régime 1 et 2.<sup>59,66</sup>

Une étude similaire a été publiée par le groupe de Waag qui montre également une croissance parfaitement linéaire avec le temps (14 μm/h pour un flux de silane de 536 nmol/min), mais le début de croissance n'est pas assez détaillé pour pouvoir identifier le régime 1.<sup>52</sup> L'équipe de Waag a fait le même type d'étude à partir de croissance sélective en incorporant de l'hydrogène dans le gaz porteur (méthode n°3).<sup>49</sup> L'évolution de la longueur des fils en fonction du temps de croissance est étudiée avec un très faible et un fort flux de silane (16 et 165 nmol/min). Pour le très faible flux de silane, les 2 régimes du modèle de Ruth et Hirth sont visibles avec une valeur de  $\beta > 1$  montrant la part prédominante du flux d'atomes venant du substrat. La longueur de diffusion des adatoms sur les parois des fils est estimée à  $\lambda_{NW} = 3,5 \mu m$ . La plus grande valeur que nous avons obtenue pour  $\lambda_{NW}$  est attribuée à la formation du SiN<sub>x</sub> sur les parois des fils. Dans le cas d'un fort flux de silane, seule une évolution linéaire est observée correspondant au régime 2 du modèle de Ruth et Hirth. Cela confirme que la contribution des adatoms provenant du substrat est négligeable au regard des flux venant du sommet et des parois latérales si un fort flux de silane est utilisé. Ce processus est en grande partie lié à la passivation des facettes verticales des fils.

Selon les conditions de croissance et la densité des fils, il est possible d'obtenir des vitesses de croissance des fils supérieures à 100 μm/h. Par conséquent, des fils extrêmement longs pouvant atteindre jusqu'à 600 μm de longueur peuvent être réalisés par cette méthode (rapport d'aspect > 500).<sup>66</sup>

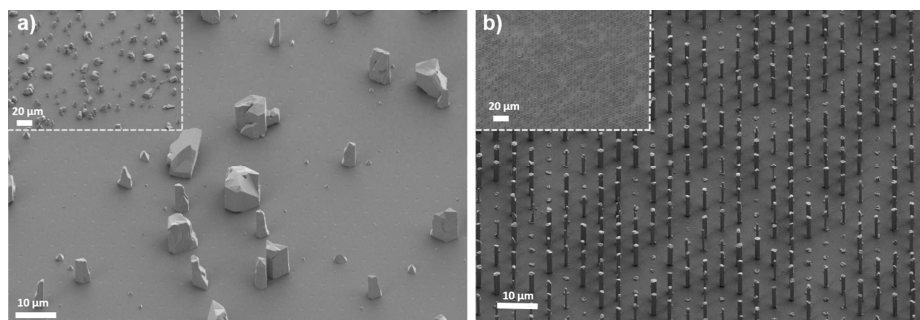
Il est important de dire qu'à partir d'une certaine hauteur de fils (de l'ordre de 5 μm), il est possible de conserver pendant un certain temps une croissance en fil sans nécessairement le flux de silane. Ainsi, dans le cas où le flux de silane est stoppé, la partie supérieure du fil n'est pas passivée par le SiN<sub>x</sub> sur les flancs des fils, ce qui est important pour la croissance d'hétérostructures radiales, comme cela sera décrit au

chapitre 2.<sup>60</sup> Dans la phase sans silane, on peut même préserver la croissance filaire tout en ajoutant un flux de précurseur de Mg ( $\text{Cp}_2\text{Mg}$ ) pour réaliser une jonction PN axiale.<sup>67</sup>

### 3.2.5 Croissance sélective sur saphir

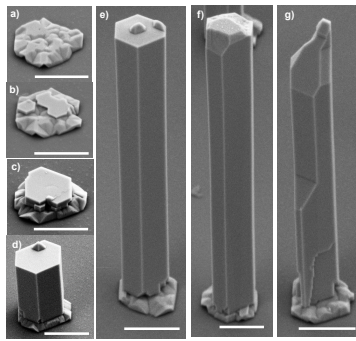
Nous avons développé la croissance sélective sur saphir afin d'avoir un meilleur contrôle de la densité, du diamètre et de la longueur des fils GaN. Des efforts importants ont été consacrés à ce travail sur la période 2011-2016 avec des résultats pas toujours concluants à cause d'un manque de reproductibilité. Les résultats peuvent être très variables et dépendent de l'état du réacteur et du procédé de fabrication du masque. La fabrication du masque doit être parfaitement contrôlée. Un masque de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (5-50 nm d'épaisseur) est déposé par PECVD sur le saphir où des trous circulaires en réseau hexagonal sont lithographiés par exposition au UV profond et gravure plasma RIE au  $\text{CF}_4/\text{CHF}_3$ . Un traitement HF dilué (1:200) pendant quelques secondes peut aider à enlever tous les résidus et facilite une croissance homogène. Avant la croissance, une nitruration de la surface du saphir est réalisée après le recuit de nettoyage pour favoriser la formation de la polarité-N. Les résultats importants obtenus concernant la croissance sélective sur saphir sont résumés ci-dessous.

La sélectivité de croissance du GaN entre le saphir et le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est obtenue à la température de  $950^\circ\text{C}$  alors que la croissance des fils de GaN nécessite une température de  $1040^\circ\text{C}$ . Si la croissance est réalisée directement à  $1040^\circ\text{C}$ , quasiment aucune sélectivité n'est observée donnant une nucléation aléatoire de GaN, comme le montre la **Figure 23a**. Au contraire, si la croissance est réalisée avec une étape préliminaire de nucléation effectuée à basse température et faible pression ( $950^\circ\text{C}$  et 200 mbar), alors une croissance sélective de fils de GaN est obtenue (**Figure 23b**). Cette croissance en deux étapes a été étudiée au laboratoire en 2011 lors de la thèse de X. Chen.<sup>59,68</sup> La réduction de température permet de remplir l'ensemble des ouvertures du masque grâce à la diminution de la longueur de diffusion des espèces. La basse pression augmente la vitesse de dépôt en limitant les réactions en phase gazeuse. Un ratio V/III élevé (1000) est aussi préférable pendant cette phase. Il apparaît clairement que cette étape est essentielle pour parvenir à une croissance sélective de fils GaN sur saphir.



**Figure 23** : Images MEB montrant l'influence de l'étape de remplissage sur la croissance des fils GaN : (a) croissance directe à  $1040^\circ\text{C}$ , (b) croissance après une étape de remplissage à  $950^\circ\text{C}$  et 200 mbar (motifs circulaires de  $1\ \mu\text{m}$  de diamètre espacés de  $5\ \mu\text{m}$ ).<sup>59,68</sup>

Les conditions de croissance des fils lors de la 2<sup>e</sup> étape sont similaires à celles des croissances décrites précédemment. La **Figure 24** détaille les étapes de croissance d'un fil. Des germes plats et hexagonaux se forment en premier lieu, avant de coalescer pour constituer la base du fil. Néanmoins, on remarque une certaine rugosité de la couche de remplissage avec à la fois des cristaux de forme pyramidale, signature d'une polarité-Ga, et des cristaux hexagonaux plans de polarité N.<sup>36</sup> On observe fréquemment la coexistence de germes à polarité Ga et N au sein de la même ouverture. La croissance de cristaux de polarité-Ga a tendance à se produire sur les bords du masque,<sup>36</sup> alors que le saphir impose la croissance de germe de polarité-N au centre des ouvertures. La multipolarité du germe induit des polarités différentes dans le fil entraînant des différences de morphologie entre les fils avec la formation de facettes semi-polaires pour la polarité-Ga, comme on le voit sur la **Figure 24e-g**. Le groupe de Waag a également optimisé les paramètres de croissance sélective sur saphir sans silane, mais en utilisant la méthode de l'hydrogène dans le gaz vecteur (méthode n°3).<sup>46,47,69</sup> Des conditions relativement similaires aux nôtres ont été identifiées.

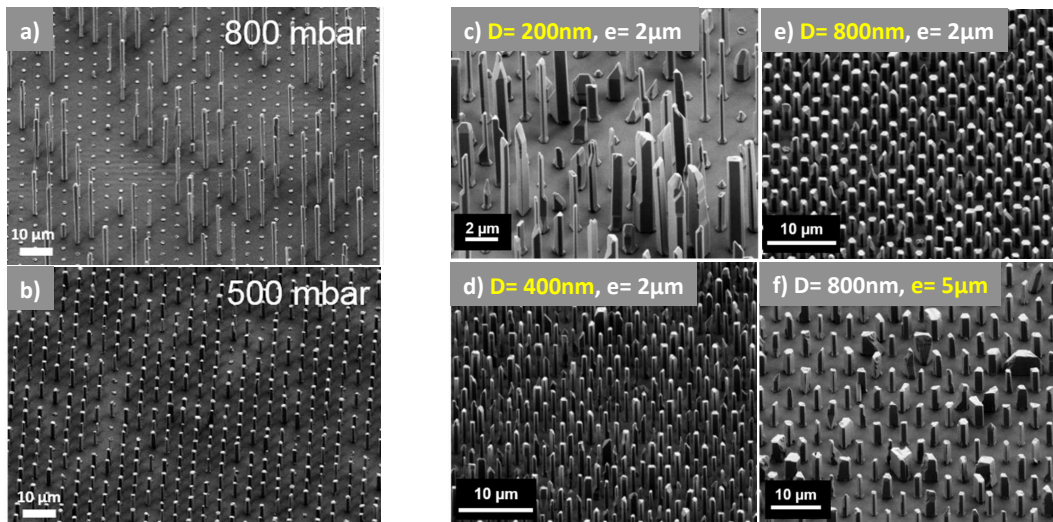


**Figure 24 :** (a-e) Images MEB des différentes étapes de croissance de fils GaN sur saphir-c en croissance sélective. (e-g) images MEB de plusieurs fils pour une durée de croissance de 300 s illustrant les différentes morphologies dépendant de la polarité (échelle: 1 µm).

Un travail d'optimisation des paramètres de croissance des fils a été mené. Un des paramètres qui a beaucoup d'influence est la pression de croissance (voir **Figure 25a,b**). Une réduction de la pression à 500 mbar permet d'avoir une croissance sélective plus homogène, ce qui a pour conséquence de réduire la longueur des fils. Par ailleurs, nous avons montré que la géométrie du masque (taille et espacement des trous) avait un impact sur la croissance sélective (voir **Figure 25c-f**). En particulier, si le diamètre des ouvertures est trop petit (<200 nm), les germes de polarité-Ga sur le bord du masque vont remplir quasiment toute l'ouverture et vont perturber la croissance des fils de GaN. Le meilleur résultat est obtenu pour une taille d'ouverture de 800 nm, ce qui est une taille proche des diamètres des fils obtenus en croissance auto-assemblée. L'espacement entre les fils joue aussi un rôle. Pour un diamètre de 800 nm, des recroissances latérales sont visibles avec un écart de 5 µm comparativement aux croissances avec un écart de 2 µm. Également, le groupe de Waag a étudié l'effet de l'espacement des ouvertures et une forte variabilité sur le rapport d'aspect des fils de GaN a été observé.<sup>70</sup> Ces résultats montrent qu'il est nécessaire d'optimiser les conditions de croissance selon la géométrie du masque employé.

Malgré nos efforts, la croissance sélective sur saphir reste difficile à maîtriser. La morphologie des fils reste inhomogène avec la présence de recroissances latérales non-contrôlées liée en partie aux germes de polarité-Ga. Par contre, les hauteurs des fils obtenus sont très homogènes, ce qui constitue le principal avantage de cette approche.





**Figure 25 :** Effet de la pression et des motifs du masque sur la croissance sélective de fils GaN sur saphir. (a,b) Images MEB à 500 et 800 mbar. (c,d,e) Effet du diamètre des ouvertures  $D$  pour un espacement des motifs égal à  $2\ \mu\text{m}$  (images MEB où  $D$  varie de 200 à 800 nm). (e,f) Effet de l'espacement des motifs pour un diamètre égal à 800 nm (images MEB où  $e$  varie de 2 à 5  $\mu\text{m}$ ).

### 3.2.6 Croissance sur d'autres types de substrat

#### Croissance sur substrats Si(111)

Nous avons développé en collaboration avec le LETI/CEA la croissance de fils GaN sur substrat Si avec le double objectif : 1) de pouvoir injecter un courant directement *via* le substrat par contact en face arrière et 2) de bénéficier de la grande taille des substrats de Si. La croissance du GaN sur Si est connue pour être difficile. En effet, la croissance du GaN est possible sur un substrat Si(111), car cette orientation permet l'épitaxie du GaN de structure hexagonale sur le Si cubique, avec néanmoins une différence de paramètre de maille de 17%, qui génère une grande densité de dislocations à l'interface Si/GaN. De plus, la différence des coefficients de dilatation thermique (115%) peut induire des fissures dans le GaN. Enfin, lorsque la croissance de GaN est directement réalisée sur Si en MOVPE, une forte réaction entre le Si et le précurseur TMGa conduit à la formation d'alliages Si-Ga à des températures élevées. Ce phénomène appelé « *melt-back etching* » dégrade sérieusement l'interface Si/GaN et la croissance du GaN.<sup>71</sup> Généralement, un dépôt fin d'AlN permet de préserver la surface du Si.<sup>72</sup> Pour pallier à ces difficultés, des efforts importants ont été mis en œuvre pour maîtriser avec succès la croissance de GaN sur Si, même sur des substrats de grandes tailles (jusqu'à 8").<sup>73,74</sup> Cela nécessite l'utilisation de couche tampon entre le Si et le GaN composée d'hétérostructures complexes à base d'AlGaN.

Dans ce contexte, la croissance de fils GaN sur Si permet de réduire drastiquement les dislocations et d'être moins sensible à la différence de dilatation thermique, grâce à la relaxation des contraintes sur les surfaces libres. Pour mener les tests de croissance de fils GaN sur Si, nous avons utilisé un substrat Si(111) préalablement désoxydé au HF, puis recouvert par une couche d'AlN d'environ 10 nm.<sup>75</sup> La croissance d'AlN est réalisée directement par MOVPE à 1050°C sous faible pression (100 mbar). Ensuite, des conditions identiques à celles des croissances sur saphir ont été utilisées : formation

d'une fine couche de  $\text{SiN}_x$  sur AlN (exposition aux flux de silane et de  $\text{NH}_3$ ), étape de nucléation et croissance des fils sous fort flux de silane (200 nm/min) avec un ratio V/III égal à 20.

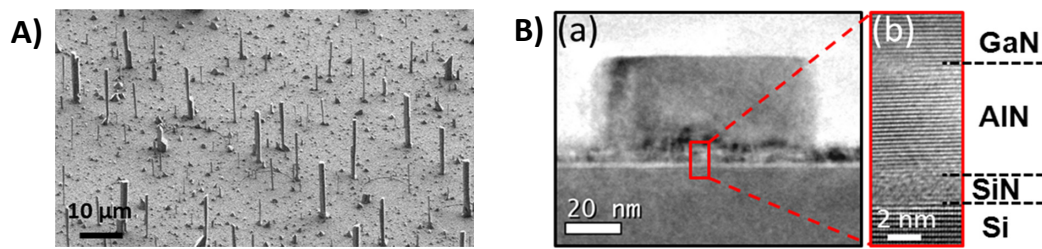
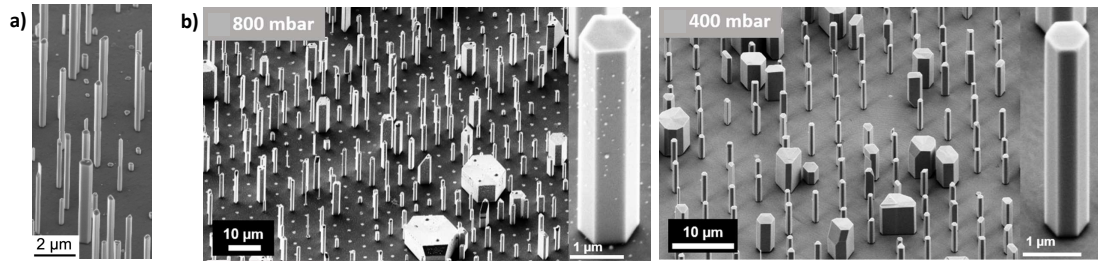


Figure 26 : Image MEB (A) et TEM (B) de la croissance sous silane de fils GaN sur substrat Si(111).<sup>75,76</sup>

La Figure 26A montre la présence de fils verticaux de GaN de section hexagonale avec une densité de seulement  $10^6$  fils/cm<sup>2</sup> et une forte dispersion en taille et en longueur. Les mesures de rayon X confirment l'orientation selon l'axe-c de la couche d'AlN et des croissances de GaN.<sup>75</sup> L'image TEM de la Figure 26B montre la base d'un fil GaN sur le substrat Si(111) avec la couche intermédiaire d'AlN. L'observation détaillée de l'interface montre la présence d'une couche de  $\text{SiN}_x$  amorphe à l'interface Si/AlN. Cela résulte de la formation spontanée de  $\text{SiN}_x$  lorsque l'AlN est déposé à haute température sur le Si.<sup>77</sup> La présence de cette couche  $\text{SiN}_x$  amorphe permet toute de même l'épitaxie de l'AlN sur le Si qui est un excellent support pour la croissance de fils de GaN. Il est bien possible de réaliser un dispositif LED à nanofils sur Si avec ce type de croissance et une prise de contact en face arrière, avec néanmoins des tensions seuil élevées (>7 V) liées en grande partie à la présence d'une interface résistive ( $\text{SiN}_x/\text{AlN}$ ) entre le substrat Si et les fils GaN.<sup>75,76</sup>

### Croissance sur substrats GaN de polarité-N

En raison des problèmes de polarité rencontrés avec les croissances sélectives sur saphir, des croissances sur substrats GaN de polarité-N (Lumilog) ont été réalisées. L'homoépitaxie permet de simplement conserver la polarité sans recourir à des traitements de surface complexes, comme pour l'hétéroépitaxie sur saphir. Les mêmes conditions de croissance que pour les croissances sur saphir ont été utilisées à l'exception du recuit sous  $\text{H}_2$  (risque de gravure) et de l'étape de nitruration qui est inutile ici. L'étape de formation d'une fine couche de  $\text{SiN}_x$  avant la croissance des fils est conservée à l'identique. La Figure 27a montre clairement la croissance de fils verticaux de GaN avec un sommet plat qui correspond à la signature d'une polarité-N.<sup>36</sup> Le substrat de polarité-N permet de conserver la polarité-N. Nous verrons par la suite qu'il peut y avoir des résidus de polarité-Ga sur les flancs des fils (voir §3.3.1, Figure 30 et Figure 31).



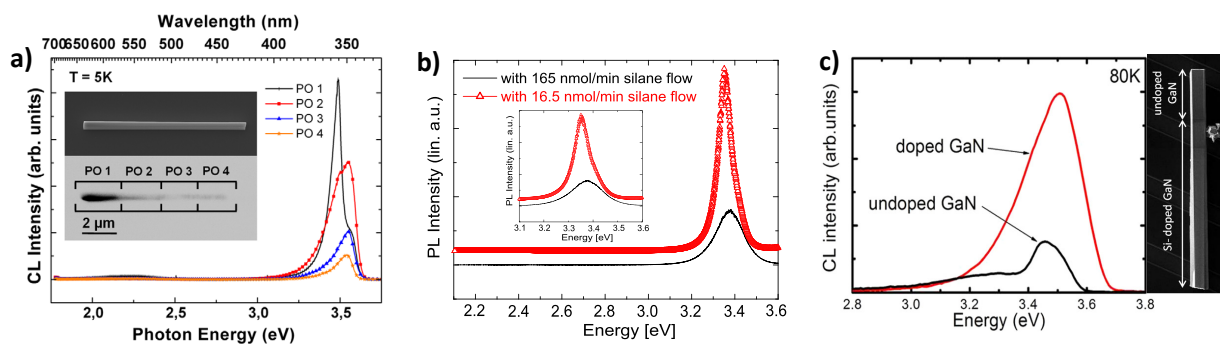
**Figure 27** : Images MEB de croissance de fils de GaN sous silane sur substrat GaN de polarité-N : (a) en croissances auto-assemblées<sup>36</sup> et (b) en croissances sélectives à 800 et 400 mbar.

La même démarche a été réalisée en croissance sélective avec un masque lithographié de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  déposé sur substrat GaN-polarité-N. Les mêmes conditions de croissance ( $1050^\circ\text{C}$ ,  $V/\text{III}=20$ ,  $200 \text{ nmol/min}$  de silane) ont été utilisées à l'exception de l'étape de dépôt *in situ* de  $\text{SiN}_x$ . Contrairement aux croissances sélectives sur saphir, la croissance est réalisée sans étape de nucléation de GaN à basse température et basse pression. La **Figure 27b** montre une bonne sélectivité de la croissance sans que l'étape de nucléation à basse température soit nécessaire. La croissance sélective est bien plus facile à obtenir sur GaN que sur saphir, ce qui confirme une meilleure sélectivité du GaN par rapport à  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Par ailleurs, comme le montre les deux images MEB de la **Figure 27b**, une réduction de la pression à 400 mbar s'accompagne d'une amélioration de la sélectivité avec une croissance homogène des fils dans quasiment chacune des ouvertures du masque et d'une uniformisation de la hauteur des fils. La surface plate au sommet des fils témoigne d'une polarité-N des fils qui confirme que la polarité est bien conservée entre les fils et le substrat.<sup>36</sup> Pour certaines ouvertures, une croissance latérale importante est observée avec parfois la présence de facettes inclinées plan-*r* au sommet des fils indiquant la présence de phase de polarité-Ga, certainement initiées au niveau du masque de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Peu de tests ont été faits à cause du coût de ce type de substrat, mais plusieurs pistes pourraient être envisagées pour limiter cette croissance latérale comme l'augmentation du flux de silane, la réduction du flux de TMGa ainsi que la diminution de la pression.

### 3.2.7 Propriétés optiques et dopage des fils

Les propriétés optiques mesurées par CL (5K) des fils GaN obtenus sous flux de silane sont données à la **Figure 28a**.<sup>51</sup> Les mesures sont faites sur un fil où le silane a été stoppé avant la fin de la croissance, sachant que la croissance en fil se maintient pendant un certain temps, même après l'arrêt du silane. En comparant le spectre pris en haut et en bas du fil correspondant respectivement à une croissance sans et avec silane (parties notées PO 1 sans silane et PO 2, 3 et 4 avec silane), on note que la présence du silane entraîne sur le pic d'émission du bord de bande du GaN: (1) une réduction d'intensité (<2), (2) un décalage vers les hautes énergies (de 3,49 à 3,55 eV) et un élargissement de la largeur à mi-hauteur (de 70 à 120 meV). La présence du fort flux de silane pendant la croissance entraîne inévitablement un niveau très élevé de dopage du GaN vu la concentration de silane qui est 20 fois plus élevée que celle utilisée pour un dopage standard. En présence de silane, le pic d'émission est à la fois (1) asymétrique avec une évolution lente vers les basses énergies et (2) décalé vers les hautes énergies avec une

valeur supérieure à l'énergie de la bande interdite (3,55 eV alors que  $E_g=3,51$  eV à 4K). Cette tendance est typique d'un remplissage de la bande de conduction dû au fort dopage qui augmente l'énergie de transition par rapport à la valeur de la bande interdite. Cet effet est aussi appelé le décalage de Burstein-Moss.<sup>78,79</sup> A partir de la position du pic<sup>78</sup> et de la largeur à mi-hauteur,<sup>80</sup> nous pouvons estimer un dopage d'environ  $5 \times 10^{19}$  à  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup>, ce qui est très élevé pour un dopage au Si (ce niveau de dopage est généralement obtenu avec un dopage Ge). Ce niveau de dopage a été confirmé par des mesures électriques ( $2,6 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> et  $4 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>)<sup>81,82</sup> faites à l'Institut Néel en faisant la démonstration d'une meilleure incorporation du dopage Si sous forme de fil que pour les croissances standard planaires. Une raison invoquée serait l'impact de la polarité-N qui favorisait l'incorporation de Si,<sup>83</sup> mais la littérature n'est pas unanime sur ce point.<sup>84</sup> Par ailleurs, on observe aussi une légère émission de la bande jaune entre 2 et 2,5 eV (500-600nm) uniquement pour la partie « sans silane » (partie PO1). Cette bande est bien connue pour être une bande de défauts profonds du GaN qui est communément attribuée à des lacunes de gallium ou à des complexes d'oxygène. Tessarek *et al.* ont montré qu'une réduction du flux de TMG pouvait réduire significativement la bande jaune sous flux de silane.<sup>85,86</sup>



**Figure 28** : Propriétés optiques de fils de GaN obtenus sous flux de silane sur substrats saphir : (a) CL à 5K d'un fil GaN avec une section réalisée sous flux de silane (PO 2,3,4) et une section sans silane (PO 1),<sup>51</sup> (b) PL à 300K de réseaux de fils organisés réalisés avec un fort et un faible flux de silane,<sup>49</sup> (c) CL à 80K d'un fil de GaN avec une section sous fort flux de silane (« doped GaN ») et sans silane (« undoped GaN »).<sup>87</sup>

Le groupe de Waag a trouvé des résultats assez proches en comparant un réseau de fils de polarité-N réalisé avec un flux de silane standard de dopage n (16,5 nmol/min) et un fort flux de silane dix fois plus grand permettant de favoriser la croissance verticale (165 nmol/min). La Figure 28b montre les spectres de PL acquis à température ambiante pour les deux valeurs de silane. On constate aussi un décalage vers les hautes énergies (de 3,36 à 3,38 eV) et un élargissement de la largeur à mi-hauteur (de 80 à 140 meV). Le décalage est aussi attribué à l'effet Burstein-Moss, mais il est ici moins important que celui constaté précédemment, signe d'un dopage moins fort. Il est intéressant de constater que la largeur à mi-hauteur des fils à faible flux de silane est équivalente à celle de la partie sans silane (PO1) des fils précédemment étudiés à la Figure 28a. Comme cet élargissement est proportionnel au niveau de dopage, on peut donc penser qu'il existe un dopage résiduel significatif de la partie de GaN synthétisé sans silane (partie PO1 du fil). Ce dopage résiduel serait du même ordre de grandeur que celui correspondant à un niveau de dopage standard de l'ordre de  $10^{18}$  cm<sup>-3</sup> qui proviendrait d'un taux de silane résiduel significatif présent dans le réacteur de croissance MOVPE.

Une mesure de ce dopage résiduel à partir de mesures EBIC en formant une jonction cœur-coquille PN donne une valeur de  $3,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .<sup>88</sup> Le CRHEA a aussi mené des mesures optiques par CL à basse température (80K) sur un fil GaN de polarité-N avec une partie réalisée sous fort flux de silane et une autre sans silane (voir Figure 28c). La présence du silane donne des résultats similaires avec un décalage vers les hautes énergies jusqu'à 3,5 eV (valeur identique au fils de Grenoble) et une largeur à mi-hauteur de 190 meV. Ceci est le signe d'un très fort dopage du même ordre de grandeur que précédemment trouvé, c'est-à-dire aux environs de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . La partie sans silane présente aussi une largeur à mi-hauteur élevée (130 meV) qui signifie qu'un dopage résiduel plus important encore est certainement présent dans la partie sans silane.

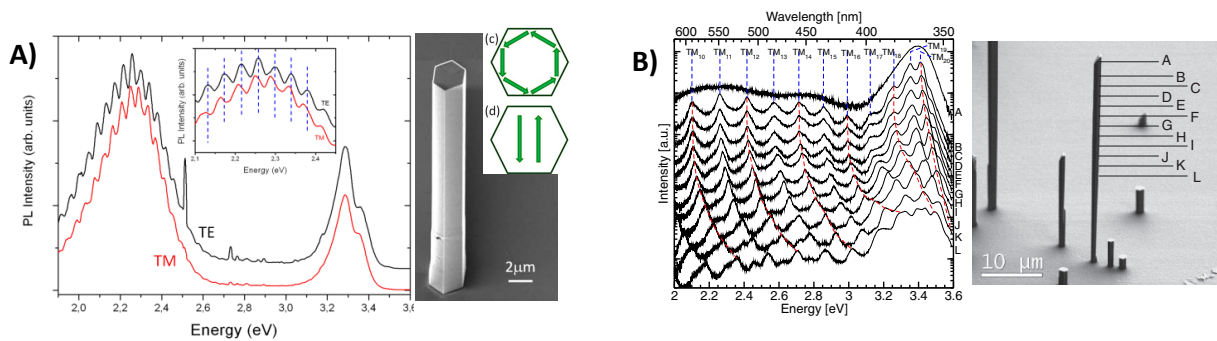


Figure 29 : Exemples où les fils obtenus sous flux de silane servent de microcavité. (A) microcavité en mode Fabry-Perrot (réflexion entre 2 faces opposées).<sup>89</sup> (B) microcavité en mode de galeries où la réduction du diamètre entre les lettres A et L décale les modes optiques.<sup>90</sup>

La croissance de fils sous flux de silane permet d'obtenir des fils hexagonaux d'un diamètre de taille micrométrique et des facettes extrêmement bien définies sans rugosité. Ainsi, il est possible de voir apparaître parfois une série de pics d'interférences dans la bande jaune lors des mesures optiques, car le fil joue le rôle d'un résonateur de taille micrométrique, telle une microcavité. Deux types de modes sont possibles : soit un mode Fabry-Perrot, correspondant à une réflexion entre 2 faces opposées (voir Figure 29A),<sup>89</sup> soit un mode de galerie qui est dû à une réflexion totale interne sur les 6 facettes du fil (voir Figure 29B).<sup>62,89-91</sup> Plus le diamètre des microfils est grand, plus l'observation des modes de galerie est aisée avec parfois d'excellents facteurs de qualité,<sup>92</sup> pouvant atteindre des valeurs supérieures à 4000.<sup>91</sup> Une collaboration CRHEA - Institut Néel a même permis d'observer le régime de couplage fort exciton-photon à température ambiante avec une grande énergie de dédoublement de Rabi égale à 115 meV dans la partie du fil élaboré sans silane ayant un plus faible dopage.<sup>93</sup> Une démonstration d'un effet laser par pompage optique a même été obtenue en mode de galerie.<sup>85,94</sup> En ajoutant des puits quantiques InGaN/GaN en géométrie cœur-coquille, il est possible d'obtenir des interférences dans la région du bleu-violet du spectre visible en mode de galerie (facteur de qualité environ 1200)<sup>55</sup> avec aussi la démonstration d'un couplage fort à température ambiante et une énergie de Rabi géante de 180 meV.<sup>95</sup>

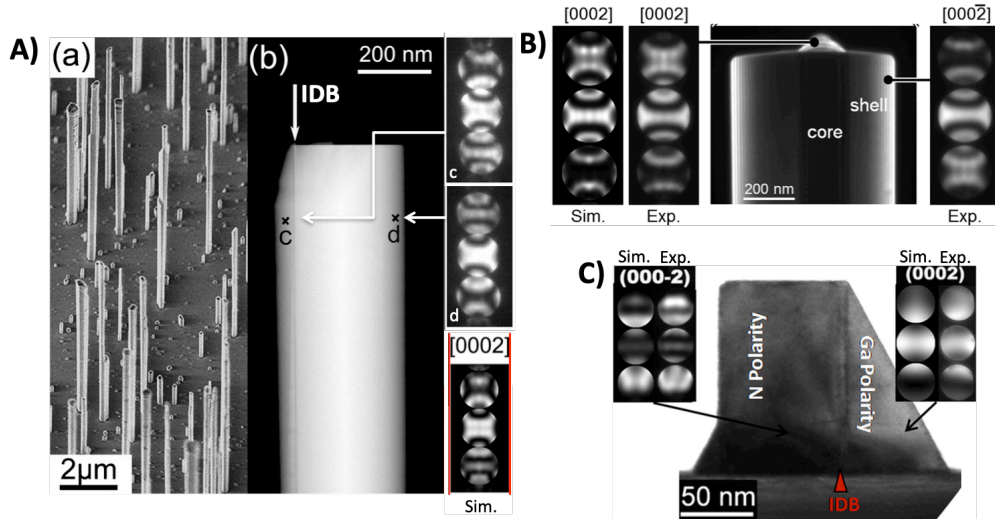
### 3.3 Discussion sur les croissances de nanofils de polarité-N

#### 3.3.1 Etude de la polarité des fils

##### Etude de la polarité des fils sur substrat saphir

Les croissances de fils sur saphir ayant subies une étape préliminaire de nitruration favorisent la croissance d'un cristal GaN de polarité-N.<sup>34</sup> Afin de confirmer cette hypothèse, des clichés CBED ont été réalisés sur les fils de GaN. Cette technique permet de distinguer la polarité en comparant des motifs de diffraction d'un faisceau d'électron convergent pour deux conditions de diffraction (ici  $[0002]$  et  $[000\bar{2}]$ ) obtenus expérimentalement avec des motifs simulés en prenant en compte l'épaisseur de l'échantillon.

La **Figure 30A** montre les mesures CBED effectuées sur un fil GaN représentatif de l'ensemble des fils GaN obtenus au laboratoire sur saphir en utilisant la croissance sous flux de silane. Deux zones se distinguent nettement sur la **Figure 30A(b)** : une partie prédominante avec une surface supérieure plate correspondant à un plan- $c$  et une partie résiduelle sur le côté avec une surface supérieure inclinée correspondant à un plan- $r$ . Des mesures CBED sont réalisées dans chacune de ces deux régions (mesures aux points (c) et (d)). Une simulation des motifs de diffraction pour un cristal de polarité-Ga est donnée à titre de comparaison dans l'encadré rouge de la **Figure 30A** en tenant compte de l'épaisseur du fil. Nous constatons que la mesure CBED au point (c) montre des motifs de diffractions exactement inversés verticalement par rapport à ceux mesurés au point (d). En comparant avec les motifs simulés du cristal de polarité-Ga, nous constatons que les clichés de diffraction sont strictement inversés au point (c), alors qu'ils sont identiques au point (d). L'inversion des motifs au point (c) permet de déduire que les fils de GaN sont de polarité-N, alors que les parties résiduelles sont de polarité-Ga. Ces deux polarités au sein d'un même fil de GaN sont séparées par une paroi d'inversion de domaine appelée IDB (*Inversion Domain Boundaries*) bien visible sur la **Figure 30A(b)**.<sup>36</sup> Par la suite, ce résultat a aussi été observé par d'autres groupes sur des croissances similaires avec flux de silane sur saphir. La **Figure 30B** montre les mesures CBED obtenues par le Max Planck Institut<sup>62</sup> et la **Figure 30C** celles réalisées au CRHEA.<sup>87</sup> La comparaison de ces mesures CBED confirme que la polarité-Ga favorise la présence de plans inclinés semi-polaires, alors que la polarité-N donne des plans- $c$  horizontaux. Les phases résiduelles de polarité-Ga sont plutôt situées sur les côtés, mais elles peuvent être présentes à l'intérieur des fils GaN. Dans ce cas, elles sont facilement reconnaissables car elles forment une mini-pyramide au sommet, comme le montre la **Figure 30B**.<sup>62</sup> La stabilité observée du plan- $c$  pour un cristal de polarité-N et celle du plan- $r$  pour une polarité-Ga sont cohérentes avec l'hypothèse d'une passivation par l'hydrogène de ces deux types de surface comme cela a été décrit précédemment à la **Figure 11**. En effet, le plan- $c$  en polarité-N et le plan- $r$  en polarité-Ga sont des surfaces de GaN qui se terminent par un atome d'azote et qui forment des liaisons N-H en présence d'hydrogène stabilisant ce type de surface. Pour résumer, ces observations montrent que la plupart des fils GaN de polarité-N contiennent aussi des phases de polarité-Ga qui peuvent se distinguer par des plans inclinés.



**Figure 30** : Mesures CBED de la polarité de fils GaN obtenus sous flux de silane sur saphir. Ces observations ont été faites au (A) CEA-Grenoble,<sup>36</sup> (B) Max-Planck Institut<sup>62</sup> et (C) CRHEA.<sup>87</sup> Les fils de polarité-N ont aussi des phases de polarité-Ga résiduelles séparées par des parois d'inversion de domaine (notées IDB).

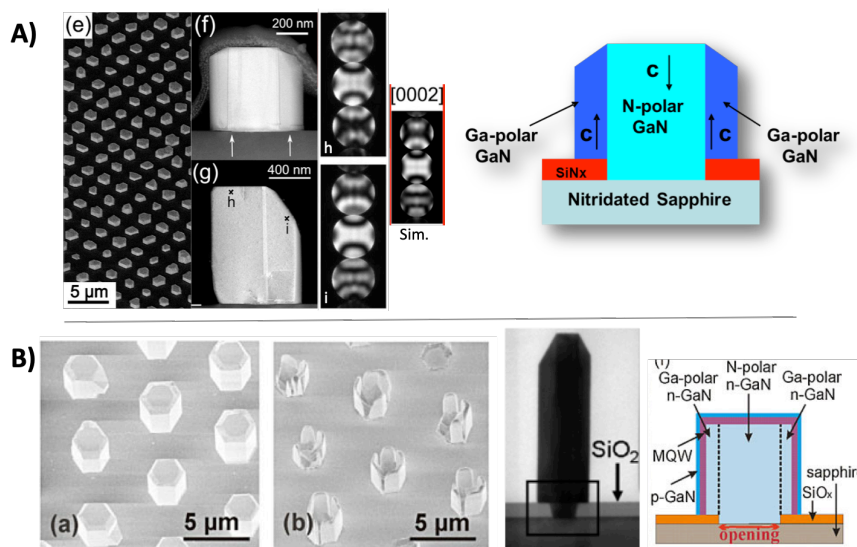
Les différences de polarité au sein des fils ont aussi été confirmées par gravure chimique au KOH (80°C, 10-30 min) connue pour attaquer seulement la polarité-N laissant la polarité-Ga intacte.<sup>96</sup> Cette méthode a bien mis en évidence la polarité-N des fils GaN obtenus sur saphir nitruré et la présence de phases résiduelles Ga.<sup>30,87,97</sup>

La différence de polarité peut aussi être révélée par un recuit H<sub>2</sub> ou plus simplement par un refroidissement sous H<sub>2</sub> après la croissance des fils, car l'hydrogène attaque préférentiellement la polarité-Ga et donne des surfaces rugueuses. Cette approche mise en œuvre au laboratoire a confirmé la présence des deux polarités au sein des fils en se basant sur de l'imagerie par diffraction X cohérente de Bragg réalisée à l'ESRF. La diffraction cohérente a permis de déterminer nettement les différences de polarité, car un déplacement des domaines Ga par rapport aux domaines N de  $(c/2 + \delta)$  pm le long de l'axe-c a été mesuré.<sup>98</sup> Bien que la théorie ne prévoit pas de déplacement lié à la polarité, la diffraction cohérente met en évidence ce déplacement permettant de distinguer très nettement la présence des deux polarités. L'origine de ce petit déplacement pourrait s'expliquer par une plus faible incorporation du silane dans la phase Ga et la présence prépondérante d'impuretés dans la phase N.<sup>84,98</sup>

Des croissances sélectives sur saphir ont été réalisées dans l'objectif de mieux contrôler la polarité et le diamètre des fils GaN. Pour cela, une couche de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (5 nm) servant de masque est déposée par PECVD sur la surface de saphir. Une lithographie par nano-impression est réalisée afin d'obtenir un réseau dense de trous de 400 nm de diamètre.<sup>68</sup> La croissance sélective des fils est réalisée en deux étapes (comme évoqué précédemment, §3.2.5) avec une étape préliminaire de nitruration du saphir pour favoriser la croissance d'une polarité-N dans les ouvertures du masque. Il n'y a pas ici l'étape de dépôt *in situ* SiN<sub>x</sub> puisqu'ici le masque Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avec motifs est déjà présent. Des mesures CBED ont été effectuées sur ces croissances sélectives après amincissement d'une lame mince par gravure ionique. La Figure 31A montre une image MEB en vue de dessus et des images TEM en section transversale. Sur l'image (f), nous distinguons très

nettement un cristal de GaN avec un plan-*c* horizontal entouré d'un cristal se terminant par des facettes inclinées, qui semble indiquer un cristal central de polarité-N entouré d'une polarité-Ga. Afin de confirmer cette hypothèse, des mesures CBED ont été réalisées au centre en (h) et sur le côté en (i). En comparant aux clichés de diffraction simulés obtenus pour une polarité-Ga en tenant compte de l'épaisseur de la lame amincie (clichés entourés en rouge), nous observons les mêmes clichés pour la mesure en (i), alors qu'ils sont inversés pour la mesure en (h). Ceci confirme que le cristal au centre est bien de polarité-N, alors que celui sur le bord est de polarité-Ga. Nous remarquons que la paroi d'inversion de domaine est située à proximité des bords du masque repérés par les flèches blanches sur l'image (f). Ainsi, comme le montre la schéma de la **Figure 31A**, nous faisons l'hypothèse que la polarité-N au centre des ouvertures du masque est imposée par le saphir nitruré, alors que la nucléation du GaN sur les bords du masque privilégie la polarité naturelle du GaN, c'est-à-dire la polarité-Ga.<sup>36</sup>

Des résultats similaires ont par la suite été obtenus par le groupe de Waag comme le détaille la **Figure 31B**. Les images MEB montrent une croissance sélective sur saphir avant et après traitement par une solution KOH. La partie centrale est clairement gravée alors que les bords ne sont pas affectés par la gravure confirmant la présence d'une polarité-N au centre entourée d'une polarité-Ga. L'origine de la polarité-Ga sur les bords est aussi attribuée à la croissance du GaN sur le masque comme le montre le schéma de la **Figure 31B**. Ceci est confirmé par l'image TEM qui montre que la partie du fil GaN sur le masque SiO<sub>2</sub> présente des facettes inclinées au sommet correspondant à la polarité-Ga, alors que la partie sur le saphir à une facette plate au sommet liée à la polarité-N. Pour éviter la formation de la phase Ga autour des fils, le groupe de Waag a proposé une méthode formant des germes de polarité-Ga uniquement sur les bords du masque, qui sont exposés à un flux d'hydrogène pour stabiliser les surfaces inclinées plan-*r*. Ceci permet de favoriser ensuite la croissance verticale des fils de GaN d'une seule polarité-N.<sup>47</sup>



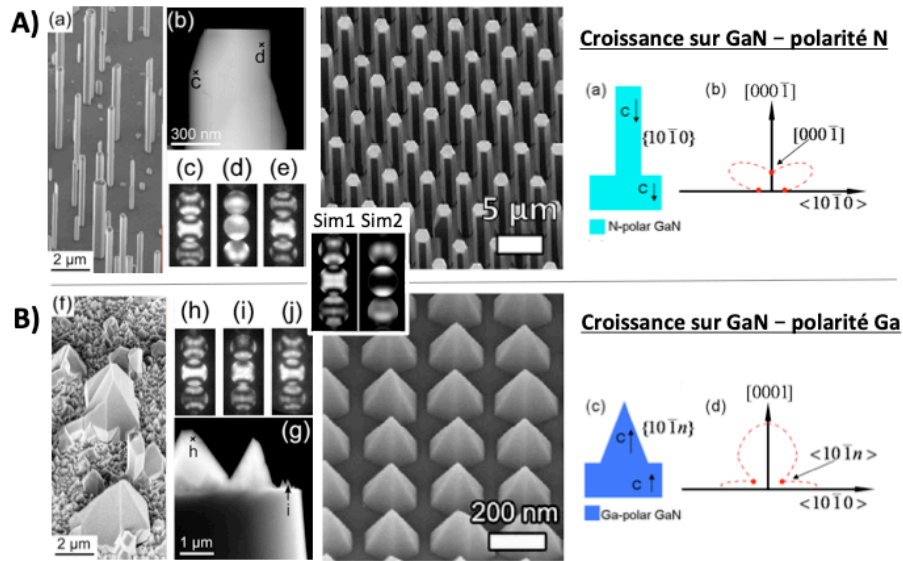
**Figure 31** : Etudes de polarité de fils GaN en croissance sélective sur saphir réalisés au CEA-Grenoble (A) <sup>36,68</sup> et par le groupe de Waag (B).<sup>47</sup> La partie centrale de polarité-N est entourée d'une polarité-Ga. Le saphir nitruré impose la polarité-N alors que la croissance en bord du masque donne la polarité-Ga.



Ces observations sur les croissances sélectives permettent de proposer une hypothèse sur l'origine des phases résiduelles de polarité-Ga pour les croissances de fils auto-assemblés. Un dépôt très fin et certainement discontinu de  $\text{SiN}_x$  est réalisé *in situ* avant la croissance des fils. Comme la polarité est déterminée dès la nucléation, les phases de polarité-Ga pourraient provenir de croissance GaN sur des petites zones recouvertes de  $\text{SiN}_x$  comme nous l'avons observé pour la croissance sélective, alors que la phase-N est directement induite par la surface nitrurée du saphir. D'autres groupes obtiennent aussi une mixité de polarité des fils sans réaliser l'étape de dépôt *in situ* de  $\text{SiN}_x$ .<sup>53,62,99</sup> Le groupe de Jagadish (Australian National Univ.) a montré que l'allongement de la durée de l'étape de nitruration du saphir permet d'obtenir des fils uniquement de polarité-N.<sup>99</sup> L'absence ou une durée trop courte de l'étape de nitruration du saphir favorise la formation de la phase-Ga et donne des fils avec une polarité mixte. Ainsi, ce résultat permet de formuler une seconde hypothèse pour la formation des phases-Ga. En effet, la nitruration du saphir (recuit à 1050°C sous  $\text{NH}_3$ ) forme en surface une couche de  $\text{Al}_x\text{N}_y\text{O}_z$ .<sup>34</sup> Cette couche est instable à haute température et se transforme en une couche d'AlN de polarité-N.<sup>100</sup> La présence d'AlN de polarité-N à la surface du saphir va engendrer la formation de GaN de polarité-N. Néanmoins, si l'étape de nitruration est trop courte ou mal maîtrisée, il peut rester par endroit sur le substrat saphir des zones non-recouvertes d'AlN qui va donc favoriser la croissance d'une polarité-Ga pour former des fils de polarité mixte.

### **Impact de la polarité d'un substrat de GaN sur la croissance des fils**

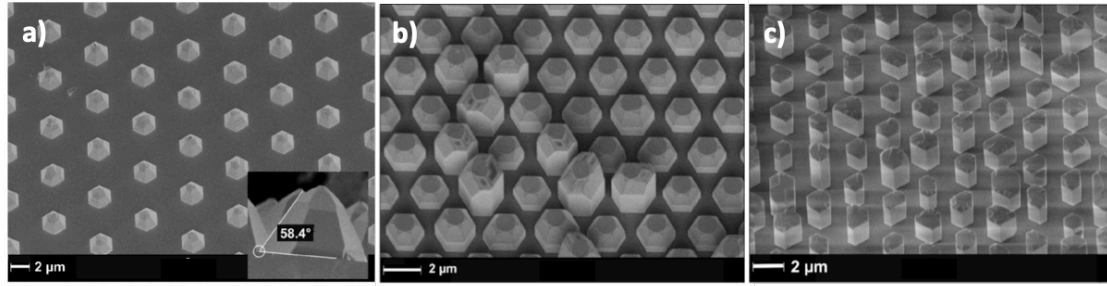
Afin de vérifier l'impact de la polarité sur la croissance des fils de GaN, nous avons réalisé des croissances sous flux de silane directement sur un substrat de GaN ayant soit la polarité-Ga, soit la polarité-N.<sup>36</sup> La **Figure 32** montre le résultat des croissances en polarité-N (**Figure 32A**) et en polarité-Ga (**Figure 32B**) réalisées pour des conditions similaires de croissance. Pour les croissances auto-assemblés, seul le substrat de polarité-N permet d'obtenir la croissance de fils GaN, alors que la polarité-Ga donne des nanostructures avec des facettes inclinées de formes pyramidales. Il s'agit d'un résultat majeur qui démontre qu'une polarité-N est nécessaire pour favoriser une croissance de fils avec ces conditions de croissance. Par ailleurs, nous avons une nouvelle preuve que la surface plane plan-*c* est la signature d'une polarité-N, alors que les formes pyramidales en plan-*r* correspondent à une polarité-Ga. Les mesures CBED confirment bien que les fils sont de polarité-N (clichés de diffraction en (d) à comparer avec ceux de la simulation Sim2 pour une polarité-Ga). Cette polarité-N est bien identique à celle du substrat (mesure (e) à comparer à la simulation Sim1 faite pour une polarité-Ga). Comme pour les croissances sur saphir, des phases résiduelles Ga sont présentes (clichés de diffractions en (c) à comparer avec ceux de la simulation Sim1), dont l'origine est attribuée à la nucléation sur des zones  $\text{SiN}_x$  déposées *in situ* sur le substrat GaN préalablement à la croissance des fils. Pour les croissances sur substrat de polarité-Ga, les observations CBED confirment que les nanostructures pyramidales sont bien de la même polarité que celui du substrat (clichés de diffractions en (h) et (i) à comparer avec ceux du substrat (j) et ceux la simulation Sim1 pour une polarité-Ga).



**Figure 32** : Croissances sur substrat GaN de polarité-N et Ga dans des conditions de croissance similaires. (A) Croissances sur substrat GaN de polarité-N qui donnent des fils GaN auto-assemblé ou en croissance sélective. (B) Croissances sur substrat GaN de polarité-Ga qui donnent des nanostructures pyramidales de GaN auto-assemblées ou en croissance sélective. La schématisation des diagrammes de Wulff est proposée pour les deux polarités imposée par le substrat GaN.<sup>36</sup>

L'impact de la polarité du substrat GaN a aussi été étudié au laboratoire en croissance sélective à partir de réseaux de trous réalisés par lithographie optique ou nano-impression dans un masque  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en collaboration avec le CEA/LETI. Dans ce cas, l'étape de dépôt *in situ* du  $\text{SiN}_x$  est supprimée mais le reste de la recette de croissance des fils avec le flux de silane est conservé. Quand cette recette est mise en œuvre sur un substrat de GaN de polarité-N, nous observons la croissance de fils organisés comme le montre l'image MEB au centre de la **Figure 32A**. *A contrario*, quand cette croissance est réalisée sur une couche de GaN de polarité-Ga sur saphir, la croissance de pyramides organisées est obtenue (image MEB au centre de la **Figure 32B**). Ces deux expériences démontrent encore une fois toute l'importance de la polarité sur la forme des nanostructures de GaN obtenues. Les deux diagrammes de Wulff de la **Figure 32** résument schématiquement l'influence de la polarité sur la vitesse de croissance dans trois directions cristallographiques :  $[0001]$  ou  $[000\bar{1}]$  (plan-*c*),  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  (plan-*m*) et les  $\langle 10\bar{1}n \rangle$  (plan-*r* et autre plans semi-polaires avec  $n=1,2,3,\dots$ ). Dans le cas de la polarité-N, la plus faible vitesse de croissance est obtenue pour les plans-*c* et *m* donnant une forme de fil vertical, alors que la polarité-Ga donne une faible vitesse de croissance pour les directions semi-polaires formant alors des pyramides.

Peu après, un résultat identique a été obtenu par le groupe de Waag avec la méthode d'incorporation d'hydrogène dans le gaz vecteur.<sup>30</sup> La **Figure 33** montre le résultat de la croissance sélective avec un masque de  $\text{SiO}_2$  faite dans les mêmes conditions sur du GaN de polarité-Ga (a), un substrat de GaN de polarité-N (b) et un saphir nitruré (c). La polarité-Ga engendre la croissance de pyramides, alors que les fils sont bien obtenus avec une polarité-N (substrat de GaN et saphir nitruré). A noter que des phases Ga sont formées autour des fils surtout dans le cas de substrat GaN de polarité-N (**Figure 33b**) due à la nucléation sur le masque, comme vu précédemment.



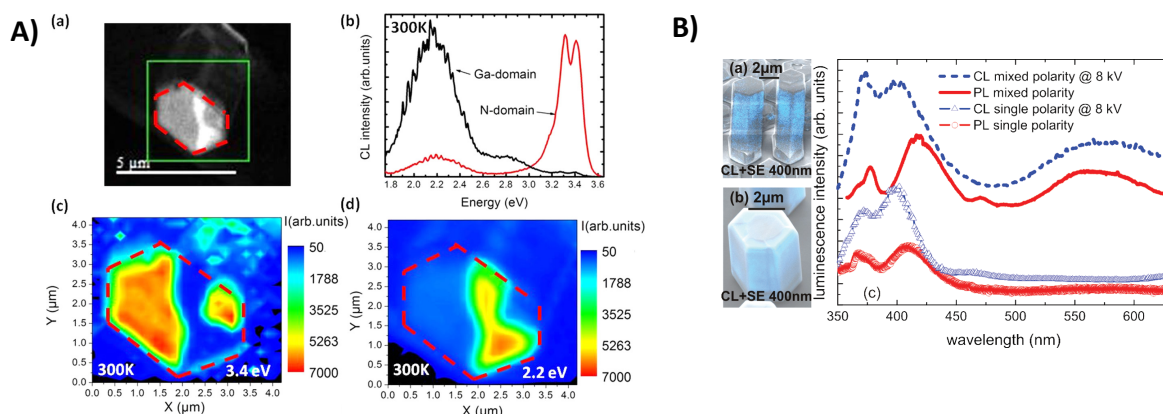
*Figure 33 : Croissances sélectives avec un masque  $\text{SiO}_2$  en fonction du type de substrat pour les mêmes conditions de croissance : a) couche GaN de polarité-Ga, b) substrat de GaN de polarité-N, c) saphir nitruré. La polarité du substrat va déterminer la forme des nanostructures : la polarité-Ga induit une forme de pyramide, alors que la polarité-N favorise une forme filaire.<sup>30</sup>*

L'origine de la stabilité des facettes selon la polarité a déjà été évoquée précédemment notamment à la [Figure 11](#). Le plan-c en polarité-N et le plan-r en polarité-Ga sont des surfaces de GaN passivées par des liaisons N-H. La stabilité du plan-r en polarité-Ga induit la croissance de pyramides, alors que la stabilité du plan-c couplé à une instabilité du plan-r en polarité-N favorise la formation de fils.<sup>30</sup>

### 3.3.2 Effet de la polarité sur les propriétés optiques

Des études optiques ont été menées par le CRHEA par CL à 300K en vue de dessus sur ces fils GaN de polarité mixte obtenus avec un flux de silane.<sup>53</sup> La [Figure 34A](#) montre l'image MEB d'un fil dont la partie grise correspond à une polarité-N et la partie blanche à une polarité-Ga (polarité déterminée en faisant le lien entre les mesures CBED et la morphologie de surface des fils), les spectres mesurés pour les deux polarités et les cartographies de l'émission à 3,4 et 2,2 eV correspondant respectivement à l'émission du bord de bande du GaN et à la bande jaune du GaN. Les spectres obtenus sont très différents selon la polarité : l'émission de la bande jaune de défauts prédomine sur l'émission du bord de bande pour la polarité-Ga, alors que l'inverse est observé pour la polarité-N. Cette étude met en évidence que la polarité-Ga est majoritairement responsable de l'émission de la bande de défauts. Ce point avait aussi été précédemment observé sur des fils obtenus sous hydrogène par le groupe de Waag ([Figure 34B](#)).<sup>47</sup> Les propriétés optiques ont été mesurées en PL et en CL à 300K sur des fils organisés de deux types : ceux avec un cœur de polarité-N entouré d'une phase Ga et d'autres avec une seule polarité en employant le procédé décrit précédemment.<sup>47</sup> Nous observons la présence d'une bande jaune de défauts seulement dans le cas des fils à polarité mixte, ce qui confirme les propriétés optiques dégradées de la phase Ga en comparaison de la phase N dans les fils.

Ces différences en terme d'émission du bord de bande et de la bande jaune peuvent être liées à une incorporation différente du dopage Si selon la polarité, à une plus grande appétence à l'incorporation des impuretés pour la polarité-N<sup>84,101</sup> et à la présence de lacunes de Ga complexes du type  $\text{V}_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}$  qui sont généralement identifiés pour émettre la bande jaune.<sup>102</sup> On peut faire l'hypothèse que la polarité-N incorpore plus de dopant Si, ce qui aurait tendance à limiter la formation de lacunes de Ga et par conséquent l'émission de la bande de défauts.<sup>103,104</sup>



**Figure 34 :** Propriétés optiques à 300K des fils selon la polarité. (A) Image MEB et mesures de CL avec cartographie d'émission à 3,4 et 2,2 eV sur des fils à polarité mixte obtenus sous flux de silane (CRHEA).<sup>53</sup> (B) Mesures sur fils unique de CL et de PL sur des fils de polarité unique ou mixte obtenus par ajout d'hydrogène dans le gaz vecteur (Waag).<sup>47</sup>

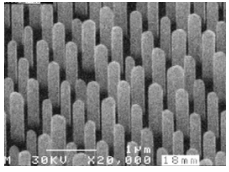
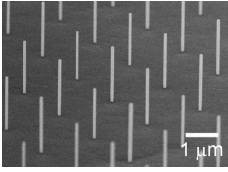
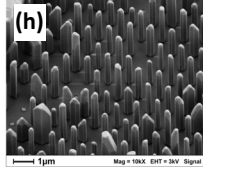
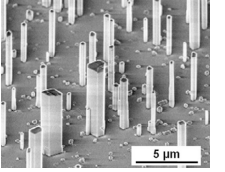
## 4 Bilan des méthodes de croissance des fils GaN par MOVPE

Nous établissons ici un bilan et une comparaison des 4 méthodes originelles de croissance MOVPE de fils GaN, qui ont été précédemment présentées. Les études sur les croissances de fils GaN se sont poursuivies en essayant de combiner les paramètres de ces 4 méthodes. Nous montrerons qu'il est possible aujourd'hui de réaliser par MOVPE des fils organisés d'une grande qualité structurale avec à un excellent contrôle de la croissance, offrant clairement des perspectives industrielles.

### 4.1 Tableau comparatif des méthodes

Les 4 méthodes originelles pour la croissance MOVPE de fils GaN sont comparées<sup>105</sup> dans le **Tableau 1** en termes de paramètres de croissance, de morphologies, de polarité selon les substrats, de propriétés optiques et de mécanismes de croissance. Le tableau donne également les avantages/inconvénients de chacune des méthodes.

Quelles que soient les méthodes, on retrouve des tendances générales sur les paramètres de croissance qui favorisent la formation des fils, à savoir : une température de croissance élevée dans la gamme 950-1100°C, une réduction importante du flux  $\text{NH}_3$  qui doit être combiné à un très faible ratio V/III (<100) et la présence d'une part d'hydrogène dans le gaz vecteur. La polarité joue un rôle déterminant. Les méthodes n°1 et 2 fonctionnent avec la polarité-Ga et peuvent être réalisées sur un substrat saphir/GaN. Dans ce cas, les fils seront mono-domaine de polarité-Ga. Par contre, les méthodes n°3 et 4 nécessitent une polarité-N. Pour cela, il est nécessaire de nitrurer préalablement la surface du substrat saphir (recuit  $\text{NH}_3$  à 1000°C) pour initier la polarité-N. Dans ce cas, les fils obtenus sont généralement de polarité mixte avec une polarité-N dominante, qui rend la croissance sélective plus difficile à mettre en œuvre.

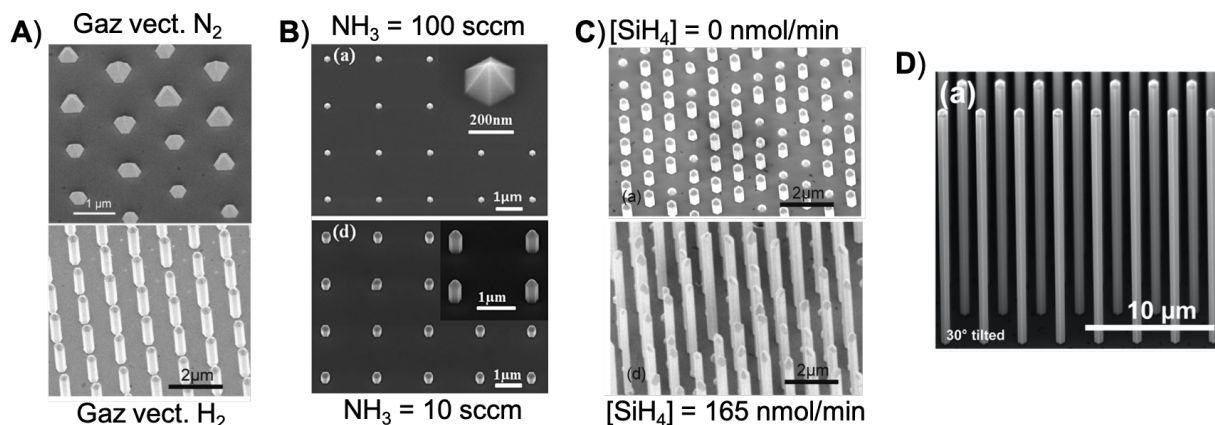
	<b>Méthode n°1</b> Croissances pulsées	<b>Méthode n°2</b> Croissances ultra-faibles flux	<b>Méthode n°3</b> Croissances sous H <sub>2</sub> en gaz vecteur	<b>Méthode n°4</b> Croissances sous fort flux de silane
<b>Images MEB</b>				
<b>Année de publication</b>	2006	2007 (brevet) 2011 (publication)	2010	2010
<b>Paramètre-clé</b>	1,5 < PMGR < 2,5	[TMGa]<1-8 μmol/min [NH <sub>3</sub> ]<500 μmol/min	Ratio H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> > 2	[SiH <sub>4</sub> ] > 150 nm/min
<b>Diamètre</b>	200 – 500 nm	30 – 300 nm	0,2 – 1,5 μm	0,5 – 2,5 μm
<b>Longueur</b>	0,3 – 7 μm (1 – 2 μm/h)	0,5 – 3 μm (1 – 15 μm/h)	1 – 3 μm (5 – 25 μm/h)	5 – 500 μm (10 – 100 μm/h)
<b>Substrats Polarités :</b> ↑ : Ga, ↓ : N	GaN/c-saphir : ↑ Si(111) (+ AlN) : ↑	GaN/c-saphir : ↑	c-saphir* : ↓ (↑**) c̄-GaN : ↓ (↑**)	c-saphir* : ↓ (↑**) AlN/Si(111) : ↓ (↑**) c̄-GaN : ↓ (↑**)
<b>Croissances sélectives</b>	Masque SiO <sub>2</sub> ou Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> sur GaN/c-saphir		Masque SiO <sub>2</sub> ou Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> sur c-saphir et c̄-GaN	
<b>Propriétés optiques</b>	NBE : 100 meV Présence bande jaune	NBE : 1-25 meV Pas de bande jaune	<u>Si dopage n</u> : NBE : 80 meV Pas de bande jaune <u>Sinon</u> Présence bande jaune	NBE : 125 meV + effet Burstein-Moss Bande jaune (si flux de silane réduit)
<b>Mécanismes de croissance</b>	En polarité-Ga, l'hydrogène a tendance à stabiliser les surfaces en plan-r. La réduction du NH <sub>3</sub> réduit la passivation par l'hydrogène et les conditions riches Ga favorisent la présence d'adatoms de Ga sur le plan-r qui augmente la vitesse de croissance du plan-r pour former <i>in fine</i> des fils avec des plans-m		En polarité-N, l'hydrogène a tendance à rendre les plans-r instables, ce qui favorise la formation des plans-m	Formation d'une fine couche de passivation SiN <sub>x</sub> sur les plans-m qui arrête la croissance latérale et sert de masque pour favoriser la croissance verticale
<b>Avantages</b>	- croissances très homogènes de fils GaN organisés	- fils de petits diamètres (<100 nm) - fils avec d'excellentes propriétés optiques	- Facile à mettre en œuvre	- Facile à mettre en œuvre - Méthode très efficace - Croissances rapides
<b>Inconvénients</b>	- durées de croissance très longues - propriétés optiques dégradées	- durée de croissance longues - fenêtre de croissance étroite	- Fils de polarité mixte - hauteur limitée - propriétés optiques dégradées	- Les fils fortement dopés n (10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup> ) - Fils de polarité mixte - propriétés optiques dégradées

**Tableau 1** : Comparaison des 4 méthodes originelles de croissances MOVPE de nanofils GaN (c-saphir\* : saphir qui a été préalablement nitruré, ↑\*\* : phase résiduelle de polarité-Ga).<sup>105</sup>

Notre équipe a contribué de manière significative à l'émergence de cette thématique des fils GaN MOVPE en développant la méthode n°4 (fort flux de silane) tout en mettant au jour les mécanismes de croissance par passivation SiN<sub>x</sub> des parois verticales des fils GaN. Nous avons également été un acteur important de la méthode n°2 (ultra-faibles flux) où nous avons démontré la croissance de fils auto-organisés ayant une émission de seulement 0,95 meV du bord de bande GaN. En comparaison des autres méthodes, l'approche n°4 avec silane est devenue rapidement populaire, car elle est facile à mettre en œuvre et permet d'obtenir des fils de GaN de plusieurs dizaines de μm de haut.

## 4.2 Combinaison des méthodes

D'autres études ont été menées sur la croissance MOVPE de fils GaN en combinant les paramètres de croissance des 4 méthodes originelles. Par exemple, l'ajout d'un flux de silane à 165 nmol/min avec l'utilisation d'hydrogène dans le gaz vecteur (combinaison des méthodes n°3 et 4) a permis d'augmenter la vitesse de croissance de 7 à 28  $\mu\text{m/h}$  sur des fils de polarité-N.<sup>49</sup> Après 2013, d'autres approches ont été développées en se focalisant sur les fils GaN de polarité-Ga qui permettent de réaliser des croissances organisées reproductibles et faciles à mettre en œuvre sur saphir/GaN. La **Figure 35** donne des exemples de combinaison de méthodes qui ont permis d'améliorer la maîtrise de la croissance des fils GaN de polarité-Ga, sans avoir recours systématiquement à des croissances pulsées ou ultra-faibles flux. Ces études ont notamment été menées par le groupe de Waag en collaboration avec les équipes R&D d'Osram. La **Figure 35A** montre que l'utilisation d'un gaz vecteur pur  $\text{H}_2$  en comparaison du  $\text{N}_2$  permet d'obtenir des fils avec des ratios V/III de l'ordre de 30-50, comme observé pour les fils de polarité-N dans la méthode n°3, sans pour autant utiliser des ultra-faibles flux.<sup>106</sup> Le CRHEA a montré avec un ratio  $\text{H}_2/\text{N}_2=0,4-1,3$  qu'une réduction drastique du flux de  $\text{NH}_3$  (V/III=80) est nécessaire pour passer d'une forme pyramidale à filaire (**Figure 35B**).<sup>107</sup> A titre de comparaison, le groupe de Dapkus (Univ. Southern California) a obtenu des croissances en ultra-faibles flux de  $\text{NH}_3$  avec un ratio V/III<10 sous un gaz vecteur pur  $\text{N}_2$ .<sup>23</sup> Sans pouvoir être affirmatif en l'absence de toutes les données expérimentales, il semble que la présence d'hydrogène dans le gaz vecteur permet de travailler avec des flux  $\text{NH}_3$  et des ratios V/III plus élevés. Ce point est en contradiction avec la stabilité des plans- $r$  *via* la passivation hydrogène en polarité-Ga (voir **Figure 11**). Les mécanismes restent donc à éclaircir, mais la passivation ne jouerait plus son rôle dans les conditions spécifiques sous faibles ratios V/III,<sup>106</sup> avec peut-être des phénomènes de gravure des plans- $r$  par le  $\text{H}_2$ .



**Figure 35** : Exemples de croissances de fils GaN de polarité-Ga réalisées en combinant les paramètres-clés des méthodes originelles, vues précédemment : A) Effet de la nature du gaz vecteur : pur  $\text{N}_2$  ou pur  $\text{H}_2$ ,<sup>106</sup> B) Effet de la réduction du flux de  $\text{NH}_3$  de 100 à 10 sccm,<sup>107</sup> C) Effet du silane à 165 nmol/min,<sup>106</sup> D) croissances optimisées par Univ. Braunschweig/Osram combinant un gaz vecteur  $\text{H}_2$ , du silane (900 nmol/min) et un faible ratio V/III (50).<sup>108</sup>

L'injection d'un fort flux de silane (méthode n°4) a également été réalisée avec des fils organisés de polarité-Ga. Comme pour les fils de polarité-N, cette approche avec silane

se révèle efficace, comme le montre la [Figure 35C](#) où la vitesse augmente de 2 à 16  $\mu\text{m/h}$  grâce à un flux de silane de 165 nmol/min.<sup>106</sup> Il est même possible d'atteindre des vitesses de 40  $\mu\text{m/h}$  pour un flux de silane de 330 nmol/min, en utilisant des flux de TMGa et  $\text{NH}_3$  normaux (134 et 4400  $\mu\text{mol/min}$ ).<sup>63</sup> La présence de Si a été également détectée par des mesures Auger sur les parois des fils de polarité-Ga, ce qui confirme un mécanisme identique de passivation par le  $\text{SiN}_x$  des plans-*m* sous l'effet du fort flux de silane.<sup>63</sup> Ici, de manière étonnante, les plans-*r* qui sont généralement présents au sommet des fils de polarité-Ga ne semblent pas être passivés par le silane, ce qui permet la croissance verticale. Là encore, les mécanismes de croissance ne sont pas complètement compris, cependant l'hypothèse d'une passivation  $\text{SiN}_x$  des plans-*r* moins efficace que celle des plans-*m* est vraisemblable, car elle permettrait aussi d'expliquer la croissance des phases résiduelles de polarité-Ga au sein des fils GaN en polarité-N.

Il semble aujourd'hui acquis qu'il est possible de sortir des conditions ultra-faibles flux pour réaliser des croissances de fils de polarité-Ga à condition de travailler avec un gaz vecteur riche en hydrogène, un ratio V/III autour de 30 et un fort flux de silane pour des flux de TMGa et  $\text{NH}_3$  normaux.<sup>63</sup> Comme le montre la [Figure 35D](#), ce type de croissances a été utilisé avec succès par Osram sur des substrats 4" saphir/GaN avec les conditions suivantes : TMGa=134  $\mu\text{mol/min}$  (60 sccm),  $\text{NH}_3$ =6,7 mmol/min (150 sccm), V/III=50 et Silane=900 nmol/min et une étape de nucléation réalisée dans les conditions standard.<sup>108,109</sup> Cette approche qui combine finalement les méthodes n°3 et 4 sur des fils de polarité-Ga est devenue aujourd'hui une méthode conventionnelle, car elle a l'avantage d'être reproductible, rapide et facile à mettre en œuvre. Chaque laboratoire ou industriel a développé ses propres recettes en combinant et en optimisant soigneusement les paramètres-clés, tels que la température, le ratio  $\text{H}_2/\text{N}_2$  du gaz vecteur, le ratio V/III et les flux de TMGa,  $\text{NH}_3$  et silane.

### 4.3 Impact sur les dislocations

Il est important de mentionner que les fils GaN sont d'une grande qualité cristalline quelles que soient les méthodes de croissance, en comparaison des croissances classiques planaires.<sup>31,53,110,111</sup> En effet, nous constatons une absence quasi-totale de dislocation, même pour des fils de plusieurs micromètres de diamètre, quels que soient la polarité des fils et le type de substrat utilisé. La [Figure 36](#) montre deux exemples archétypes de microfils GaN, l'un de polarité-N obtenu sur saphir,<sup>53</sup> et l'autre de polarité-Ga sur AlN/Si(111).<sup>31</sup> Dans les deux cas, les dislocations issues de l'interface avec le substrat ont tendance à se courber pour aboutir sur les facettes verticales. Cette courbure a lieu aux pieds des fils GaN pour laisser une structure cristalline sans dislocation au-delà de 300-500 nm de hauteur. Cette courbure des dislocations est énergiquement favorable grâce à la présence à proximité de surfaces libres, comme dans le cas des croissances ELOG en structure triangulaire.<sup>112</sup> La croissance de fils GaN joue un véritable rôle de filtrage des dislocations qui est d'autant plus efficace que le diamètre des fils est petit. Ce phénomène surtout observé pour les fils submicroniques reste malgré tout très efficace avec des microfils jusqu'à un diamètre de 5  $\mu\text{m}$ . L'absence de dislocation rend les microfils très solides aux contraintes, notamment en flexion pour

les fils de très grandes longueurs, ce qui constitue un vrai avantage pour les intégrer dans des dispositifs flexibles. Cette structure cristalline sans défaut étendu est un grand atout des fils GaN.

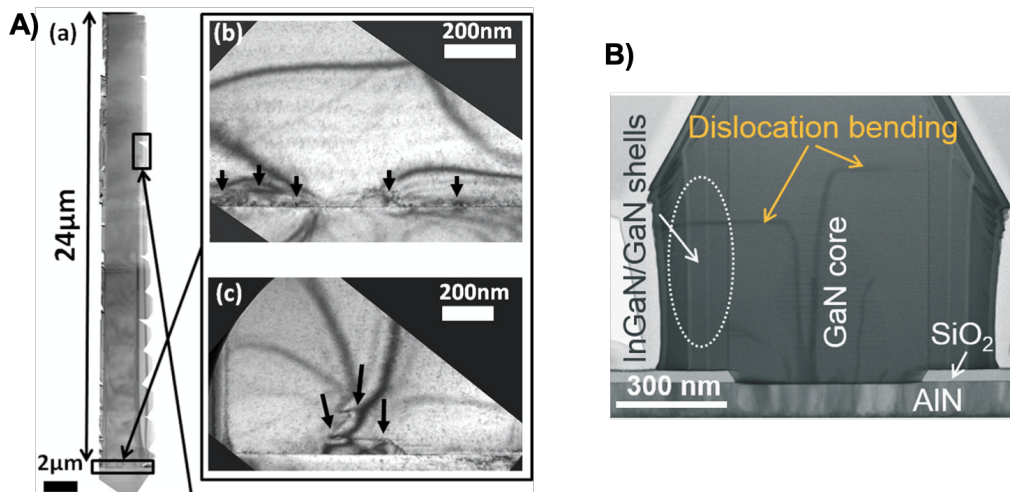


Figure 36 : Exemples de courbure des dislocations aux pieds de microfils GaN : A) Fil de polarité-N sur saphir (CRHEA),<sup>53</sup> B) Fil de polarité-Ga sur AlN/Si (Univ. Nagoya).<sup>31</sup>

#### 4.4 Conclusion et perspectives d'applications

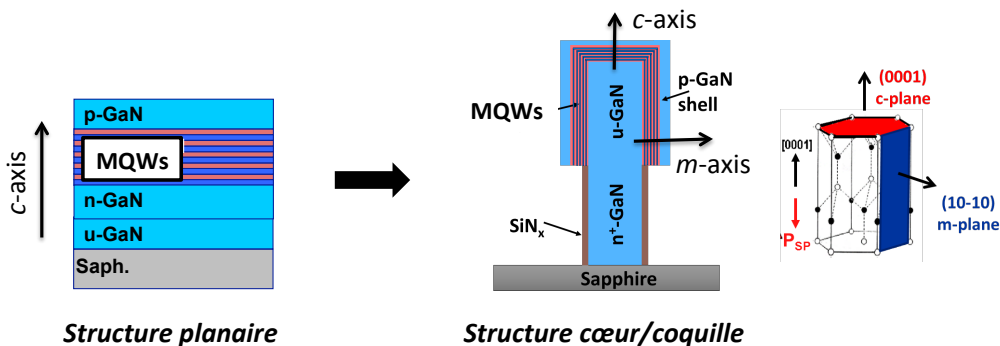
Depuis les travaux pionniers d'Hersee en 2006, il y a eu des efforts considérables pour contrôler la croissance de fils GaN non-catalysés par MOVPE. Il aura finalement fallu une décennie pour établir les conditions de croissance des fils GaN, qui sont aujourd'hui bien établies. Pourtant, il y a eu beaucoup d'échecs et de tâtonnements, tellement les conditions de croissance des fils sont aux antipodes des conditions standard des couches planaires. Notre approche à partir d'un fort flux de silane a été déterminante, car c'est la seule manière d'obtenir des fils de plusieurs dizaines ou centaines de micromètres de long. La passivation des parois verticales des fils par la formation spontanée d'une couche  $\text{SiN}_x$  via le flux de silane permet à la fois de stopper la croissance latérale et d'augmenter drastiquement la vitesse de croissance verticale. Aujourd'hui, la croissance de fils GaN organisés est parfaitement maîtrisée par de nombreux groupes de recherche et également par des acteurs industriels. La qualité cristalline des fils GaN avec une réduction drastique des dislocations, la possibilité de croissance sur des substrats Si de grande taille et l'accès aux surfaces plan- $m$  non-polaires vont susciter beaucoup d'intérêts et d'espoirs pour augmenter d'avantage l'efficacité des LED visibles.





# Chapitre II : Croissance de puits quantiques InGaN cœur-coquille pour l'émission visible

Les LED sont aujourd'hui omniprésentes dans notre quotidien. Notamment, les LED bleues à base de semiconducteurs nitrures sont particulièrement performantes avec des rendements supérieurs à 80%. Elles ont permis l'émergence des LED blanches pour l'éclairage par excitation de phosphores jaunes déposés en surface. Aujourd'hui, les ampoules LED dominent largement le marché de l'éclairage et remplacent rapidement les autres technologies grâce à leur grande durée de vie (>20000 h), leur faible consommation (<10W), leur faible encombrement et leur coût qui diminue de jours en jours. La croissance d'une structure de LED bleue est classiquement réalisée de manière planaire par MOVPE sur substrat saphir selon l'axe- $c$  (0001), comme illustrée sur le schéma de gauche de la [Figure 37](#). La structure comprend l'épitaxie d'une couche épaisse de GaN non-dopée, suivie d'une couche de n-GaN (dopage avec des atomes de Si), de plusieurs puits quantiques de quelques nanomètres (<5 nm) d'InGaN avec 15-20% d'indium dans des barrières GaN d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur et d'une couche finale p-GaN. Les propriétés remarquables d'émission de lumière des puits quantiques d'InGaN sont liées aux inhomogénéités d'alliage à l'échelle nanométrique (distribution aléatoire binomiale) qui localisent les porteurs dans les zones plus riches en In. Ce phénomène de localisation propre à l'InGaN limite la diffusion des porteurs jusqu'aux chemins de recombinaisons non-radiatifs (défauts d'interfaces, dislocations, défauts ponctuels, etc.) expliquant ainsi le fort rendement quantique interne (> 80%) des puits InGaN malgré la présence d'une forte densité de défauts.



*Figure 37 : Passage de la structure LED planaire classique selon l'axe de croissance  $c$  (0001) à une structure cœur-coquille sur des fils de GaN selon l'axe  $m$  ( $10\bar{1}0$ ).*

Dans ce contexte, une fois maîtrisée la croissance de fils GaN, l'intégration de puits quantiques InGaN a très rapidement émergé pour la réalisation de LED à nanofils.<sup>113</sup> La croissance de puits quantiques InGaN a d'abord été réalisée par MBE, car cette technique a permis la croissance des premiers nanofils de GaN. La MBE est une méthode de dépôt par voie physique qui est, par conséquent, directionnelle. Les densités de nanofils obtenues par MBE étant très élevées, les puits quantiques InGaN sont obtenus de manière axiale par la réalisation de LED.<sup>114,115</sup> Au contraire, la MOVPE est une technique de dépôt par voie chimique. Ainsi, les réactifs présents dans la phase gazeuse vont réagir avec l'ensemble des surfaces présentes, et est par essence non-directionnelle. La MOVPE va donc être la technique-phare pour le développement des croissances cœurs-coquilles. Notre équipe a été pionnière dans ce domaine avec la démonstration en 2011 de puits InGaN cœur-coquille sur des fils GaN non-catalysés qui a permis la réalisation de  $\mu$ LED à fils uniques émettant dans le bleu.<sup>116</sup> Ce résultat a ouvert la possibilité de réaliser des structures LED en géométrie cœur-coquille, comme illustré sur la [Figure 37](#). Ce chapitre dresse un état de l'art des connaissances acquises depuis une décennie sur les puits InGaN en géométrie cœur-coquille dans la perspective de fabriquer des LED à nanofils,<sup>117</sup> en faisant figurer nos contributions dans ce domaine.

## 1 L'approche cœur-coquille : une voie à explorer

### 1.1 Les avantages de la géométrie cœur-coquille

A partir de 2011, l'approche filaire avec une structure LED cœur-coquille a suscité un fort engouement. Quatre aspects ont particulièrement encouragé le développement de ces structures :

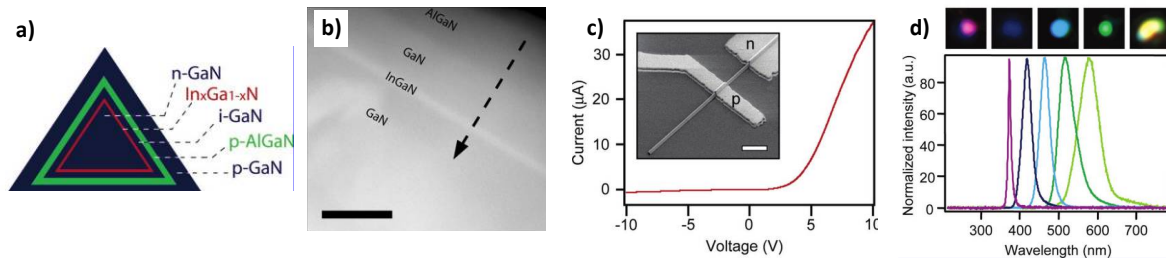
- **Réduction drastique des défauts étendus** : les nanofils GaN sont généralement exempt de défauts structuraux étendus grâce à la relaxation élastique liée aux surfaces libres. Nous observons le même phénomène avec les microfils, où le nombre de dislocations est fortement réduit. Cette propriété permet la croissance de fils GaN sur des substrats ayant des différences importantes de paramètres de maille ou/et de coefficients de dilatation thermique. En particulier, la croissance de fils GaN directement sur substrat Si est possible,<sup>75</sup> alors qu'un empilement complexe ou une micro-structuration sont nécessaires pour l'épitaxie du GaN sur substrat Si, qui est d'autant plus difficile à obtenir que la taille du substrat de Si est grande.<sup>73</sup>
- **Croissance sur une surface plan- $m$  non-polaire** : L'épitaxie des puits InGaN sur les facettes verticales des fils GaN correspond à une croissance sur des plans- $m$  selon la direction  $(10\bar{1}0)$ . Cette direction est dite non-polaire car elle est perpendiculaire à l'axe- $c$   $(0001)$  qui correspond à la direction du champ électrique interne du GaN. La présence de ce champ est liée à deux phénomènes conjugués. Premièrement, comme le cristal GaN n'est pas centro-symétrique, une polarisation électrique spontanée ( $P_{sp}$ ) va se créer, à cause de la plus grande

électronégativité des atomes N que ceux de Ga. Deuxièmement, la croissance d'hétérostructures génère des déformations qui vont conduire à la formation d'un champ de polarisation piézoélectrique le long de l'axe-c. Cette polarisation électrique interne a des effets importants sur les propriétés des puits quantiques. D'abord, ce champ électrique sépare les fonctions d'onde des électrons et des trous dans les puits et incline la structure de bande. Par conséquent, nous observons un décalage vers le rouge de l'émission des puits quantiques en comparaison de puits quantiques équivalents ayant une structure de bande plate sans champ électrique. Ce phénomène, appelé l'effet Stark, sera d'autant plus prononcé que l'épaisseur des puits sera grande. La séparation spatiale des fonctions d'onde diminue significativement leur recouvrement réduisant la force d'oscillateur et la probabilité de recombinaison radiative. Cet effet prolonge la durée de vie des porteurs ce qui augmente la probabilité que ces porteurs soient capturés par des centres de recombinaison non-radiatifs. Par conséquent, l'effet Stark va contribuer à limiter l'efficacité quantique interne des puits quantiques. La croissance des puits sur des surfaces non-polaires permet de s'affranchir de l'effet Stark, ouvrant ainsi la voie à une augmentation de l'efficacité des LED. Ce type de surface non-polaire permettrait aussi de réaliser des LED travaillant à très hautes fréquences pour des applications LiFi (communication sans fil par la lumière) grâce à la réduction de la durée de vie des porteurs.

- **Augmentation de la surface active émissive :** Avec une géométrie cœur-coquille, une augmentation importante de la surface active peut être obtenue en comparaison à l'approche planaire. En considérant des fils cylindriques, la surface active est directement proportionnelle au rapport d'aspect des fils.<sup>118</sup> L'augmentation de la surface active permet aussi de réduire la densité de courant, afin de limiter l'effet du « *droop efficiency* » correspondant à une diminution de l'efficacité avec l'augmentation de la densité du courant (lié aux recombinaisons Auger qui ont lieu dans la bande de conduction).
- **Amélioration de l'extraction de la lumière :** Le fort indice optique du GaN (2,3) limite drastiquement l'extraction de la lumière dans les structures planaires et nécessite des traitements pour rendre les surfaces rugueuses. La croissance de nanofils permet d'obtenir naturellement des surfaces rugueuses favorables à la diffusion de la lumière dans tout l'espace. Par ailleurs, les fils de GaN ayant un diamètre supérieur à 500 nm peuvent guider la lumière le long du fil et faciliter l'extraction de la lumière par le haut de fils.

## 1.2 Réalisations pionnières sur fils GaN catalysés

Les premières croissances de puits quantiques InGaN cœur-coquille ont été réalisées par le groupe de Lieber (Harvard). Dès 2004, la fabrication d'une nanoLED en contactant un fil unique a même été démontrée.<sup>3</sup> Comme le montre la [Figure 38](#), la couleur des nanoLED peut être modulée du bleu jusqu'au jaune en faisant varier la composition en Indium dans les puits quantiques.<sup>10</sup>



**Figure 38** : Première réalisation de nanoLED à partir de fils GaN catalysé triangulaire par le groupe de Lieber. a,b) schéma et image TEM de la structure cœur-coquille incluant un puits InGaIn, c) courbe I-V de la nanoLED à fils uniques, d) modulation de l'émission en modifiant la composition d'In dans le puits quantique.

Malgré cette prouesse qui a permis la miniaturisation à l'extrême d'une LED, il est difficile d'imaginer pouvoir fabriquer des dispositifs à partir de fils catalysés. D'une part, la croissance de fils catalysés n'est pas contrôlée, et d'autre part, la direction cristalline de croissance selon les directions  $a$  ou  $m$  et la forme triangulaire ne sont pas favorables à une croissance homogène cœur-coquille, puisque les trois surfaces latérales ne sont pas cristallographiquement équivalentes.<sup>11</sup> Par conséquent, la vitesse de croissance des hétérostructures n'est pas identique d'une facette à l'autre (voir Figure 1), ce qui peut générer des contraintes avec courbure des fils et des propriétés d'émission différentes. Toutefois, ces résultats ont suscité un réel enthousiasme pour les structures cœurs-coquilles avec l'idée de partir des fils GaN non-catalysés d'axe- $c$  permettant la croissance des puits InGaIn sur des plan- $m$  non-polaires avec l'ambition de pouvoir améliorer les dispositifs LED actuels.

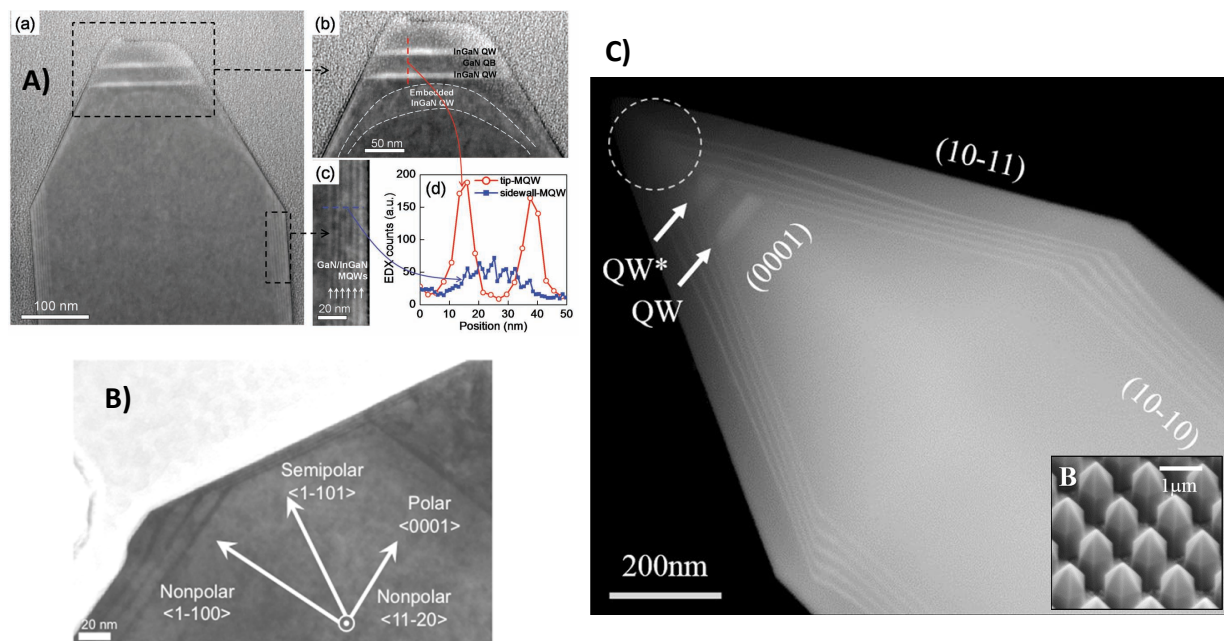
## 2 Croissance cœur-coquille selon la polarité des fils de GaN

Avec l'émergence vers 2010 des fils GaN non-catalysés, les premières LED à nanofils intégrant une structure cœur-coquille sont réalisées avec succès à partir de 2011. D'une manière générale, les conditions de croissances des puits InGaIn cœur-coquille sont similaires à celles utilisées traditionnellement pour les croissances planaires. La température de croissance de l'InGaIn doit être abaissée vers 750°C pour permettre une bonne incorporation d'In et la pression est dans la gamme de 200-400 mbar. Par ailleurs, les barrières GaN sont généralement élaborées à plus hautes températures (env. 850°C). Ces températures inférieures à 1000°C vont favoriser la croissance en géométrie cœur-coquille.

En 2011, notre équipe a été la première à démontrer la fabrication d'une LED avec des fils GaN de polarité-N,<sup>116</sup> alors qu'au même moment l'équipe de GC. Yi (Univ. Séoul) a aussi réalisé une LED avec des fils de polarité-Ga.<sup>119</sup> Ces premiers résultats vont donner le « la », puisque deux grandes tendances vont se dégager suivant la polarité des fils.

## 2.1 Fils GaN de polarité-Ga

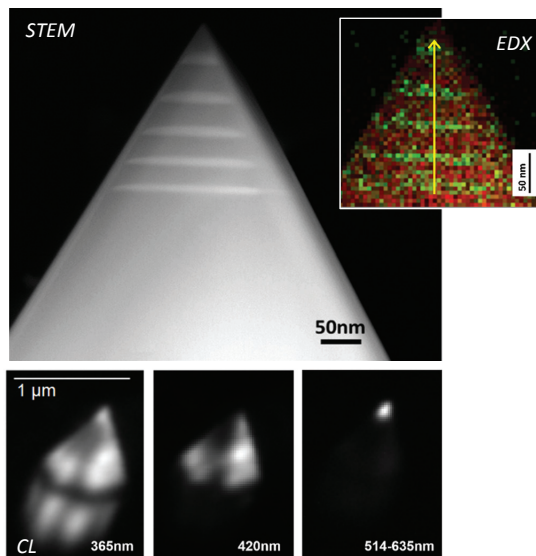
Les fils GaN de polarité-Ga sont obtenus quand la croissance est réalisée sur saphir/GaN où la couche de GaN impose la polarité-Ga aux fils. Les approches « *top-down* » par gravure d'une couche épaisse de GaN couplé à une gravure humide KOH ou/et recroissance latérale de GaN permettent aussi de réaliser ce type de fils. Ainsi, les fils de polarité-Ga sont les plus courants et de nombreux travaux ont été publiés sur la croissance cœur-coquille de puits quantique InGaN sur ces fils. Les fils de polarité-Ga se distinguent généralement par leur forme en « crayon ». Leur sommet est formé soit d'une pyramide hexagonale avec des facettes inclinées semi-polaires (généralement selon le plan-*r* ( $10\bar{1}1$ )), soit d'une pyramide tronquée avec une facette plate en plan-*c*.



**Figure 39** : Trois exemples de croissance MOVPE de puits quantiques InGaN sur des fils GaN de polarité-Ga à partir d'images TEM sur des tranches de fils élaborées par FIB : A) groupe de GC. Yi (Univ. Seoul),<sup>119</sup> B) groupe de Dapkus (Univ. Southern California)<sup>120</sup> et C) groupe d'Amano (Univ. Nagoya).<sup>121</sup>

Des exemples de croissance cœur-coquille de puits InGaN sur des fils de polarité-Ga sont donnés à la **Figure 39**. La croissance des puits InGaN a effectivement bien lieu de manière isotrope sur les parois plan-*m* avec des épaisseurs contrôlées des puits et des barrières. Néanmoins, les puits se déposent également au sommet des fils avec des vitesses de croissance extrêmement différentes selon les 3 types de facettes : plan-*m*, plan-*r* et plan-*c*. Par rapport aux plans-*m*, les **Figure 39A** et **Figure 39B** montrent des vitesses de croissance 5x plus faibles sur les plans-*r* et à l'inverse 5 à 10x plus rapides sur les plans-*c*.<sup>119,120</sup> Par ailleurs, les mesures EDX montrent une composition nettement plus riche en In pour les puits InGaN en plan-*c* que ceux en plan-*m* (voir **Figure 39A**). Des études plus récentes<sup>121,122</sup> confirment cette augmentation drastique de la vitesse de croissance sur le plan-*c*, comme le montre l'image STEM de la **Figure 39C**. Sur cet exemple, la vitesse de croissance selon l'axe-*c* étant la plus grande, cette facette a tendance à disparaître rapidement, si bien qu'il n'y a plus la facette sommitale plan-*c* après le 2<sup>e</sup> puits quantique. On peut justement noter une augmentation (x2) de la vitesse

de croissance localisée au niveau du sommet des facettes semi-polaires après le 2<sup>e</sup> puits quantique, ce qui change légèrement l'inclinaison des puits sur les facettes semi-polaires. Ce phénomène s'explique par une accumulation d'adatoms Ga et In au sommet qui ne sont plus consommés par la facette plan-c. Comme cette augmentation de vitesse de croissance se cantonne sur la moitié supérieure des facettes plan-r, la longueur de diffusion des adatoms peut s'estimer inférieure à 300 nm. Un autre exemple est donné à la [Figure 40](#), qui montre un ensemble de 5 puits sur la facette sommitale plan-c d'un fil de GaN.<sup>122</sup> Il est intéressant, ici, de constater que l'épaisseur du puits et de la barrière augmente d'un facteur 1,2 à chaque nouveau puits quantique, ce qui indique que la vitesse de croissance plan-c est directement corrélée à la surface de la facette plan-c: comme la captation d'adatoms issus des plan-r est identique sur la facette sommitale plan-c, plus celle-ci est petite et plus les adatoms s'accumulent<sup>123</sup> et, par conséquent, plus la vitesse de croissance plan-c augmente localement au sommet du fil. L'analyse EDX de cette pointe confirme la présence d'indium dans les puits (cartographie verte) et montre aussi que la composition en Indium augmente d'autant plus que le puits est proche de l'apex.<sup>122</sup> Cet enrichissement en In est attribué à l'augmentation de la vitesse de croissance d'un puits à l'autre qui limite la désorption de l'In.<sup>124</sup> Ce phénomène propre à la croissance MOVPE de l'InGaN expliquerait également la plus grande composition en In des puits InGaN sur les plans-c que sur les plans-m, observée sur le fil de la [Figure 39A](#).

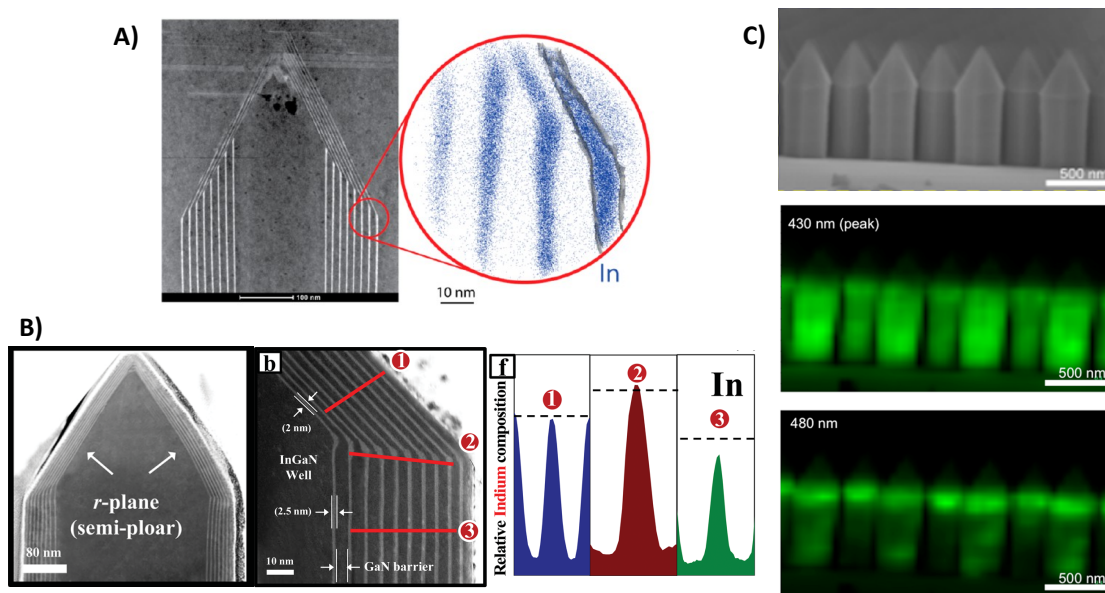


*Figure 40 : Etude spécifique de la pointe d'un fil GaN de polarité-Ga avec 5 puits quantiques InGaN. Image STEM, cartographie EDX du Ga (rouge) et de l'In (vert) et carto-graphie d'émission établie par CL pour trois gammes de longueur d'onde (365, 420 et 514-635 nm).<sup>122</sup>*

L'épaisseur et la composition des puits InGaN étant différentes d'une facette à l'autre, la longueur d'onde d'émission des puits va fortement varier, allant du bleu jusqu'au rouge. Par exemple, les cartographies de CL de la [Figure 40](#) montrent une émission dans le bleu des puits semi-polaires, alors que le sommet du fil émet dans la gamme vert-rouge à cause de l'enrichissement en In des puits en plan-c. Cette approche sous forme de pyramides est connue pour être une des méthodes pour réaliser des puits InGaN riche-In sur la facette plan-c afin d'obtenir une émission rouge.<sup>123,125</sup> Cette solution est particulièrement intéressante en MOVPE où il est difficile d'atteindre des compositions en In supérieures à 25%. Cette géométrie en pyramide permet d'augmenter localement

la collecte d'adatoms d'In sur la facette sommitale plan-*c* et d'atteindre *in fine* des compositions de 35 à 40% pour une émission rouge.

Une seconde singularité des croissances de puits InGaN sur les fils de polarité-Ga est la présence d'un « *bourrelet* » sur le plan-*m* au niveau de la jonction plan-*m*/plan-*r*, qui est bien visible dans les [Figure 39B](#) et [Figure 39C](#). Ce phénomène est lié à la présence à proximité du plan-*r*. En effet, la vitesse de croissance du plan-*r* étant plus faible, les adatoms Ga et In ont le temps de diffuser jusqu'au plan-*m* et de s'y incorporer grâce à la plus grande vitesse de croissance du plan-*m*. Ainsi, une partie des adatoms de Ga et In des plans-*r* est captée, ce qui augmente localement l'épaisseur déposée. On peut y voir un phénomène identique à celui déjà observé pour la facette sommitale plan-*c*.



**Figure 41** : Etude spécifique de la jonction entre les plans-*r* et les plans-*m* des fils GaN de polarité-Ga intégrant des puits InGaN. A) Image STEM associée à une cartographie en In obtenue par tomographie à sonde atomique,<sup>126</sup> B) Images STEM d'un sommet de fil avec une analyse EDX à la jonction,<sup>127</sup> C) Image MEB et cartographies d'émission à 420 et 480 nm en CL du réseau de fils organisés de la [Figure 39B](#).<sup>120</sup>

La [Figure 41](#) donne des exemples de la littérature sur la caractérisation structurale et optique de la jonction plan-*r*/plan-*m*. Un enrichissement en In est observé juste au niveau de la jonction par des mesures de tomographie par sonde atomique ([Figure 41A](#)) et EDX ([Figure 41B](#)).<sup>126,127</sup> Comme déjà mentionné, cette augmentation en In est attribuée à une vitesse de croissance localement augmentée qui limite la désorption de l'Indium.<sup>124</sup> Par conséquent, une émission à plus grande longueur d'onde est généralement observée à la jonction correspondant à cette zone enrichie en In.<sup>128</sup> Sur un réseau de fils organisés (fils identiques à la [Figure 39B](#)), une émission CL à 480 nm est localement observée au niveau de la jonction plan-*r*/plan-*m* sur la [Figure 41C](#), alors que les puits plans-*m* émettent à 430 nm de manière uniforme le long des facettes verticales.<sup>120</sup>

Dans le cas des croissances pulsées, il est possible de contrôler la forme du sommet des fils GaN (pyramide ou pyramide tronquée) en modifiant les temps d'injection et d'arrêt des précurseurs. Plusieurs équipes ont montré qu'en partant d'un fil GaN en pyramide,



la croissance de puits quantiques InGaN se limite seulement aux facettes verticales (voir Figure 42). Dans ce cas, on tire parti de l'absence de plan-*c* et de la croissance très lente sur plan-*r* des puits InGaN. Ce type de fils sans croissance parasite de puits InGaN au sommet est intéressante pour la réalisation de LED à nanofils, car nous verrons après que l'injection du courant se fait préférentiellement par le sommet des fils. La Figure 42A montre la croissance de puits InGaN sur les deux formes de fils GaN en pyramide (A) ou en pyramide tronquée (A').<sup>129</sup> Dans le cas des fils se finissant en pyramide, l'émission vers 500 nm liée aux croissances parasites au sommet est supprimée, comme le montre la Figure 42B.<sup>130</sup> C'est l'approche qui a été choisie par la société GLÖ pour son développement de LED à nanofils.<sup>131,132</sup> Sur la Figure 42C montrant les fils de GLÖ, il reste néanmoins une petite contribution vers 480 nm, qui est liée à la partie riche In à la jonction plan-*r*/plan-*m*, comme le montre les mesures de CL.

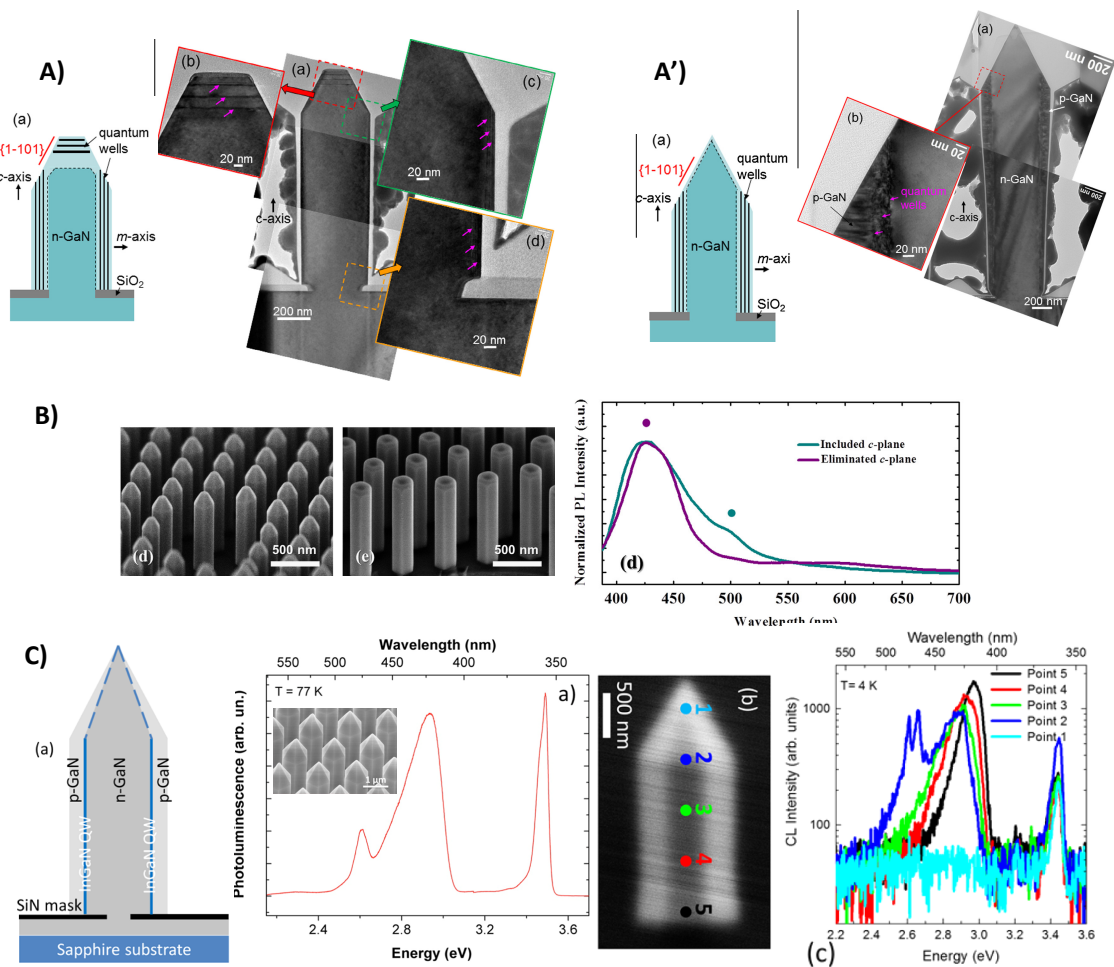


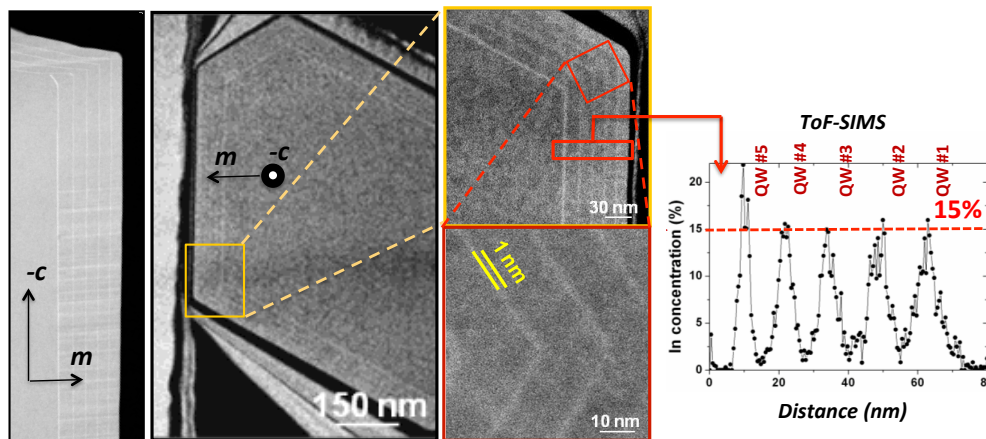
Figure 42 : Trois exemples de la littérature montrant la possibilité d'éviter les croissances parasites de puits InGaN sur le sommet des fils de polarité-Ga. A) Groupe de CC. Yang (National Taiwan Univ.),<sup>129</sup> B) Groupe de Amano (Nagoya),<sup>133</sup> C) Fils de GLÖ (Suède) et le groupe de Tchernycheva (C2N).<sup>131,132</sup>

Il est intéressant de remarquer sur les spectres de CL mesurés le long du fil GaN de la Figure 42C que la contribution provenant du puits quantique plan-*m* se décale progressivement, ce qui est le signe d'un enrichissement de la composition en In en se rapprochant du sommet,<sup>132</sup> donnant une émission large du puits en PL. Ce phénomène a été régulièrement observé<sup>56,134-139</sup> et dépend des fils (densité, facteur de forme) et des conditions de croissance des puits InGaN (température, pression, ratio V/III).

## 2.2 Fils de GaN de polarité-N

Les fils GaN de polarité-N sont communément obtenus à partir d'un substrat saphir nitruré (recuit à 1100°C sous NH<sub>3</sub>). Ces fils se caractérisent généralement par un sommet plat, correspondant à une facette plan-*c* orientée dans la direction (000 $\bar{1}$ ).

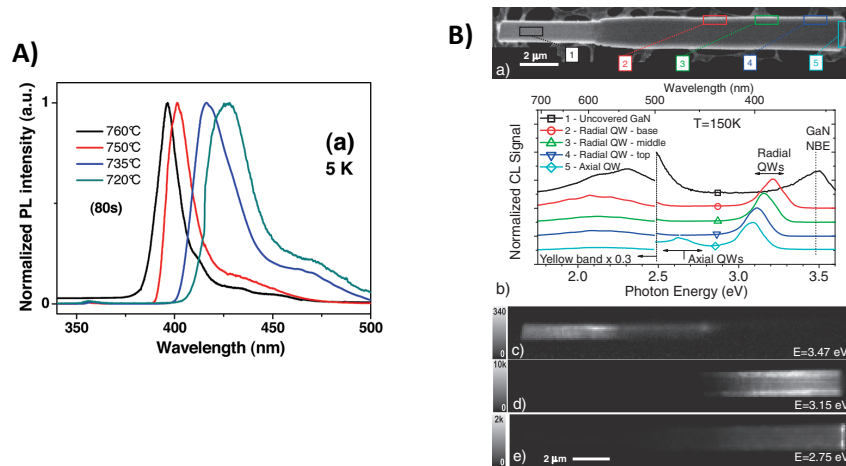
Notre équipe a été la première à publier la croissance de puits InGaN cœur-coquille sur des fils de polarité-N.<sup>116</sup> La **Figure 43** montre les caractérisations structurales de ces puits InGaN en plan-*m* à partir d'images STEM en coupes transversales et longitudinales et d'une analyse ToF-SIMS. Une croissance cœur-coquille homogène est observée avec la possibilité de réduire l'épaisseur des puits InGaN jusqu'à 1 nm. Une composition d'environ 15% en indium est obtenue par les mesures locales ToF-SIMS sur un fil unique. Cette valeur est légèrement inférieure à celle mesurée pour des puits InGaN planaires sur plan-*c* réalisés dans des conditions de croissance identiques (18,5%).<sup>116</sup>



**Figure 43** : Analyses structurales de puits InGaN cœurs-coquilles. Images STEM en coupe longitudinale et transversale combiné à une analyse ToF-SIMS sur fil unique pour déterminer la composition en indium des puits en cœur-coquille.<sup>116</sup>

Ces fils montrent d'excellentes propriétés optiques avec une émission intense dans le bleu jusqu'à température ambiante. La **Figure 44A** montre les mesures de PL à 5K sur un ensemble de fils pour 4 échantillons élaborés en diminuant la température de croissance des puits InGaN afin d'augmenter la composition en In. Les pics correspondent à l'émission des puits quantiques InGaN cœurs-coquilles. L'absence d'émission du GaN à 5K est un signe de la bonne efficacité des puits quantiques. Le décalage vers le rouge et l'élargissement du pic d'émission est cohérent avec un enrichissement en In des puits InGaN en réduisant la température de croissance. Un point important à noter est la présence d'une 2<sup>e</sup> contribution moins intense située à plus grande longueur d'onde. Pour comprendre son origine, des mesures CL ont été réalisées sur fils uniques et sont montrées à la **Figure 44B**.<sup>140</sup> D'abord, la cartographie CL à 3,15 eV (~400 nm) confirme bien que le pic principal provient des puits cœurs-coquilles. A noter que l'émission se décale vers le rouge à mesure que l'on s'approche du sommet, qui est lié à une variation d'In ou/et d'épaisseur des puits InGaN le long du fil, comme cela a déjà été remarqué pour les fils de polarité-Ga. Ensuite, les mesures CL révèlent l'apparition d'un pic à 2,75 eV (~450 nm) à l'extrémité du fil (Zone 5) qui est bien visible sur la cartographie CL.

Ceci est le signe d'une zone riche In située au sommet des fils et qui explique le 2<sup>e</sup> pic à plus grande longueur d'onde.



**Figure 44** : Propriétés optiques des puits InGaN coeurs-coquilles. A) PL à 5K sur un ensemble de fils avec des puits réalisés à différentes températures,<sup>116</sup> B) CL sur fil unique combinant une image MEB, des spectres mesurés dans 5 zones différentes et les cartographies d'émission à 357, 393 et 450 nm.<sup>140</sup>

Des études structurales ont été menées pour comprendre ces propriétés optiques.<sup>141</sup> La Figure 45A montre une image STEM du sommet des fils de polarité-N couplée à des mesures locales EDX sur l'indium. En plus des puits verticaux sur plan-*m* et des puits horizontaux sur plan-*c*, on note la présence d'une facette plan-*r* sur le pourtour du sommet. Par similitude aux fils de polarité-Ga, nous aurions pu penser que la facette riche In correspond aux puits InGaN du plan-*c*. Pourtant, ce n'est pas le cas. Les puits sur plan-*r* sont plus épais (x 1,5-2) et plus riche en In d'après les mesures EDX, ce qui est consistant avec un enrichissement en In avec la vitesse de croissance.<sup>124</sup> Ce résultat a été observé par d'autres groupes.<sup>142-144</sup> La Figure 45B montre aussi un enrichissement en In uniquement sur le plan-*r* semi-polaire (voir la cartographie EDX en In).<sup>142</sup> Le groupe de Waag (Univ. Braunschweig) a aussi mis en évidence la présence des mêmes petits plans-*r* au sommet des fils (Figure 45C).<sup>118,144</sup> Des cartographies CL de la Figure 45D montrent une émission à 430 nm juste sur le pourtour du sommet, alors que les puits verticaux en plan-*m* émettent à 400 nm,<sup>143</sup> ce qui va bien dans le sens d'un enrichissement en In localisé sur les plans-*r*.

Par ailleurs, il est important de remarquer sur les exemples de la Figure 45 que la vitesse de croissance des puits InGaN selon l'axe  $\bar{c}$  est généralement beaucoup faible en comparaison de la croissance en plan-*m* sur les flancs des fils. Le groupe de Speck (UCSB) a même obtenu l'absence de croissance de puits InGaN en plan- $\bar{c}$  sur des piliers de polarité-N obtenu par gravure alors que la croissance sur les flancs en plan-*m* était bien présente.<sup>145</sup> D'une manière générale, l'émission optique des puits InGaN plan- $\bar{c}$  des fils de polarité-N n'est pas intense, voire totalement absente, par rapport à l'émission des puits plan-*m* (voir les cartographies de CL Figure 45D). Plusieurs raisons peuvent être évoquées pour expliquer cet effet sans pour autant avoir de certitude. L'efficacité d'émission des puits InGaN plan- $\bar{c}$  peut être affectée par la présence accrue d'impuretés des surfaces de polarité-N ou par une trop faible épaisseur des puits InGaN.<sup>84</sup>

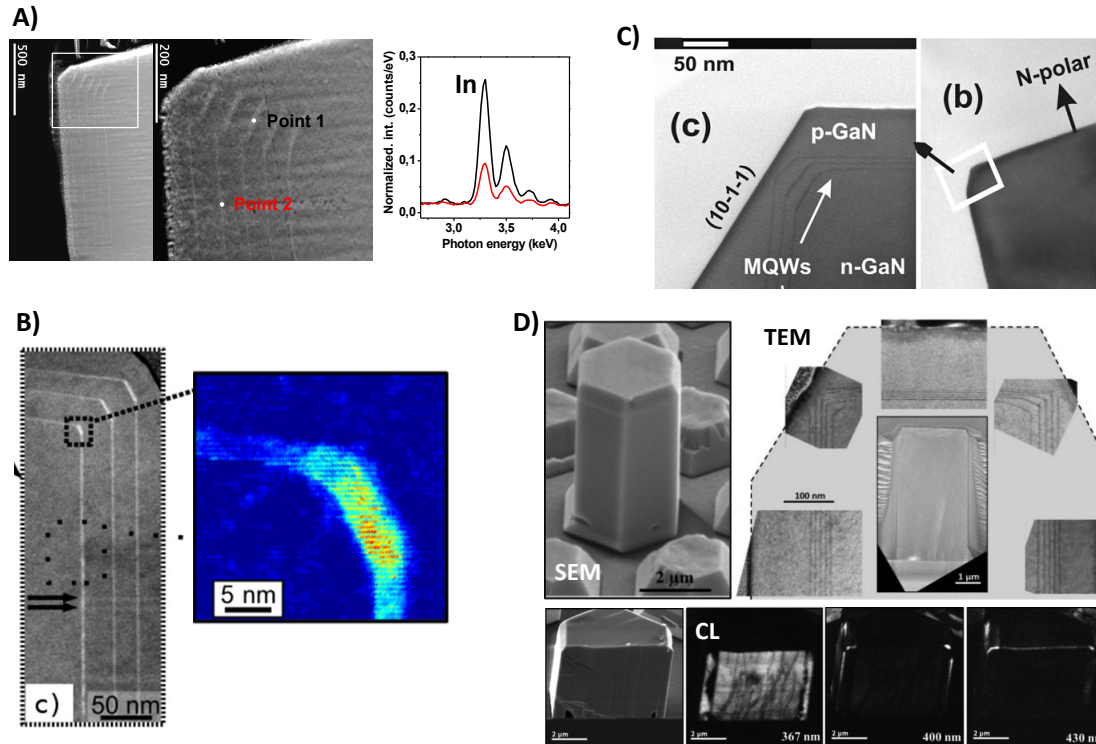


Figure 45 : Etudes du sommet des fils GaN de polarité-N avec croissance de puits InGaN à partir d'images TEM sur des tranches de fils élaborées par FIB complétées par des mesures EDX sur l'In et par des mesures de CL : A) CEA-Grenoble (Univ. Grenoble-Alpes)<sup>141</sup>, B) Groupe de Tessarek & Christiansen (Max Planck Institut & Univ. Bremen)<sup>142</sup>, C,D) Groupe de Waag (Univ. Braunschweig).<sup>143,144</sup>

### 2.3 Synthèse et cas des fils GaN à polarité mixte

Nous avons vu que la croissance cœur-coquille de puits InGaN a été réalisée avec succès sur des fils GaN pour les deux types de polarité. Néanmoins, la polarité va jouer un rôle essentiel sur les croissances ayant lieu au sommet. Pour résumer, nous avons, d'un côté, les fils de polarité-Ga donnant un sommet de forme pyramidale qui favorisent une croissance plan-c des puits InGaN très riche In d'autant plus rapide que les puits se rapprochent de la pointe de la pyramide, avec la présence d'une zone enrichie en In à la jonction plans-r/plans-m. D'un autre côté, les fils de polarité-N donnant un sommet plat favorisent une croissance rapide des puits InGaN sur des petites facettes semi-polaires à la jonction entre les plans- $m$  verticaux et le plan- $\bar{c}$  horizontal. Par ailleurs, il est important de préciser que beaucoup de fils de polarité-N présentent des phases résiduelles de polarité-Ga et sont de polarité mixte (voir §I.3.3 et Figure 30). La croissance de puits InGaN sur ces fils de polarité mixte correspond simplement à la conjugaison des effets déjà décrits pour chacune des deux polarités, comme le montre la Figure 46A. Sur ce fil réalisé au laboratoire intégrant 7 puits InGaN, nous observons bien la présence des puits épais en plan- $c$  au sein de la forme pyramidal de phase-Ga et la présence des mini-facettes plan- $r$  sur le pourtour de la phase de polarité-N.<sup>146</sup> Des observations similaires ont été faites par le groupe de Tessarek & Christiansen (Max Planck Institut & Univ. Bremen) sur la Figure 46B.<sup>142</sup>

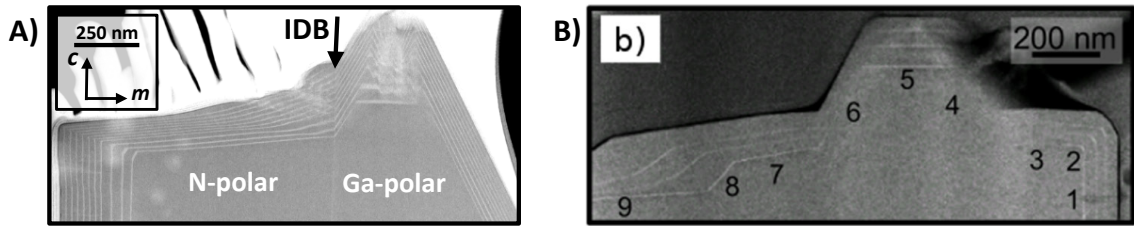


Figure 46 : Deux exemples de sommet de fils GaN à polarité mixte avec croissance de puits quantiques InGaN. Images TEM sur des tranches de fils élaborées par FIB au A) CEA-Grenoble (Univ. Grenoble-Alpes)<sup>146</sup> et B) Groupe de Tessarek & Christiansen (Max Planck Institut & Univ. Bremen).<sup>142</sup>

La Figure 47 fait une synthèse des trois situations possibles. Nous voyons bien que la polarité va impacter la croissance des puits InGaN en termes d'épaisseur et de composition In. Pour les fils de polarité-Ga, la vitesse de croissance en plan-c est fortement augmentée par un effet de pointe, alors que celles du plan-r est très faible. *A contrario*, la vitesse de croissance en plan-r est la plus rapide sur les fils de polarité-N, alors que la croissance sur plan- $\bar{c}$  est très lente. Comme l'incorporation d'In dans les puits InGaN a tendance à augmenter avec la vitesse de croissance, cela va modifier localement la composition en In des puits InGaN. Par conséquent, les puits InGaN vont présenter des propriétés d'émission différentes selon les facettes. La longueur d'onde peut varier du rouge pour les puits situés à extrême pointe de la pyramide au bleu pour les puits sur les flancs des fils, en passant par le vert pour les puits localisés au niveau du pourtour du sommet des fils.<sup>121,147</sup> Nous verrons que cela va avoir des conséquences importantes lors de la réalisation de dispositifs LED à nanofils.

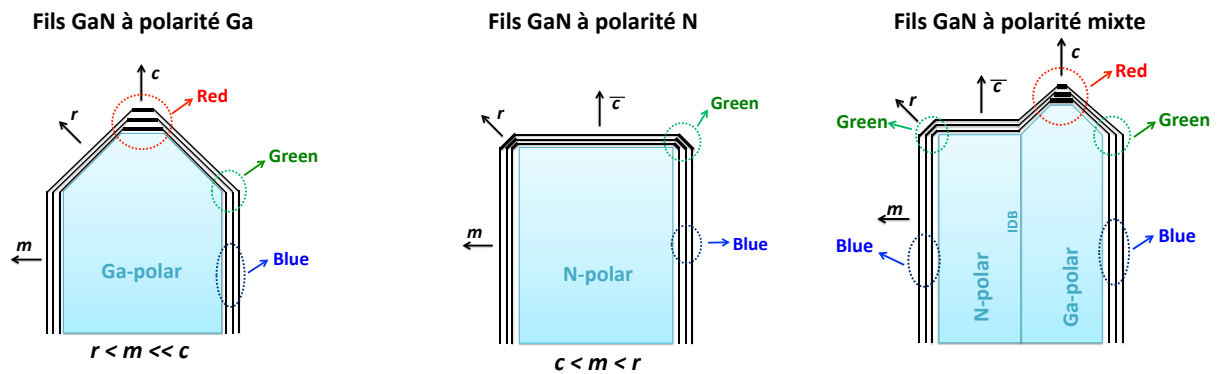


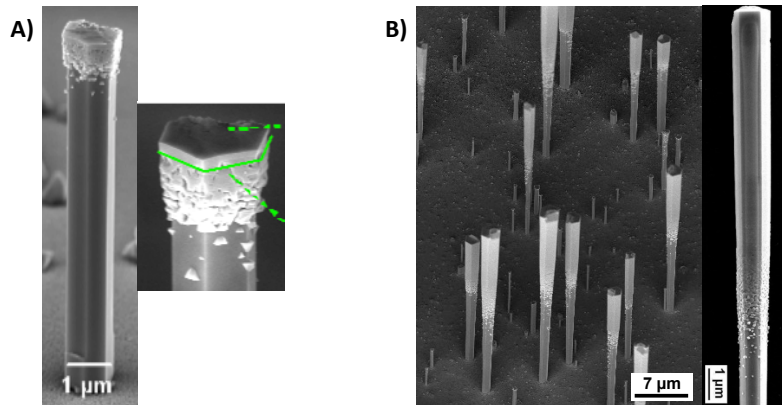
Figure 47 : Schématisation des croissances de puits InGaN selon les 3 configuration de fils GaN : polarité-Ga à sommet pyramidal, polarité-N à sommet plat et polarité mixte.

### 3 Cas spécifique des croissances de fils GaN par silane

Comme vu au chapitre I, l'utilisation d'un fort flux de silane favorise la croissance de fils GaN grâce à la formation spontanée d'une couche  $\text{SiN}_x$  de passivation sur les flancs des fils. Le  $\text{SiN}_x$  est connu pour être un masque performant en croissance sélective avec les composés à base de Ga et d'In. Ainsi, la présence de cette couche  $\text{SiN}_x$  va complètement entraver la croissance de puits InGaN cœurs-coquilles. Cette partie explique les deux solutions pour remédier à ce problème : l'arrêt du silane et la coquille AlGaIn.

### 3.1 Arrêt du silane en cours de croissance

Si des puits quantiques sont directement réalisés sur des fils obtenus par flux de silane, aucune croissance cœur-coquille n'est présente. Seule une excroissance au sommet des fils est visible correspondant seulement à une croissance axiale de puits InGaN sur la facette plate à l'extrémité des fils (voir [Figure 48A](#)).

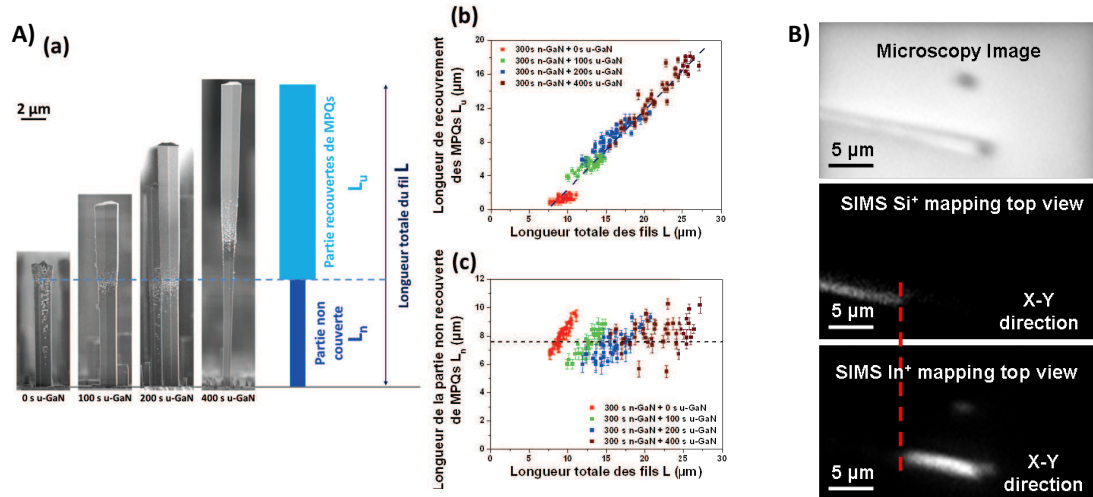


*Figure 48 : Croissance de puits InGaN sur des fils GaN obtenus par flux de silane. A) Fils avec flux continu de silane : croissance axiale des puits seulement au sommet, B) Fils avec arrêt du silane : croissance radiale des puits seulement sur la partie supérieure.<sup>116</sup>*

Pour pallier cette difficulté, nous avons remarqué qu'il était possible d'arrêter le flux de silane après un certain moment durant la croissance des fils GaN. L'arrêt de ce flux permet, de manière surprenante, de maintenir la croissance sous forme de fils sans aucune recroissance latérale. Si la croissance de puits quantiques InGaN est réalisée sur ce type de fils avec arrêt du silane, nous obtenons bien une croissance cœur-coquille des puits InGaN, mais uniquement sur la partie supérieure des fils (voir [Figure 48B](#)).<sup>116</sup> Ce phénomène a aussi été observé par d'autres groupes.<sup>54,56</sup> Comment un tel effet peut-il être expliqué ?

#### 3.1.1 Croissance sélective le long du fil GaN

Afin de comprendre l'effet de l'arrêt du silane, nous avons réalisé une série d'échantillon en augmentant le temps d'arrêt du silane (0, 100, 200, 400s) tant en maintenant identique le temps de croissance sous silane (300s).<sup>59,148</sup> Le résultat montré sur la [Figure 49A](#) est sans appel : la partie recouverte de la structure cœur-coquille s'agrandit de manière linéaire avec la longueur des fils. La frontière qui marque le démarrage de la structure cœur-coquille reste située à la même hauteur égale à  $8(\pm 2)$  μm pour toute la série d'échantillons (voir [Figure 50A\(a\)](#)). En augmentant le temps de croissance sans silane, la longueur des fils de GaN augmente et la longueur de la structure cœur-coquille augmente strictement dans les mêmes proportions (comme l'indique le graphique de la [Figure 49A\(b\)](#)). Cela semble indiquer que la longueur de la structure cœur-coquille est simplement contrôlée par la longueur du fil de GaN qui a été réalisée sans silane (partie appelée u-GaN). *A contrario*, la partie inférieure des fils obtenue avec silane (partie appelée n-GaN) reste inchangée en longueur et est dépourvue de croissance radiale.

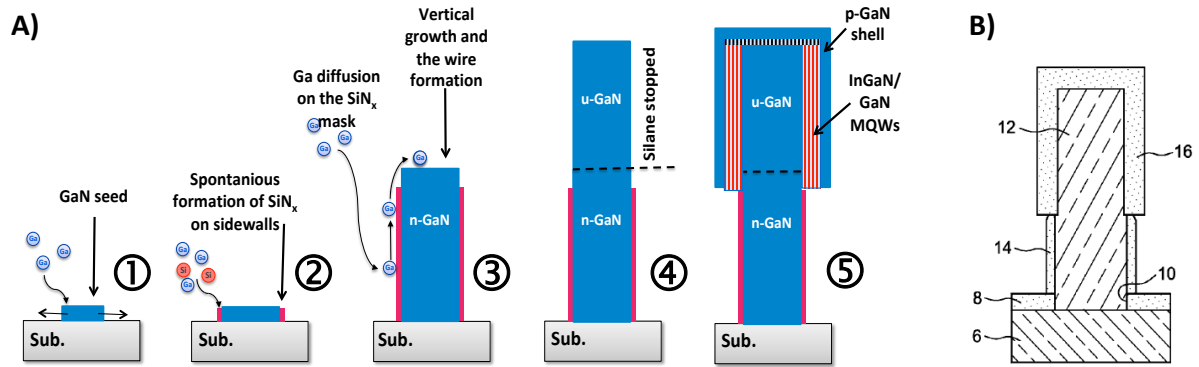


**Figure 49** : Etude des croissances cœurs-coquilles de puits InGaN sur fils GaN avec un arrêt du flux de silane.

A) Série d'échantillons avec un temps d'arrêt du silane variable (0, 100, 200, 400s) : image MEB (a) et mesures des longueurs des parties recouverte (b) et non-recouverte (c), B) analyse ToF-SIMS d'un fil unique avec une image prise au microscope optique et deux cartographies de la même zone des ions Si<sup>+</sup> et In<sup>+</sup>.<sup>59,148</sup>

La **Figure 49B** montre deux cartographies, l'une pour le Si et l'autre pour l'In obtenues par des analyses ToF-SIMS (détection des ions Si<sup>+</sup> et In<sup>+</sup>) effectuées sur un fil unique déposé sur un substrat Ge. La détection de Si<sup>+</sup> est une indication de la présence de la couche de passivation SiN<sub>x</sub> et éventuellement d'un dopage fort en Si du GaN. Ainsi, la partie avec le signal Si<sup>+</sup> correspond à la partie inférieure du fil obtenue avec silane (partie n-GaN), alors que la détection des In<sup>+</sup> provient uniquement des puits quantiques InGaN. Nous identifions clairement que le signal des ions Si<sup>+</sup> s'arrête au moment où les ions In<sup>+</sup> sont détectés, ce qui signe bien la séparation (indiquée par la ligne rouge en pointillé) entre la partie inférieure du fil avec la couche de passivation SiN<sub>x</sub> et la partie supérieure avec les puits InGaN cœurs-coquilles. L'analyse ToF-SIMS confirme bien qu'il n'y a pas de dépôt de puits InGaN sur la partie inférieure n-GaN recouverte par la couche SiN<sub>x</sub> qui joue le rôle d'un masque et empêche toute croissance cœur-coquille. Cette expérience montre que la longueur de la partie cœur-coquille peut être simplement ajustée en modifiant le temps de croissance sans silane (dans la limite de 30 μm maximum).

La **Figure 50A** résume l'ensemble des étapes qui explique la formation des puits cœur-coquille seulement dans la partie supérieure des fils GaN. D'abord, il y a la formation spontanée de la couche de SiN<sub>x</sub> seulement sur les parois latérales grâce au fort flux de silane qui permet la croissance des fils de GaN (étapes 1, 2 et 3 déjà vues à la **Figure 20**). Quand le flux de silane est stoppé, nous observons que les fils GaN continuent de croître, mais cette fois sans la formation de la couche de SiN<sub>x</sub> sur les flancs (étape 4). Ainsi, la croissance des puits quantiques InGaN a lieu uniquement dans la partie supérieure u-GaN des fils faite sans silane, car la couche de SiN<sub>x</sub> n'est plus présente sur les parois latérales (étape 5).



**Figure 50** : Compréhension des croissances cœur-coquille de puits InGaN avec des fils obtenus sous flux de silane. A) Mécanisme de croissance des puits cœur-coquilles, B) schéma extrait du brevet déposé sur les croissances de fils de GaN sous silane.<sup>60</sup>

On assiste à une croissance sélective des puits InGaN le long du fil. Comme la longueur de la partie u-GaN augmente avec le temps de croissance, il est possible de contrôler la hauteur de recouvrement des puits InGaN cœur-coquille en contrôlant la longueur de la partie u-GaN. Ceci a donné lieu à un dépôt d'un brevet<sup>60</sup> sur les croissances de fils de GaN sous silane dont un schéma est montré sur la **Figure 50B**. Ainsi, quand le flux de silane est maintenu tout le long de la croissance des fils de GaN, les flancs sont passivés sur toute la hauteur sauf au sommet, ce qui explique que la croissance des puits a lieu uniquement à l'extrémité des fils (**Figure 48**).

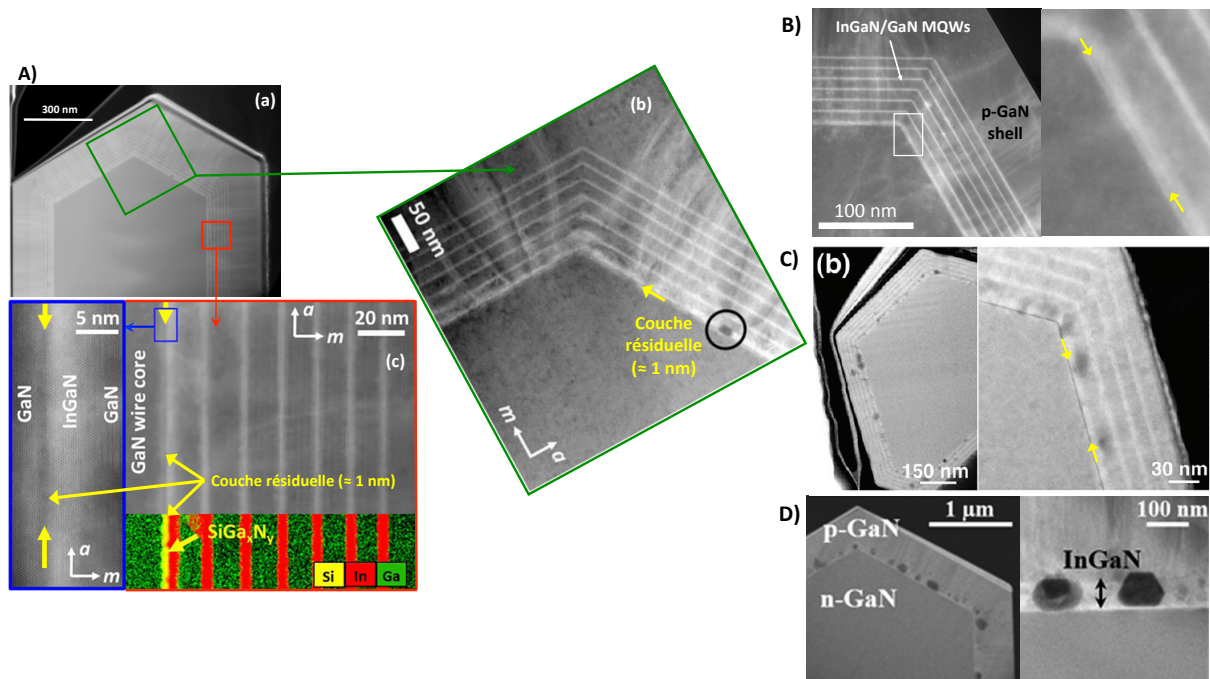
### 3.1.2 Observation d'une couche résiduelle délétère

Nous venons de voir que la croissance de puits InGaN cœur-coquille est possible sur la partie supérieure u-GaN réalisée sans silane, et que ces puits présentent une émission intense bleue. Pourtant, les analyses structurales TEM montrent une grande densité de défauts étendus que ce soit sur des coupes longitudinales (**Figure 43**) ou transversales (**Figure 51** ci-dessous).<sup>116,149-151</sup> Ces défauts sont générés au niveau du 1<sup>er</sup> puits InGaN et ont été identifiés comme des fautes d'empilement.<sup>116</sup> L'image TEM de la **Figure 51A(b)** est parfaitement représentative avec un cœur GaN sans défaut, puis la croissance du 1<sup>er</sup> puits InGaN entraîne la formation de nombreux défauts qui se propagent dans toute la structure cœur-coquille. Comme les défauts sont générés dans la direction normale aux surfaces latérales du fil de GaN, les coins de la structure hexagonale cœur-coquille sont plutôt préservés de ces défauts.

Une analyse approfondie de la 1<sup>ère</sup> interface GaN/InGaN a été menée en combinant des images TEM et des mesures EDX, comme le montre la **Figure 51A(c)**. Une ligne sombre d'une épaisseur de seulement 1 nm est visible entre le GaN et le puits InGaN (ligne pointée par les flèches jaunes). La cartographie EDX incluant le Si (jaune), l'In (rouge) et le Ga (vert) révèle que cette couche ultrafine située juste dessous le 1<sup>er</sup> puits InGaN contient du Si. Ainsi, cette couche enrichie en Si doit correspondre certainement à un dépôt ultrafin de  $\text{SiGa}_x\text{N}_y$  (on ne peut pas exclure la présence de Ga). L'origine de ce dépôt est attribuée à la présence d'une quantité résiduelle de silane suffisamment importante liée au fort flux de silane utilisé pour la croissance des fils. La présence de cette couche de contamination non-intentionnelle expliquerait en partie pourquoi les fils



continuent leur croissance malgré l'arrêt du flux de silane et que cette croissance sans silane (partie u-GaN) se limite à 30  $\mu\text{m}$ , ce qui doit correspondre à la purge du silane résiduel.



**Figure 51** : Observation de la couche résiduelle  $\text{SiGa}_x\text{N}_y$ , qui va générer des défauts au niveau du 1<sup>er</sup> puits InGaN (images TEM toute en axe de zone [0001]). A) Etude d'une structure de puits InGaN cœur-coquille qui combine des images STEM-HAADF (a), TEM (b) et une observation locale avec STEM/cartographie EDX (c).<sup>150</sup> B,C) Détection de la couche  $\text{SiGa}_x\text{N}_y$  sur des structure cœur-coquille à puits InGaN<sup>116,149</sup> (ligne sombre indiquée par les flèches jaunes), D) Croissance discontinue d'une couche épaisse d'InGaN (60 nm) en cœur-coquille liée à la présence de la couche résiduelle  $\text{SiGa}_x\text{N}_y$ .<sup>152</sup>

Nous constatons que la formation de cette couche ultrafine de  $\text{SiGa}_x\text{N}_y$  perturbe fortement la croissance du 1<sup>er</sup> puits InGaN : interface rugueuse et nucléation d'une grande densité de défauts étendus. Cette couche est régulièrement observée dans le premier puits InGaN. Les **Figure 51B** et **Figure 51C** donnent deux exemples d'observation de cette couche  $\text{SiGa}_x\text{N}_y$  (indiquée par des flèches jaunes) issus d'échantillons avec une croissance cœur-coquille de puits.<sup>116,149</sup> Une couche de  $\text{SiN}_x$  est utilisée comme couche de passivation pour la croissance sélective. Ainsi, on peut faire l'hypothèse que cette couche résiduelle  $\text{SiGa}_x\text{N}_y$  joue un rôle similaire et dégrade fortement la croissance de l'InGaN. Pour preuve, le puits InGaN est parfois discontinu avec un petit trou visible (cercle noir) sur la **Figure 51A(b)**. La présence de trous a été observée sur d'autres fils comme le montre la **Figure 51C**.<sup>116</sup> Ici, la couche résiduelle forme une ligne noire bien visible localisée entre les deux flèches jaunes qui a tendance à former des trous (taches noires) principalement au niveau du 1<sup>er</sup> puits InGaN. La croissance de barrières en GaN a tendance à recouvrir les trous situés au sein du puits InGaN (comme c'est le cas à la **Figure 51A(b)**). Par conséquent, avec une couche épaisse d'InGaN de 60 nm en cœur-coquille, nous observons sur la **Figure 51D** une croissance discontinue marquée par la présence de nombreux trous dans la couche épaisse d'InGaN.<sup>152</sup> L'absence de barrières GaN permet aux trous de s'agrandir expliquant le

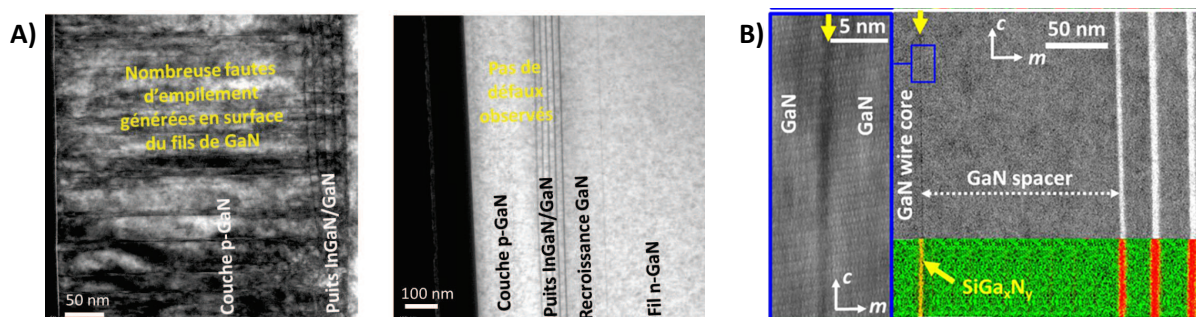
nombre et la grande taille des trous observés au sein de la coquille épaisse d'InGaN. Ces trous sont ensuite recouverts par la couche de p-GaN.

Pour résumer, le silane résiduel du réacteur forme une couche ultramince non-intentionnelle du type  $\text{SiGa}_x\text{N}_y$  sur les parois verticales de la partie u-GaN des fils, qui est particulièrement délétère pour la croissance de l'InGaN. Nous allons montrer que le 1<sup>er</sup> puits InGaN était tellement dégradé qu'il n'émettait aucune lumière.<sup>150</sup> Par contre, la croissance de la 1<sup>ère</sup> barrière GaN permet d'améliorer la croissance des puits suivants qui vont pouvoir émettre de la lumière de manière efficace, malgré la présence des défauts étendus générés au niveau du 1<sup>er</sup> puits.

### 3.1.3 Intérêt d'un espaceur de GaN

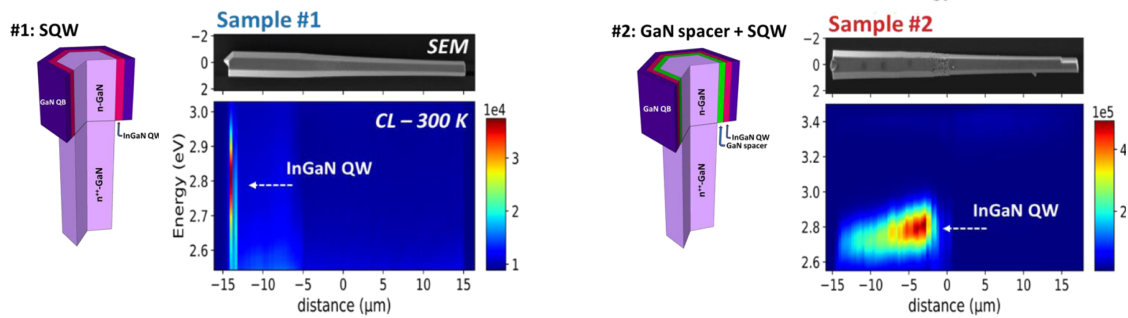
Dans l'objectif d'améliorer la qualité structurale des structures cœurs-coquilles, nous avons essayé de déposer préalablement une coquille GaN pour éviter que la croissance du 1<sup>er</sup> puits InGaN se fasse directement sur la couche résiduelle  $\text{SiGa}_x\text{N}_y$ . Il est possible de croître une coquille GaN si la température de croissance est réduite à 950°C, sinon la croissance du GaN reste localisée au sommet des fils.<sup>148</sup> La méthode de croissance de la coquille GaN a donné lieu à un dépôt de brevet avec le CEA-LETI et la *start-up* Aledia.<sup>153</sup>

La croissance de cette coquille GaN, appelé « espaceur », en amont de la croissance des puits quantiques InGaN a un effet remarquable. La **Figure 52A** compare une structure cœur-coquille similaire sans et avec espaceur GaN. Le constat de ces images TEM est sans appel : sans recroissance GaN, on retrouve une grande densité de défauts émanants du 1<sup>er</sup> puits InGaN comme vu précédemment, alors qu'aucun défaut n'est visible en présence de la recroissance du GaN.<sup>148</sup> La **Figure 52B** montre plus en détail la zone avec l'espaceur GaN. La cartographie EDX montre la couche résiduelle  $\text{SiGa}_x\text{N}_y$  (ligne sombre sur les images TEM) au niveau de la surface du fil GaN. Ainsi, la croissance d'une coquille GaN permet d'enterrer la couche résiduelle riche Si, ce qui permet une croissance du 1<sup>er</sup> puits sur une surface de GaN sans contamination. Nous remarquons qu'aucun défaut n'est généré par la croissance du GaN sur la couche résiduelle SiGaN (contrairement à l'interface SiGaN/InGaN). Cette observation est cohérente avec les croissances planaires de GaN qui intègrent des couches intermédiaires  $\text{SiN}_x$  pour filtrer les dislocations.<sup>154</sup>



**Figure 52** : Effet d'un espaceur de GaN sur la croissance d'une structure cœur-coquille sur fils de GaN obtenus par flux de silane. A) Comparaison sans et avec recroissance de GaN (images TEM en coll. CEA-LETI, thèse de D. Salomon)<sup>148</sup> et B) observation locale en STEM/EDX d'un échantillon avec un espaceur de GaN.<sup>150</sup>

L'élimination des défauts étendus avec l'espaceur GaN va diminuer le nombre de recombinaisons non-radiatives et améliorer significativement les propriétés optiques des puits InGaN. La **Figure 53** montre les spectres mesurés par CL (300 K) le long d'un fil pour la croissance d'un seul puits quantique InGaN. Quand celui-ci est réalisé directement sur les flancs du fil GaN, aucune émission n'est observée sur les parois latérales, ce qui est normal à la vue de la dégradation structurale du 1<sup>er</sup> puits liée à la couche résiduelle (voir **Figure 51A(b)**). Par contre, avec l'espaceur, nous obtenons bien une émission cœur-coquille du puits unique. Cela signifie que la qualité structurale obtenue avec l'espaceur de GaN permet d'émettre de la lumière pour le 1<sup>er</sup> puits InGaN.<sup>150</sup> Une estimation de l'IQE a été faite sur une structure cœur-coquille avec 5 puits quantiques InGaN émettant à 400 nm à partir de mesure de PL en température et en puissance (Coll. A. Dussaigne, CEA-LETI). L'IQE passe de 1% à 40% en présence de l'espaceur de GaN. Cette amélioration est liée à l'émission du 1<sup>er</sup> puits et à l'absence de défauts étendus dans l'ensemble des puits, limitant drastiquement les chemins de recombinaisons non-radiatifs.

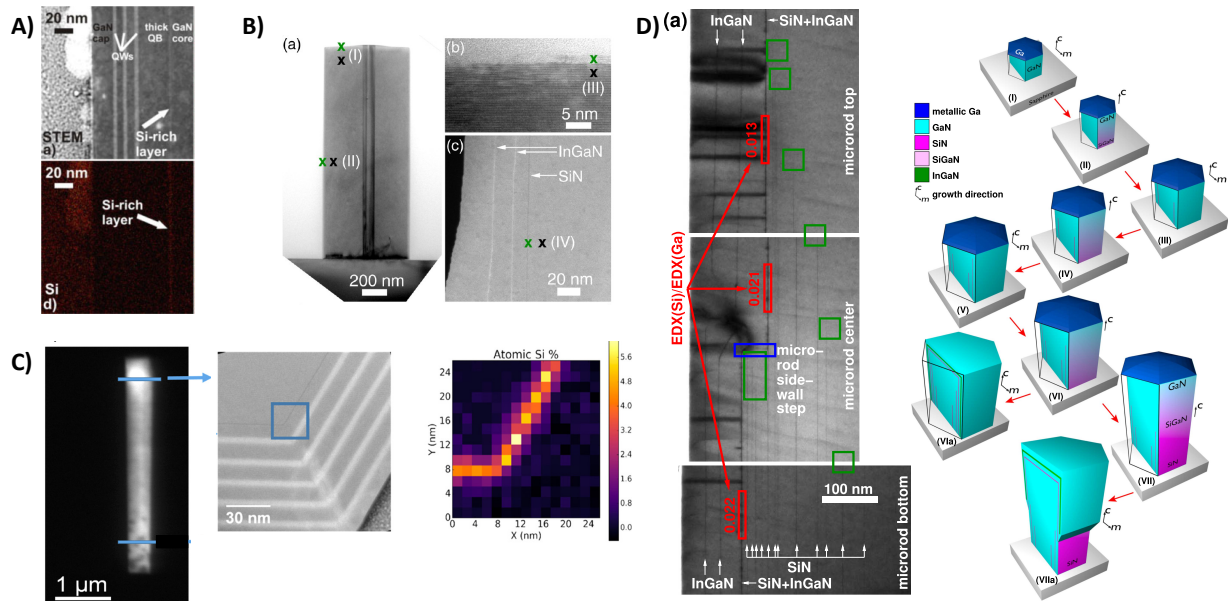


**Figure 53** : Spectre CL (300K) le long d'un fil sans et avec espaceur d'un puits unique InGaN en cœur-coquille. L'émission cœur-coquille est seulement obtenue en présence de l'espaceur.<sup>150</sup>

Dans la littérature, nous trouvons des études qui ont aussi détecté la présence de la couche fine résiduelle enrichie en Si sur les flancs des fils GaN synthétisés par flux de silane.<sup>55,56,61,155,156</sup> Comme le montre plusieurs exemples à la **Figure 54(A,B,C)**, cette couche résiduelle apparaît sous la forme d'une ligne noire très fine dans les images TEM et les mesures EDX confirment aussi la détection de Si à hauteur de 5 % juste au niveau de cette ligne. Ces études attestent aussi que la croissance d'une couche de GaN au-dessus de la couche résiduelle  $\text{SiGa}_x\text{N}_y$  permet d'obtenir des puits InGaN d'excellente qualité structurale sans défaut étendu.

Il a été aussi montré que la couche résiduelle  $\text{SiGa}_x\text{N}_y$  est d'autant plus fine qu'elle se rapproche du sommet et donc elle perturbe de moins en moins les propriétés structurales et optiques des puits quantiques InGaN.<sup>56</sup> Par conséquent, plus le flux de silane est réduit pour la croissance des fils, et plus les propriétés structurales et optiques des structures cœur-coquille seront améliorées. Le groupe de Tessarek & Christiansen (Max Planck Institut) a même observé la formation de plusieurs couches ultrafines résiduelles sur les parois verticales (voir **Figure 54D**).<sup>55</sup> Le flux de silane forme du bas vers le haut la couche résiduelle SiN sur les flancs, tandis que la croissance du GaN se forme au sommet du fil (zone encore vierge de couche SiN résiduelle) et a tendance à se propager du haut vers le bas. Ainsi, le GaN peut recouvrir la couche résiduelle jusqu'en

bas du fil et le processus de formation de la couche résiduelle peut recommencer, ainsi de suite, comme le montre la schématisation de la [Figure 54D](#). La recroissance du GaN sur la couche résiduelle ne forme pas de défaut étendu. Il est intéressant de constater que la couche résiduelle est moins riche en Si quand elle se rapproche du sommet (le ratio de détection EDX des éléments Ga et Si diminue).



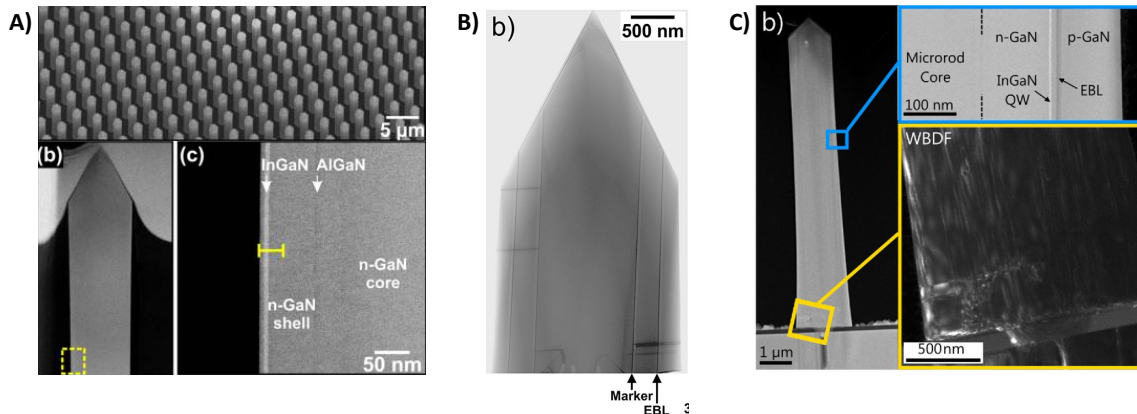
**Figure 54** : Exemples de détection de la couche résiduelle enrichie en Si sur les parois verticales des fils qui apparaît sous la forme d'une ligne noire dans les images TEM (lignes situées en amont de la structure cœur-coquille de puits InGaN) : A) Groupe de Waag (Univ. Braunschweig),<sup>155</sup> B et D) Groupe de Tessarek & Christiansen (Max Planck Institut),<sup>55,61</sup> C) Groupe d'Oliver (Univ. Cambridge).<sup>56</sup>

Par ailleurs, la [Figure 54D](#) montre une croissance de puits InGaN sur la dernière couche résiduelle la plus épaisse. Il est intéressant de voir la présence de défauts étendus (lignes noires) qui sont nucléés à l'interface GaN/InGaN+SiN. Cette observation confirme et renforce l'idée que cette couche résiduelle nécessite d'être encapsulée pour ne pas gêner la croissance d'une structure cœur-coquille. Cette croissance de l'espaceur GaN est essentielle pour obtenir de bons rendements d'émission, notamment avec un petit nombre de puits InGaN. Cette méthode est communément utilisée par les acteurs industriels s'intéressant au développement des LED à nanofils, comme GLÖ<sup>157</sup> ou OSRAM.<sup>138,151,158</sup>

### 3.2 Dépôt d'une coquille d'AlGaN

La sélectivité de croissance sur SiN<sub>x</sub> est possible seulement avec les composés In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, mais en présence d'aluminium avec des alliages du type Al<sub>x</sub>In<sub>y</sub>Ga<sub>1-x-y</sub>N (avec x≠0) la sélectivité n'est plus opérationnelle. Par conséquent, la croissance d'AlGaN se réalise de manière isotrope tout autour du fil et sur l'ensemble de sa hauteur malgré la présence du SiN<sub>x</sub> sur les parois. Cette approche a été utilisée par OSRAM pour obtenir des croissances cœur-coquille sur des fils de polarité-Ga obtenus sous flux de silane.<sup>109,137,158,159</sup> Une très fine couche d'AlGaN (~5 nm) est d'abord déposée sur l'ensemble du fil et recouvre la couche SiN<sub>x</sub> présente sur les parois verticales. Ensuite,

une croissance relativement épaisse de GaN est effectuée. Celle-ci se dépose sur toute la hauteur du fil car la couche de passivation  $\text{SiN}_x$  est enterrée et n'est donc plus active. La [Figure 55](#) montre trois exemples de croissance de puits InGaN cœurs-coquilles qui utilisent une fine couche d'AlGaN visible sur les images TEM sous la forme d'une ligne sombre indiquée par une flèche blanche ([Figure 55A](#)), une flèche noire « Marker » ([Figure 55B](#)) et une ligne pointillée ([Figure 55C](#)).



*Figure 55 : Utilisation d'une couche d'AlGaN sur des fils synthétisés sous flux de silane pour réaliser des structures cœurs-coquilles à puits InGaN (Osram). Trois exemples de structure cœur-coquille : A) AlGaN/n-GaN/InGaN/GaN,<sup>137</sup> B) et C) AlGaN(noté « Marker » ou avec ligne pointillée)/n-GaN/InGaN/GaN/p-AlGaN(EBL)/p-GaN.<sup>109,159</sup>*

Malheureusement, on ne trouve pas d'étude détaillée sur cette méthode, car elle a été principalement développée par des industriels qui n'ont pas vacation à communiquer. Néanmoins, il s'agit d'une approche efficace qui permet d'obtenir des puits cœurs-coquilles de qualité, si du moins la couche d'AlGaN est suffisamment fine et avec une composition d'Al suffisamment faible pour ne pas perturber l'injection électrique. Le dopage n de cette couche d'AlGaN est aussi une bonne solution pour ne pas perturber l'injection électrique, avec en plus l'avantage de limiter le courant inverse pour obtenir des courbes I-V avec un très bon comportement redresseur.<sup>160</sup>

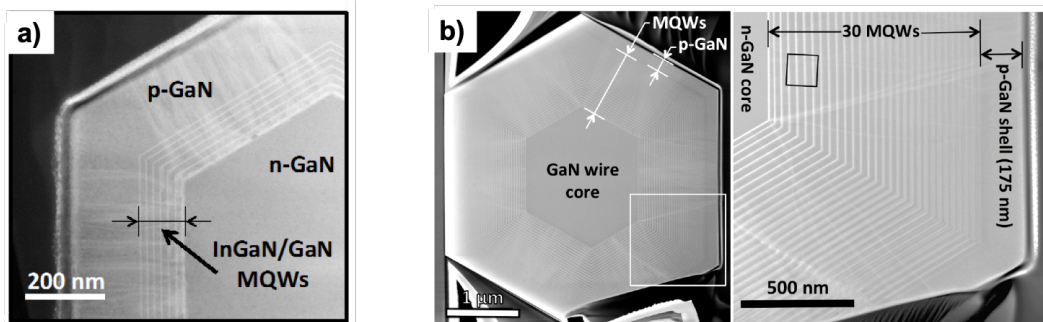
## 4 Electroluminescence de puits InGaN cœurs-coquilles

Pour envisager des dispositifs électroluminescents à base de fils cœurs-coquilles, il a été nécessaire de développer la croissance d'une coquille p-GaN. Une fois cette étape franchie, l'électroluminescence a pu être démontrée dès 2011 sur des fils uniques et sur des ensembles de fils. Nous montrerons comment ces fils peuvent être intelligemment mis en œuvre pour la réalisation de LED flexibles inorganiques.

### 4.1 Croissance d'une coquille p-GaN électriquement active

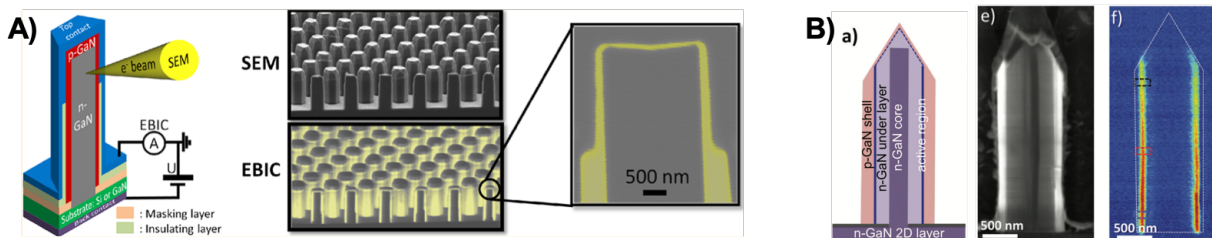
La croissance de la coquille p-GaN est réalisée dans des conditions similaires à celles traditionnellement utilisées pour les structures LED planaires. En particulier, le dépôt est réalisé à 920°C sous  $\text{N}_2$  à l'aide du précurseur  $\text{Cp}_2\text{Mg}$ , afin d'assurer un dopage p à

partir du Mg. La croissance à basse température préserve la diffusion de l'In au sein des puits InGaN et assure en même temps un bon recouvrement de la coquille sur l'ensemble de la partie supérieure du fil. Comme pour les structures planaires, la croissance de la coquille p-GaN est terminée par une couche surdopée p<sup>+</sup>-GaN pour assurer un bon contact électrique. Ensuite, un recuit standard de 20 min à 720°C sous N<sub>2</sub> permet d'activer une partie des dopants Mg par dissociation des complexes Mg-H. La **Figure 56** montre deux exemples de structure cœur-coquille n-GaN/p-GaN intégrant une région active de 7 et 30 puits InGaN. Dans les deux cas, l'épaisseur de cette coquille p-GaN est d'environ 175 nm, ce qui montre la grande reproductibilité de ces croissances.



**Figure 56** : Deux exemples de structures cœurs-coquilles n-GaN/p-GaN avec puits InGaN sur microfils GaN observées par TEM sur des coupes transversales : a) 5 puits InGaN pour la réalisation d'une LED<sup>161</sup> et b) 30 puits pour la fabrication d'un photodétecteur.<sup>152,162</sup> L'épaisseur de la coquille p-GaN est de 175 nm.

Afin de savoir si cette coquille p-GaN est bien électriquement active et joue son rôle pour injecter des trous dans la jonction p-n, il est possible de réaliser des observations EBIC de la structure cœur-coquille. La cartographie des courants EBIC permet de détecter la présence du champ électrique, qui est normalement présent au niveau d'une jonction p-n. Ce type d'observation a été réalisé sur nos fils en collaboration avec M. Tchernycheva (C2N). La détection d'un courant EBIC sur l'ensemble de la structure LED cœur-coquille a confirmé la présence de la jonction p-n et a validé *de facto* le dopage p de la coquille p-GaN.<sup>163</sup> La **Figure 57** montre deux autres exemples de cartographie EBIC réalisée sur des structures cœurs-coquilles n-GaN/p-GaN.<sup>88,164</sup> Dans les deux cas, un courant EBIC est clairement détecté tout autour des fils au niveau de la jonction n-p cœur-coquille, qui est un signe d'un dopage p effectif du p-GaN.



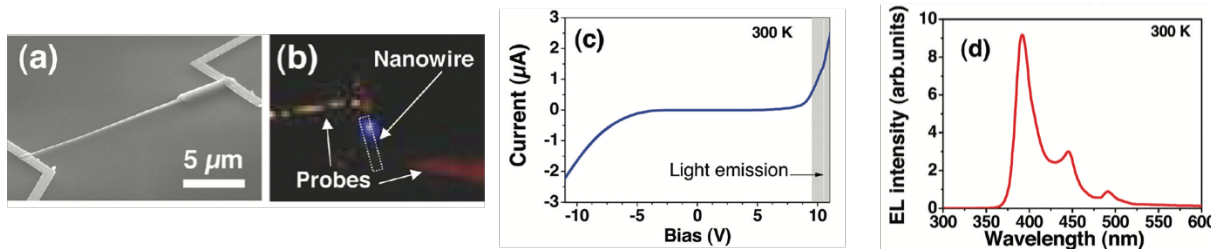
**Figure 57** : Cartographies de courant EBIC observées sur des structures cœurs-coquilles n-GaN/p-GaN. Deux exemples : A) Fils du LETI mesurés par le groupe de Pernot (Inst. Néel),<sup>88</sup> B) Fils de GLÖ mesurés par le groupe de Tchernycheva (C2N).<sup>164</sup>

Les mesures quantitatives du courant EBIC en fonction de la polarisation électrique permettent d'estimer le dopage n et p de la jonction cœur-coquille. Ainsi, une étude menée sur des microfils similaires aux nôtres a permis d'estimer les dopages n et p

respectivement à  $3,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,<sup>88</sup> et ces valeurs ont été récemment confirmées par des mesures locales C-V.<sup>165</sup> Ces niveaux de dopage sont parfaitement adaptés pour la réalisation de dispositifs LED.

## 4.2 Electroluminescence sur fils uniques

La 1<sup>ère</sup> électroluminescence sur un fil unique a été obtenue en 2011 en collaboration avec M. Tchernycheva (C2N) sur des fils de notre laboratoire intégrant une structure LED cœur-coquille. La **Figure 58** montre ce résultat avec une émission bleue discernable à l'œil nu malgré la taille micrométrique du fil émetteur. La courbe I-V montre bien le comportement redresseur de la diode avec une tension de seuil élevée d'environ 9V. Une émission est mesurée à 400 nm avec deux autres contributions vers 450 et 490 nm, correspondant à l'émission des zones plus riches en In situées sur les facettes plan-r et plan-c des fils qui ont ici une polarité mixte, comme décrit précédemment à la **Figure 47**. Le contact p étant situé à l'extrémité du fil (**Fig. Figure 58a,b**), ces zones plus riches en In sont excitées et contribuent de manière significative au spectre d'électroluminescence.

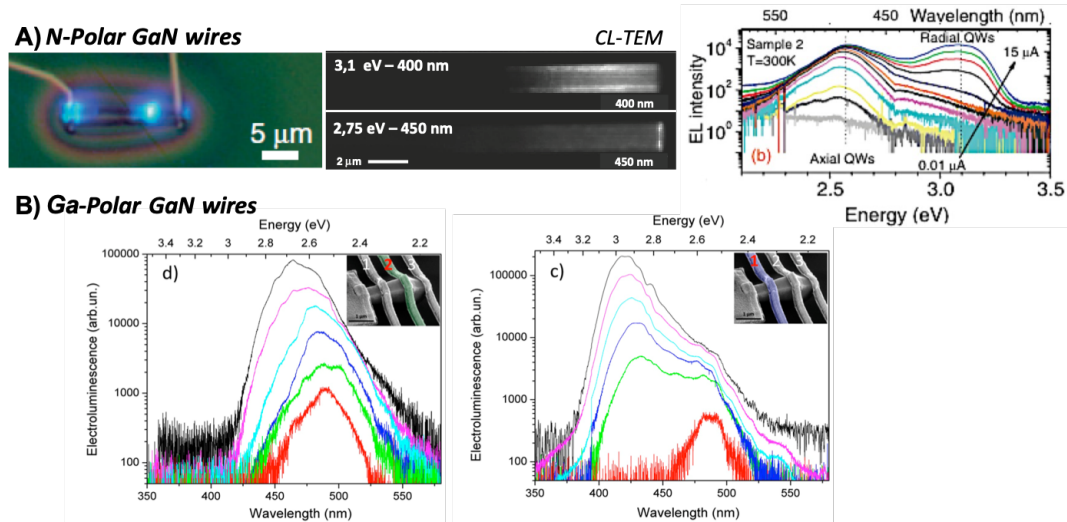


**Figure 58** : Première démonstration de LED cœur-coquille à fils uniques.<sup>116</sup>

Par la suite, des études plus approfondies ont été menées sur ces objets, notamment pour étudier ces émissions additionnelles situées aux plus grandes longueurs d'ondes. La **Figure 59** montre l'évolution de l'émission EL avec l'augmentation du courant pour des fils de polarité-N et -Ga. Dans le cas des fils de polarité-N de notre laboratoire (voir **Figure 59A**), une double émission est observée par CL : l'une radiale à 400 nm et l'autre axiale à 480 nm.<sup>140</sup> Les spectres EL montrent que la contribution axiale est d'abord excitée à faibles courants ( $0,01 \mu\text{A}$ ), alors que l'émission cœur-coquille nécessite de forts courants ( $15 \mu\text{A}$ ) pour être activée.<sup>140</sup> Nous savons maintenant que la contribution axiale n'est pas strictement liée à l'émission des puits plan-c, mais correspondant plutôt à l'émission des petites zones périphériques plan-r riches en In liées à la polarité-N. Par ailleurs, nous observons sur l'image prise au microscope optique que l'émission bleue provient de la zone proche du contact p, mais est aussi guidée tout le long du microfil, où cette lumière est diffusée à la jonction coquille-fil et au niveau du pied du fil. Le fil joue ici le rôle d'un guide d'onde de la lumière émise par la structure LED cœur-coquille.

Concernant les fils de polarité-Ga, nous avons clairement établi que les zones riches en In étaient situées au niveau de la jonction plan-m/plan-r (voir **Figure 41** et **Figure 42**). Des mesures du spectre EL ont été réalisées en fonction de la position du contact p sur le fil pour différents courants, comme le montre la **Figure 59B**.<sup>131</sup> Pour le contact situé sur les parois du fil (contact n°1), l'émission est dominée par la contribution à 420 nm des

plans-*m* avec l'augmentation du courant. Au contraire, pour le contact situé à la jonction plan-*m*/plan-*r* (contact n°2), l'émission commence à 490 nm et reste dans la gamme 480-460 nm, alors que la contribution à 420 nm est seulement présente aux courants élevés. Il s'agit ici simplement de la signature EL de cette augmentation locale de la composition en In au niveau de la jonction plan-*m*/plan-*r* des fils de polarité-Ga.



*Figure 59 : Origine de l'émission de dispositifs LED cœurs-coquilles à fils uniques. A) Fil de polarité-N présentant une émission radiale (400 nm) et axiales (450 nm) en CL et EL.<sup>140</sup> B) Fil de polarité-Ga ayant également une double émission excitées de manière différente selon la position du contact p.<sup>131</sup>*

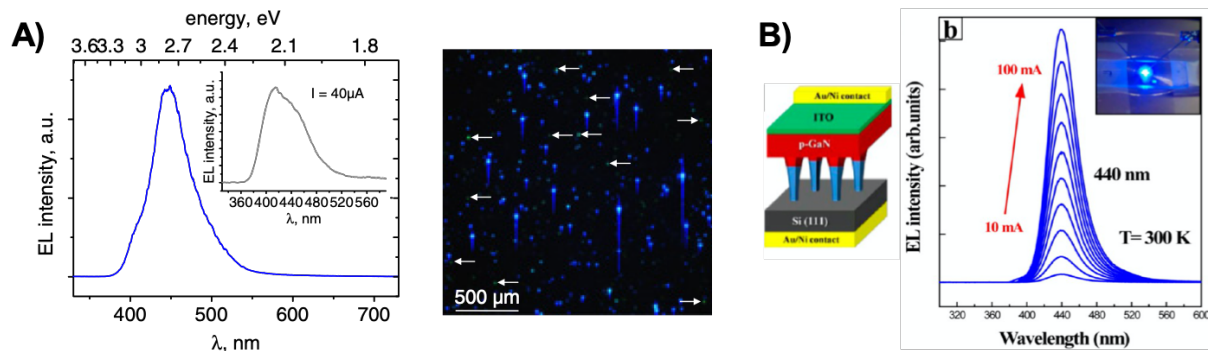
### 4.3 Electroluminescence sur des assemblées de fils

La fabrication des LED à assemblées de fils nécessite d'utiliser un substrat conducteur pour injecter le courant par la base des fils. Un dépôt conducteur et transparent en ITO est généralement réalisé sur les fils pour faciliter le contact p sur l'ensemble des fils. Le 1<sup>er</sup> dispositif LED à fils cœurs-coquilles de polarité-N a été réalisé par notre équipe en collaboration avec le LETI/CEA,<sup>76</sup> suite à la démonstration de la croissance de fils GaN auto-assemblés de polarité-N sur substrat Si(111).<sup>75</sup>

La **Figure 60A** montre le spectre d'EL et une image de ce dispositif en fonctionnement sous un courant de 20 mA. Une émission bleue est obtenue avec toutefois une contribution large entre 450-520 nm correspondant à des émissions de zones riches In, qui deviennent minoritaires à fort courant (40 mA). L'émission de la LED est composée des micro-spots lumineux correspondant à l'émission d'un ou de quelques fils, où le passage du courant est facilité. Une estimation de la densité des spots indique que seul 1% des fils participent à l'émission EL.<sup>76</sup> Malgré cela, l'émission reste intense et bien visible en plein jour. Des spots verts (pointés par des flèches) liés à l'excitation des zones riches In sous faible courant sont également visibles. La grande dispersion en diamètre et hauteur des microfils non-organisés est à l'origine du côté non-uniforme de cette 1<sup>er</sup> LED à fils. Néanmoins, ce dispositif, même imparfait, démontre la possibilité de réaliser des structures LED sur un substrat de Si qui est la référence en microélectronique. Ce résultat marquant issu de notre laboratoire est à l'origine du développement de la *start-up* Aledia, dont la création a été initiée par le LETI, qui a pour objectif de fabriquer des



sources lumineuses sur des substrats Si de grands diamètres (200-300 mm). Les problèmes d'uniformité peuvent être en partie améliorés en utilisant des fils organisés, comme le montre l'exemple de la [Figure 60B](#) où l'émission reste stable à 440 nm et semble plus uniforme.<sup>166</sup>

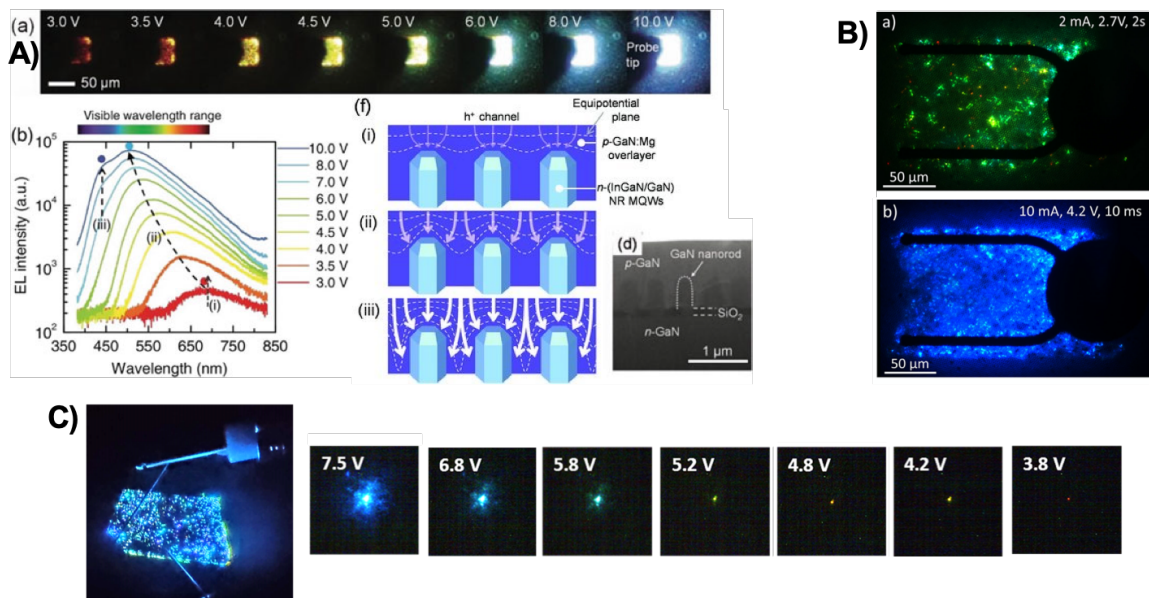


*Figure 60 : LED à assemblées de fils cœur-coquille sur substrat de Si. A) 1<sup>ère</sup> démonstration par notre groupe en collaboration avec le LETI/CEA (2011).<sup>76</sup> B) Université de Chonbuk, Corée (2013).<sup>166</sup>*

Il est également possible de réaliser des croissances organisées de fils GaN sur une couche épaisse n-GaN/saphir. Dans ce cas, les fils obtenus sont de polarité-Ga et ont une extrémité pyramidale avec d'importantes différences d'incorporations d'In selon les plans *m*, *r* et *c*, (§II.2.1). Dans ce cas, l'émission des LED à nanofils ont tendance à changer de couleur avec l'augmentation du courant, comme l'a clairement montré l'équipe de G.C. Yi dès 2011 avec la 1<sup>er</sup> LED à fils de polarité-Ga.<sup>167</sup> La [Figure 61A](#) montre justement ces résultats, où l'émission passe du rouge, au jaune, puis au vert et finalement au bleu, tel un arc-en-ciel en augmentant simplement la tension. Le contact p étant pris par le dessus, la zone sommitale très riche en In est d'abord excitée donnant une émission très faible rouge-ambrée. Puis, l'augmentation progressive du courant permet d'exciter les plans *r* semi-polaires un peu moins riches en In pour émettre une couleur verte. Les plans *m* sont ensuite activés à fort courant pour émettre une couleur bleue avec une intensité de deux ordres de grandeur plus intense que celle du rouge. Ce phénomène de modulation de la couleur du rouge au bleu est particulièrement observé avec les fils de polarité-Ga.<sup>121,159,168</sup> Par exemple, sur des LED à fils développées par l'industriel OSRAM ([Figure 61B](#)) en 2015, une émission bleue est obtenue à 10 mA, alors qu'elle devient verte à 2 mA,<sup>109</sup> et peut même être rouge à plus faibles courants.<sup>169</sup> Ces résultats particulièrement prometteurs permettent d'imaginer de nouveaux dispositifs LED avec la possibilité de contrôler la couleur en modulant simplement le courant. Néanmoins, pour les applications courantes des LED où l'émission monochromatique est un critère de choix, ce phénomène de variabilité de la couleur d'émission est avant tout un problème à résoudre. Pour s'affranchir de ce phénomène, il y a plusieurs approches. Par des conditions de croissance bien choisies, seuls les puits plan-*m* peuvent être actifs optiquement au détriment des autres facettes.<sup>170</sup> Néanmoins, la solution la plus simple et la plus courante consiste à graver le sommet des fils pour favoriser l'injection radiale et obtenir uniquement l'émission bleue des puits InGaN cœurs-coquilles.<sup>171,172</sup>

Il faut bien noter que la variabilité de couleur n'est pas l'apanage des fils de polarité-Ga se terminant en pyramide. De tels variations de couleurs sont également visibles pour des fils de polarité-N avec un sommet plat, comme cela a déjà été précédemment montré

pour des fils uniques (voir Figure 59). De manière similaire, la Figure 61C montre le changement de couleur d'un spot lumineux du rouge au bleu en augmentant le courant injecté avec des fils de polarité-N issus de notre laboratoire (thèse A. Kapoor). L'origine de cette variabilité d'émission est certainement liée à la présence de polarité-Ga résiduelle qui se termine en petite pyramide ou/et à des zones riches In en bordure plan-c/plan-m, comme schématisé à la Figure 47.



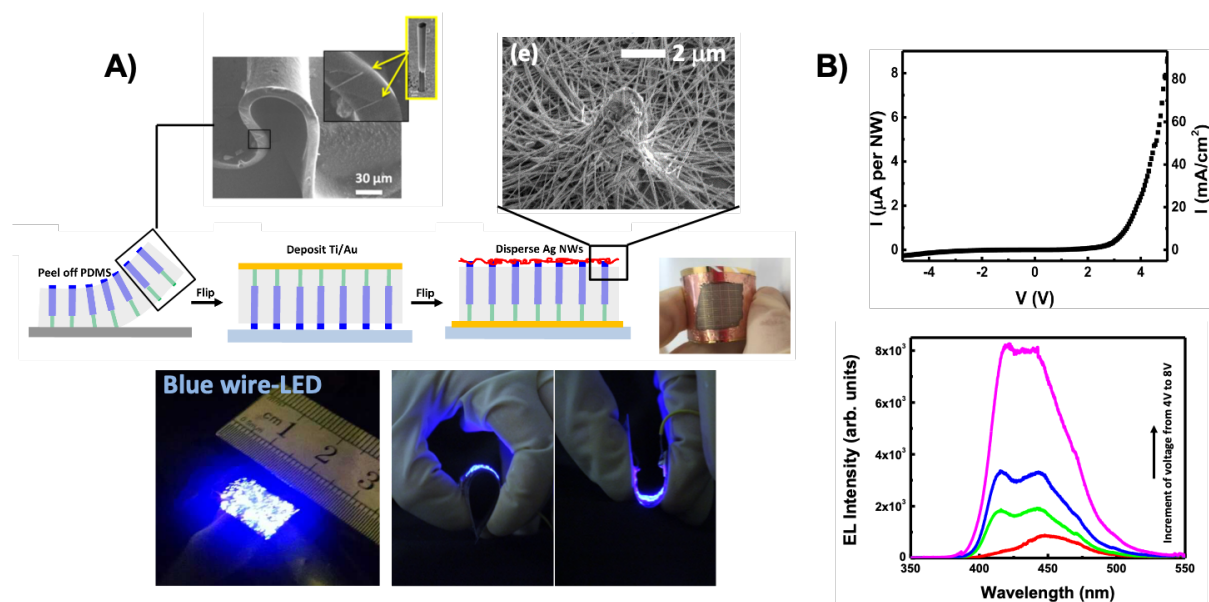
**Figure 61** : LED à fils cœur-coquilles qui changent de couleur avec l'augmentation du courant : A) 1<sup>ère</sup> démonstration avec des fils de polarité-Ga par le groupe G.C. Yi (POSTECH),<sup>167</sup> B) Dispositif avec des fils de polarité-Ga fabriqué par l'industriel OSRAM en collaboration avec l'Université de Magdeburg et l'Université de Braunschweig,<sup>109</sup> C) Dispositif de LED flexible avec des fils auto-assemblés de polarité-N fabriquée par notre laboratoire (CEA, PHELIQS) en collaboration avec le C2N (thèse A. Kapoor).<sup>173</sup>

La fabrication des 1<sup>ères</sup> LED à fils a révélé deux difficultés importantes de ce type de dispositifs. D'abord, la fluctuation fil-à-fil des caractéristiques électriques conduit à une forte inhomogénéité de la répartition du courant sur l'ensemble du réseau de fils, même quand les fils sont organisés. Ensuite, la fluctuation de la composition en In au sommet des fils a pour conséquence de moduler la couleur émise en fonction du courant injecté. Des efforts conséquents doivent être mis en œuvre pour faire face à ces limitations.

#### 4.4 Développement de LED flexibles à nanofils

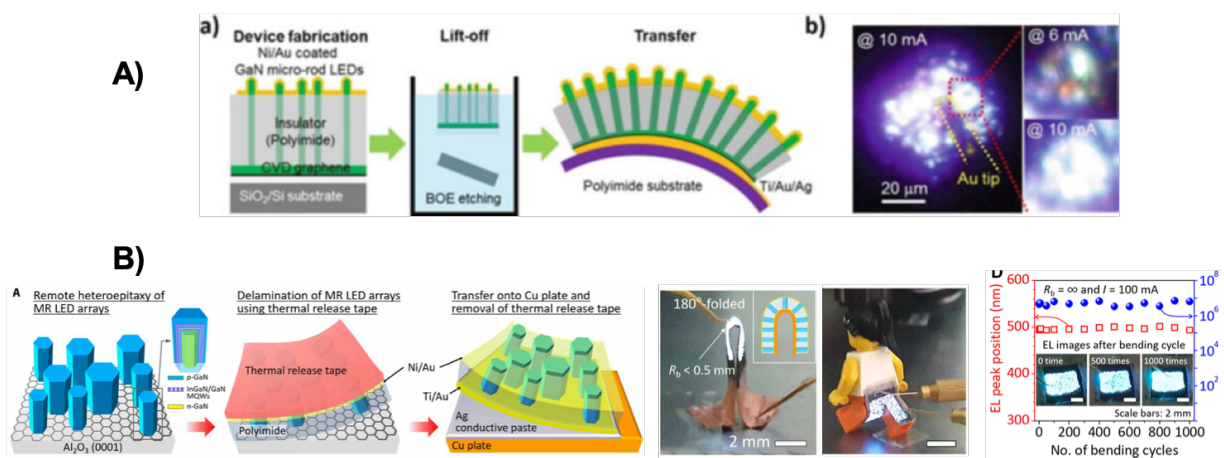
Les fils GaN ont des propriétés mécaniques remarquables avec notamment une grande résistance à la flexion grâce à l'absence de dislocations. Par ailleurs, nous venons d'établir que les puits InGaN cœur-coquilles présentent d'excellentes propriétés optiques permettant de fabriquer des LED à nanofils. D'où l'idée d'intégrer ces fils dans un dispositif de LED souple. La technologie actuelle des émetteurs souples est basée sur les LED organiques (OLED), cependant la réalisation de LED souples inorganiques en nitrures permettrait d'augmenter significativement leurs intensités lumineuses ( $10^6$  vs  $10^2$ - $10^4$  cd/m<sup>2</sup>) et leurs durées de vie (50000 vs 5000h).

A partir de 2015, en collaboration avec M. Tchernycheva du C2N, les fils à structure LED cœur-coquille ont été intégrés dans une LED flexible, comme le montre la **Figure 62**.<sup>141</sup> Le processus de fabrication de la LED développé au C2N est détaillé à la **Figure 62A**. D'abord, une fine couche métallique Ni(2nm)/Au(2nm) est déposée sur la région p-GaN ( $\sim 3 \mu\text{m}$ ) en ayant pris soin de protéger la base des fils par une couche de résine. Celle-ci est ensuite retirée et l'échantillon est recuit pendant 10 min sous air à  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  pour assurer un bon contact p. Les fils sont après encapsulés dans une couche polymère de PDMS, qui est ensuite minutieusement décollé du substrat saphir. Après avoir retourné le film, un dépôt métal Ti/Au est réalisé pour le contact-n à la base des fils. Ce film est à nouveau retourné pour réaliser une gravure du PDMS de plusieurs  $\mu\text{m}$ , afin de faire apparaître le sommet des fils. Le contact p est obtenu en dispersant des nanofils d'Ag qui sont chauffés à  $200^\circ\text{C}$  pendant 20 min pour améliorer la conductivité électrique. Ce procédé simple a permis d'obtenir une LED bleue de  $1 \text{ cm}^2$  qui supporte parfaitement une courbure concave ou convexe. La **Figure 62B** montre le comportement redresseur sur la courbe I-V et la présence de deux contributions distinctes à 415 et 450 nm sur le spectre d'électroluminescence. Comme précédemment, les zones plus riches In au sommet des fils sont d'abord excitées aux faibles tensions, car le contact p est également pris au sommet des fils à cause de la grande densité de fils d'Ag. Ensuite, l'émission des puits cœurs-coquilles est bien visible avec l'augmentation de la tension pour donner une couleur bleue. Dans ce procédé, il est important de graver suffisamment la partie supérieure du PDMS pour obtenir des fils d'une hauteur suffisamment conséquente pour privilégier un contact p sur les pourtours des fils afin d'exciter plus efficacement les puits en cœur-coquille. Dans le cas contraire, seules les extrémités des fils sont activées par les nanofils d'Ag et l'émission sera dominée par la contribution des puits riches In situés au sommet des fils. On observe ce phénomène à la **Figure 61C**, où une émission verte est observée sur le pourtour du dispositif, liée à un effet de bord qui a certainement limité la gravure du PDMS.



**Figure 62** : LED flexible à nanofils cœur-coquille développée dès 2014 en collaboration étroite avec le C2N (Univ. Paris-Saclay). A) Principe de fabrication où les fils encapsulés (PDMS) sont détachés du saphir par pelage. Le contact électrique p est assurés par un réseau dense de nanofils d'Ag. Image de la LED en fonctionnement sous différentes courbures. B) Propriétés de la LED : I-V et spectre EL.<sup>141</sup>

Une autre approche pour la réalisation de LED flexibles est la croissance de fils GaN sur graphène. Dès 2011, la 1<sup>ère</sup> LED flexible à nanofils a été réalisée par le groupe de CC. Yi (Univ. Seoul) à partir de ce procédé, comme le montre la [Figure 63A](#). Cette croissance a été rendue possible grâce à un pré-dépôt de ZnO sur le graphène. Ce procédé a l'avantage de pouvoir faire croître des fils GaN sur substrat Si/SiO<sub>2</sub> qui peuvent être facilement détachés par une gravure du SiO<sub>2</sub> sous-jacent sous l'action du HF. Ce travail très précurseur nécessite de pouvoir contrôler la croissance de fils GaN sur graphène. Il a fallu de nombreuses années pour que d'autres équipes maîtrisent ce type de croissance de fils sur graphène. La [Figure 63B](#) montre un exemple plus récent de 2020, qui montre la réalisation de LED flexibles à nanofils obtenues sur substrat saphir recouvert de graphène. Ce procédé permet de fabriquer des LED flexibles d'une grande fiabilité pouvant subir jusqu'à 1000 cycles de courbure.<sup>174</sup>



**Figure 63 :** LED flexibles à nanofils cœurs-coquilles à partir d'une croissance sur graphène. A) 1<sup>ère</sup> démonstration en 2011 par le groupe de G.C. Yi (Univ. Seoul).<sup>175,176</sup> B) LED fiable et stable après 1000 cycles de courbure publié en 2020 (Univ. Sejong).<sup>174</sup>

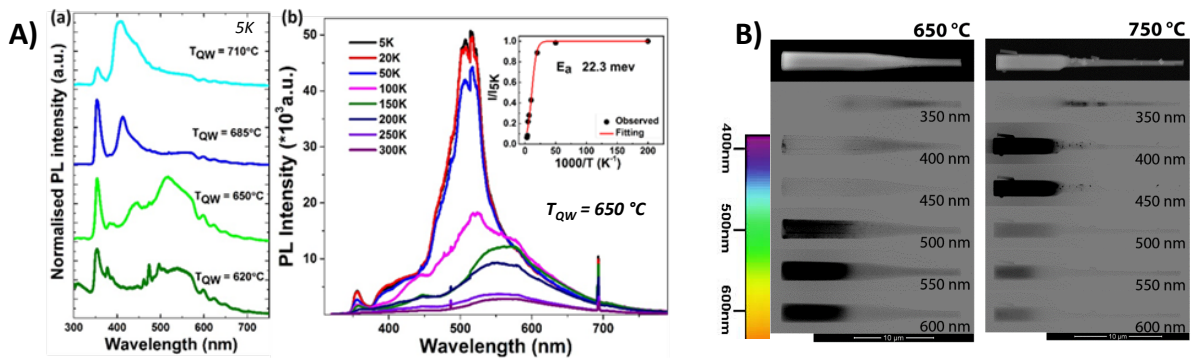
Ces exemples montrent que l'utilisation des fils GaN facilite grandement la réalisation de LED flexibles inorganiques. Il s'agit là d'un des atouts majeurs des fils GaN à structure cœur-coquille pour le développement de nouvelles applications.

## 5 Emission verte de puits quantiques InGaN cœurs-coquilles

La réalisation de LED à nanofils cœur-coquille a permis une émission dans le bleu. L'émission des autres couleurs du spectre visible (vert, jaune, rouge...) est seulement obtenue pour des faibles courants qui excitent des zones riche In situées au sommet des fils. Ici, nous souhaitons démontrer une émission verte qui provient directement des puits InGaN cœurs-coquilles. Pour cela, il faut augmenter l'incorporation d'indium dans les puits cœurs-coquilles In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N en plan-*m* au-delà de x=20%.

## 5.1 Augmentation de la composition In

En MOVPE, le paramètre le plus déterminant pour contrôler l'incorporation d'In est la température de croissance qui joue sur la désorption. Le flux du précurseur In (TMIn) va avoir un impact mineur sur la composition en comparaison de la température.<sup>148</sup> Une variation de seulement 10°C entraîne un décalage de la longueur d'onde d'émission de 15 nm, ce qui correspond à une modification de la composition en In de l'ordre de 1,5%. Ainsi, pour obtenir des puits InGaN cœurs-coquilles riches In, nous avons fait une étude en réduisant de manière conséquente la température de croissance (de 710 à 620°C) et en ouvrant au maximum le débitmètre de TMIn à 13,5  $\mu\text{mol}/\text{min}$ .<sup>149</sup>

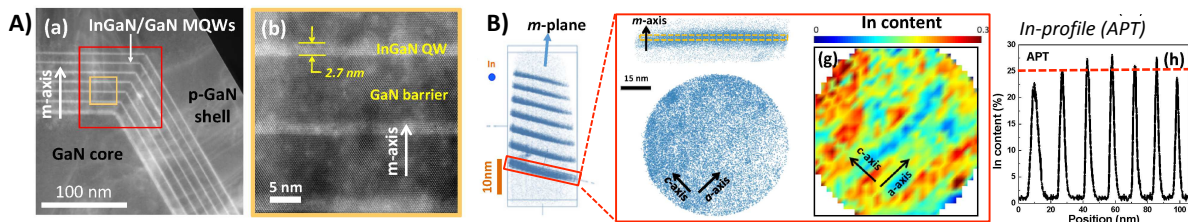


**Figure 64** : Propriétés d'émission de puits InGaN cœurs-coquilles élaborés à différentes températures (710, 685, 650 et 620°C) : A) PL à 5K des échantillons et étude en température de l'échantillon à 650°C, B) comparaison des cartographie CL de l'échantillon 750°C (température de référence) avec celui à 650°C.<sup>149</sup>

La **Figure 64A(a)** montre les mesures PL des échantillons élaborés à 4 températures différentes. Comme attendu, l'émission des puits InGaN se décale du bleu (407 nm) vers le vert-jaune (550 nm) lié à l'enrichissement en In des puits InGaN avec la réduction de température. L'échantillon élaboré à 650°C montre une émission verte (maximum à 510 nm) avec une meilleure intensité que celui à 620°C. Cette température a donc été choisie pour poursuivre l'étude. Les mesures PL en fonction de la température montrées à la **Figure 64A(b)** permet d'estimer l'IQE à 1-2% et une énergie d'activation de 22 meV qui est similaire aux valeurs de puits verts standard plan-c planaires. Cette valeur assez élevée est cohérente avec la forte localisation des porteurs des puits InGaN riches In.<sup>177,178</sup> Sur la **Figure 64B**, les cartographies d'émission obtenues par CL montrent sans ambiguïté que l'émission verte de l'échantillon à 650°C provient bien des puits InGaN plans-*m* en cœur-coquille.

Une étude structurale complète de ces puits cœurs-coquilles combinant des images STEM et la tomographie par sonde atomique a été réalisée, comme le montre la **Figure 65**. Une épaisseur des puits de 2,7 nm est mesurée. La présence de défauts étendus est liée à la couche résiduelle SiGaN qui n'a pas été enterrée. Une reconstruction 3D de la distribution des atomes d'In a été établie à partir des mesures par tomographie à sonde atomique en collaboration avec L. Rigutti (GPM, Univ. Normandie). La **Figure 65B** est une vue en coupe transversale de la reconstruction 3D qui permet de visualiser les 7 puits InGaN. Par ailleurs, une vue de dessous d'une coupe longitudinale du 1<sup>er</sup> puits est également montrée. Nous remarquons de variations importantes de composition In à

l'échelle nanométrique allant de 30% à moins de 10% (zones rouges vs. bleues). Les zones riche In sont alignées selon l'axe-*a* et sont certainement liées à la présence de défauts étendus.<sup>179,180</sup> Cette forte variation en In explique la large gamme d'émission qui s'étend entre 430 et 570 nm (voir Figure 64A(a)) et la forte localisation des porteurs pour ce type de puits riche In. Un profil de la composition moyenne en In le long des 7 puits quantiques est également donné sur la Figure 65B. Elle est de l'ordre 25% avec une variabilité de puit-à-puit de 2,5%. En assumant une barre d'erreur de l'ordre de 2%, nous pouvons établir une composition moyenne des puits InGaN de 24(±4)%, ce qui est parfaitement cohérent avec l'émission verte des puits.



**Figure 65** : Etudes structurales des puits InGaN élaborés à 650°C : A) images STEM-HAADF en coupe transversale, B) tomographie à sonde atomique : cartographie en indium hors-du-plan des 7 puits le long de l'axe-*m* et dans-le-plan du 1<sup>er</sup> puit. Composition en In dans les 7 puits mesurée selon l'axe-*m*.<sup>149</sup>

L'efficacité d'incorporation de l'indium sur les plan-*m* est attribuée à la réduction de la température de croissance et, également, à une grande vitesse de croissance estimée à 0,7Å/s qui limite la désorption de l'indium.<sup>124</sup> Il est important de noter que l'épaisseur des puits est inférieure à l'épaisseur critique calculée pour une composition de l'ordre de 25% sur plan-*m* ( $\approx 3$  nm).<sup>181,182</sup> Ainsi, les propriétés d'émission verte peuvent être attribuées à une croissance pseudomorphique sans formation excessive de défaut non-radiatif.

## 5.2 Electroluminescence verte

Les puits élaborés à 650°C ont été intégrés dans deux types de dispositif LED. La Figure 66A montre la réalisation d'une  $\mu$ LED à nanofils uniques avec prise de contact à chaque extrémité du fil suivant le procédé décrit à la partie II.4.2. Une électroluminescence de couleur verte est bien obtenue sur ce fil. L'émission s'étend sur une grande gamme spectrale dans le visible entre 500 et 580 nm en lien avec les fortes variations locales de composition In. Comme le contact p est déposé vers le sommet du fil, toutes les contributions sont visibles. Néanmoins, l'augmentation du courant favorise l'émission des puits radiaux. Par ailleurs, aucun décalage n'est observé avec le courant, ce qui est cohérent avec l'absence d'effet Stark sur les surfaces non-polaires plan-*m*.<sup>149</sup> La Figure 66B montre un dispositif de LED flexible qui est réalisé à partir d'une assemblée de fils verticaux selon le procédé décrit dans la partie II.4.4. Une électroluminescence verte sur une grande surface ( $\approx 1$  cm<sup>2</sup>) est également émise avec une forte intensité. Malheureusement, des courants de fuite importants empêchent de mener des mesures correctes de rendement. Une seconde contribution est clairement visible vers 580 nm. Elle est prépondérante à 3V et devient de moins en moins significative en comparaison

de la contribution verte située à 520 nm à mesure que le courant augmente. La présence de la contribution à 580 nm à faibles courants est simplement liée à l'émission des zones riches In situées au sommet des fils. En effet, le contact p obtenu ici par enchevêtrement de nanofils d'argent permet une injection sur toutes les facettes des fils. Ainsi, le spectre d'électroluminescence s'étend sur une grande gamme spectrale, mais reste dominé par la couleur verte, notamment sous forte tension (>6V). Là encore, l'effet Stark est absent puisque aucun décalage n'est observé avec l'augmentation du courant pour le pic à 520 nm.<sup>141</sup>

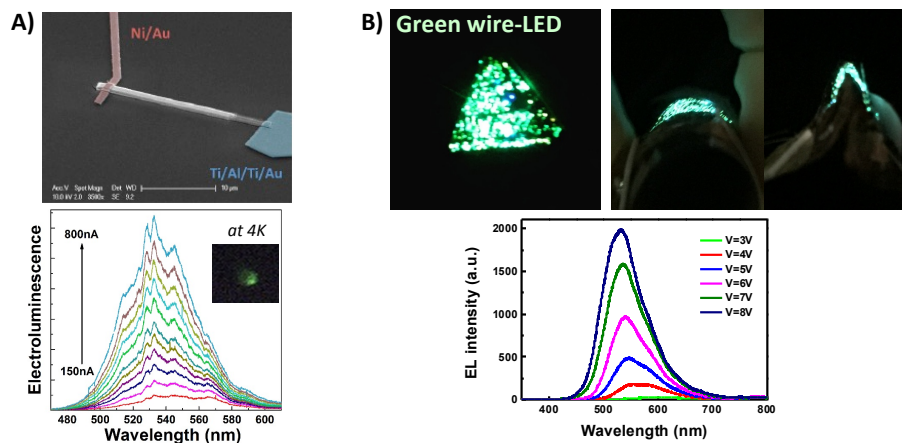


Figure 66 : Electroluminescence verte à partir de fils à structure LED cœur-coquille : A)  $\mu$ LED à fil unique,<sup>149</sup> et B) LED flexible à assemblées de fils.<sup>141</sup>

Nous avons démontré qu'une émission verte des puits InGaN plan-*m* en géométrie cœur-coquille est possible à condition de bien réduire l'épaisseur des puits à 3 nm pour limiter la création de défauts non-radiatifs, et de bien favoriser des vitesses de croissances élevées des puits InGaN pour limiter la désorption de l'indium.

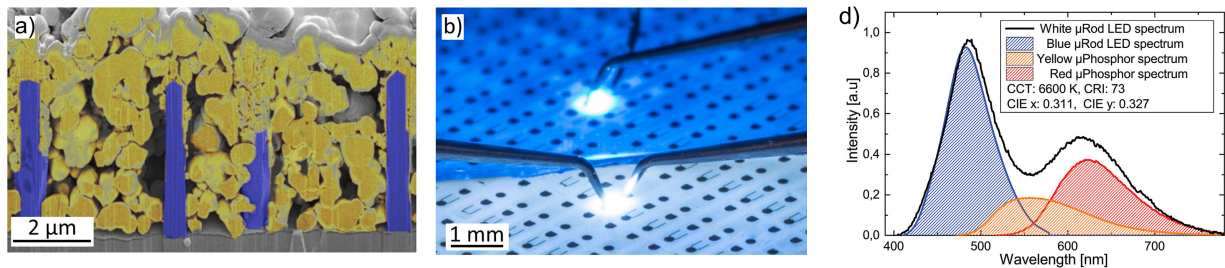
## 6 Vers une émission blanche à partir de puits InGaN cœurs-coquilles

L'émission blanche est une propriété-phare recherchée, car elle ouvre l'application des nanofils pour l'éclairage. La solution la plus simple à mettre en œuvre est l'utilisation de phosphore jaune sur des fils émettant une lumière bleue. La solution sans phosphore est nettement plus difficile à réaliser puisqu'il faut une structure monolithique qui mixte des puits émettant plusieurs longueurs d'onde. Détaillons ces deux solutions.

### 6.1 Approche à base de nano-phosphores

Les LED blanches du commerce combinent l'émission de puits InGaN bleus à celle de phosphores jaunes du type  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  (YAG:Ce) intégrés dans du silicone, dont les grains ont un diamètre moyen d'une dizaine de micromètres. Il est possible d'adapter le processus de fabrication des phosphores pour réduire la taille moyenne des grains et d'isoler les grains submicroniques ayant un rendement d'émission équivalent aux

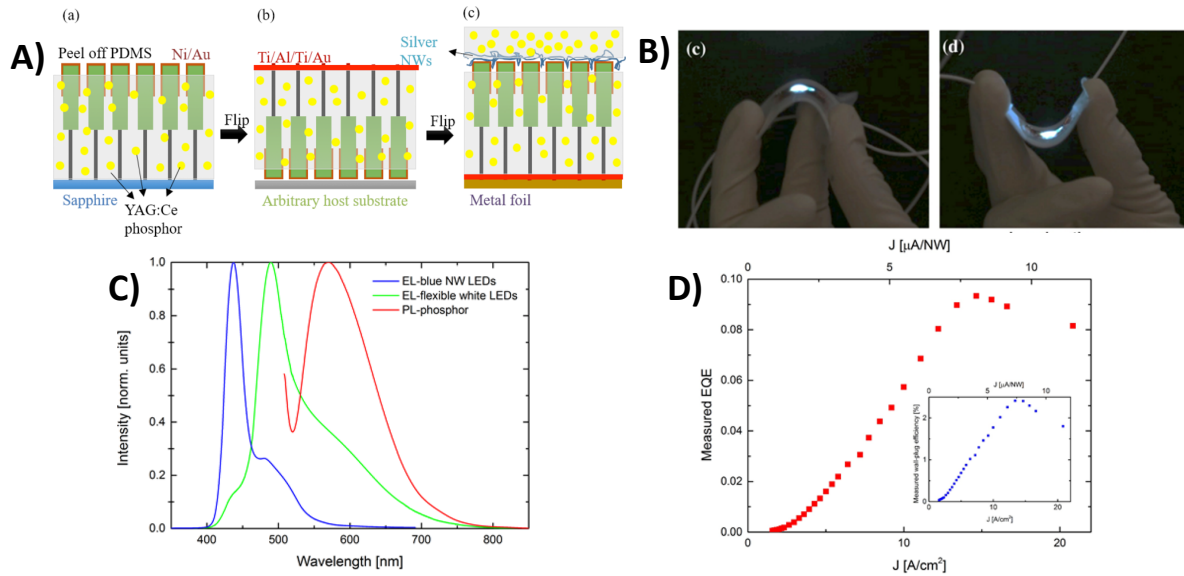
phosphores de taille classique. Ainsi, en 2016, l'industriel OSRAM en collaboration avec le groupe de Waag a réalisé des LED blanches à nanofils sur substrat saphir de 4" en utilisant ces phosphores submicroniques (voir [Figure 67](#)). Le dépôt des phosphores est effectué par électrophorèse afin de pouvoir contrôler la quantité déposée. Nous voyons que la taille des phosphores est suffisamment petite pour pouvoir s'intégrer entre les fils. Les fils obtenus par croissance sélective possèdent des puits InGaN bleus en cœur-coquille donnant un rendement externe (EQE) de 3%. L'ajout de phosphores jaunes combinés à des phosphores rouges permet une émission blanche contrôlée (CRI = 73), par combinaison de l'émission des fils et des deux types de phosphores.



*Figure 67 : LED blanches à nanofils sur substrat (saphir/GaN) de 4" développées par OSRAM intégrant une combinaison de phosphores jaunes et rouges : a) coupe transversale montrant les fils (bleu) et les phosphores (jaune), b) image de la LED en fonctionnement sans et avec phosphore, d) Spectre d'émission de la LED blanche avec des spectres d'émission des fils et des phosphores jaunes et rouges.<sup>109</sup>*

En collaboration avec le C2N, nous avons réalisé à la même période une LED blanche flexible à fils en combinant des fils auto-assemblés cœurs-coquilles et des nanophosphores jaunes (YAG :Ce).<sup>161</sup> La [Figure 68](#) détaille les étapes de fabrication et les propriétés optiques du dispositif flexible. La taille moyenne des phosphores a été réduite à 500 nm par broyage. La fabrication de la LED flexible suit strictement le même procédé, déjà détaillé dans la partie [II.4.4](#). Les phosphores sont mélangés au PDMS avec un ratio en masse 1:20. Pour renforcer la conversion de lumière par les phosphores, une couche additionnelle PDMS/phosphore est déposée au-dessus ([Figure 68A](#)). L'électroluminescence est obtenue à partir de 4V et donne, comme espéré, une couleur blanche quelle que soit la déformation appliquée ([Figure 68B](#)). La [Figure 68C](#) montre que le spectre d'émission s'étend de 400 à 700 nm grâce à l'émission des phosphores. L'épaule vers 440 nm sur le spectre EL (courbe verte) correspond à la composante bleue des fils qui n'a pas été convertie par les phosphores. Des mesures de rendements ont été effectuées à l'aide d'un puissance-mètre pour mesurer la puissance optique. L'évolution de l'efficacité externe (EQE) et de l'efficacité utile (WPE) sont tracées sur la [Figure 68D](#), où un maximum de 9,3% pour l'EQE et de 2,4 % pour WPE a été obtenu. Ceci permet d'en déduire une efficacité de conversion des nanophosphores de 57%. La couleur blanche obtenue est relativement bleutée avec un CRI égal à 54. En testant 5 types de phosphores différents émettant du vert à l'orange sur les LED bleues flexibles à fils cœurs-coquilles, il est possible d'améliorer nettement le CRI pour atteindre la valeur 86 se rapprochant significativement de sa valeur maximale (100) correspondant à la lumière naturelle.<sup>183</sup> En combinant 2 couches de phosphores différents, un CRI de 85 a aussi été obtenu. Ces nouvelles générations de LED flexibles à nanofils permettent de produire des blancs plus chauds à haut CRI parfaitement adaptés à l'éclairage.





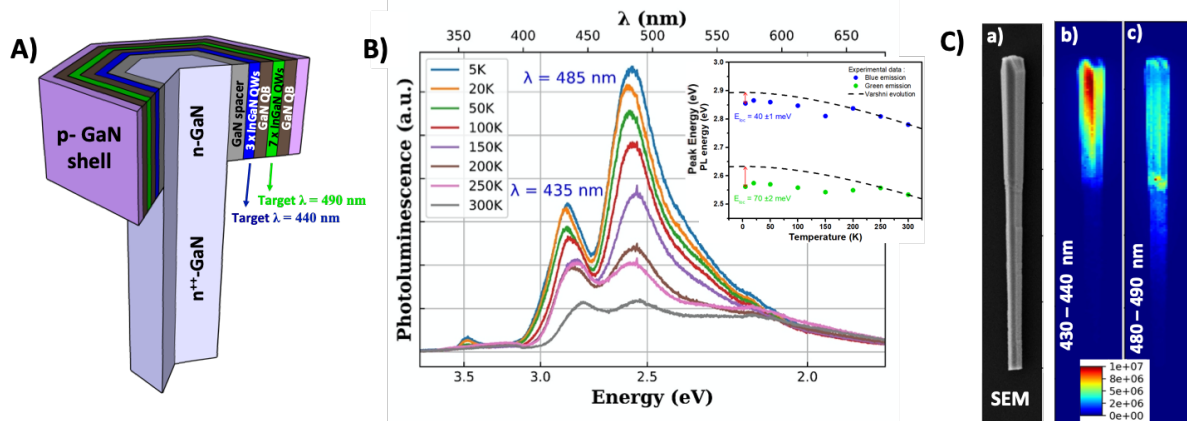
**Figure 68** : LED blanche flexible à fils : A) schéma des étapes de fabrication, B) LED en fonctionnement sous déformation convexe et concave, C) spectres d'émission des fils (bleu), des phosphores jaunes (rouge) et de l'ensemble fil-phosphore (vert), D) mesure de rendement (EQE et WPE) vs. la densité de courant.<sup>161</sup>

## 6.2 Approche monolithique

Une autre approche pour obtenir une lumière blanche sans recours aux phosphores est d'intégrer de manière monolithique plusieurs puits quantiques InGaN qui émettent à des longueurs d'onde différentes en jouant sur leurs compositions en In. Cette approche a notamment été étudiée dans le cas de croissances planaires avec deux familles de puits quantiques,<sup>184-187</sup> voire jusqu'à trois familles pour avoir une émission du type RGB.<sup>188</sup> Malgré de plus faibles rendements, l'approche monolithique permet d'avoir des temps de vie des porteurs très rapides intéressants pour les applications hautes fréquences, comme la technologie émergente *LiFi* pour la transmission de données *via* la lumière ambiante. Cette approche monolithique a aussi été réalisée sur des nanofils en intégrant différentes familles de puits quantiques de manière axiale par MBE.<sup>189</sup>

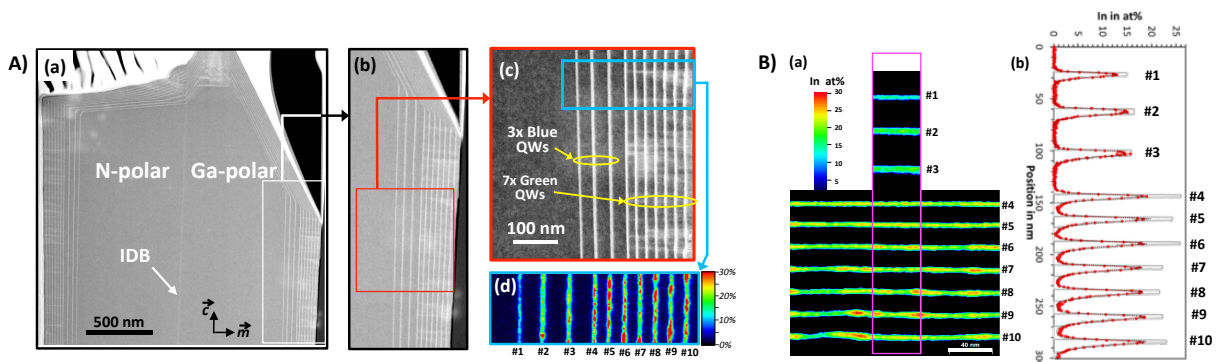
De la même manière, nous avons essayons d'intégrer deux familles de puits quantiques InGaN en géométrie cœur-coquille<sup>146</sup> en utilisant les conditions de croissances des puits émettant dans le bleu et le vert.<sup>116,149</sup> La **Figure 69A** montre un schéma de la structure radiale incluant la croissance d'un espaceur GaN, suivie par 3 puits bleus et 7 puits verts. Les propriétés optiques mesurées par PL et CL (**Figure 69A,B**) montrent bien une double émission à 435 et 485 nm provenant des plans-*m*. L'émission à 485 nm présente notamment un large épaulement constitué d'une multitude de contributions entre 500 et 570 nm. L'étude PL en température permet d'estimer des rendements quantiques internes (IQE) de 33 et 18% pour les contributions à 435 et 485 nm. Par ailleurs, l'évolution en « S » de la position des pics avec la température est attribuée à un effet de localisation des porteurs. Par comparaison avec l'évolution standard de Varshni à 5K, une énergie de localisation de 40 et 70 meV est estimée pour les 2 familles de puits

quantiques émettant respectivement à 435 et 485 nm. Une énergie de localisation plus grande pour l'émission à 485 nm va de pair avec l'augmentation de la composition en In.



**Figure 69** : Fils avec une structure double de puits quantiques cœurs-coquilles : A) schéma de l'hétérostructure radiale, B) mesures de PL en fonction de la température (5–300 K) sur un ensemble de fils, C) mesures de CL à 5K sur un fil unique typique.<sup>146</sup>

La présence de ces 2 familles de puits InGaN cœurs-coquilles est parfaitement observée sur les images STEM de la **Figure 70A**. Aucun défaut étendu n'est visible sur les 3 premiers puits bleus grâce à la croissance de l'espaceur GaN (voir partie II.3.1.3.) Par contre, nous observons l'apparition de défauts étendus à partir du 1<sup>er</sup> puits de la seconde série de puits verts qui est attribuée à une relaxation plastique liée manifestement à l'augmentation de la composition en In des puits InGaN. En effet, la cartographie de la composition en In obtenue par EDX montre un plus grand nombre de zones riches en In (*clusters* avec 30% d'In en rouge sur la **Figure 70A(d)**) qui est le signe d'un enrichissement en In des puits InGaN permettant justement d'obtenir une émission verte dans la gamme 480-550 nm.

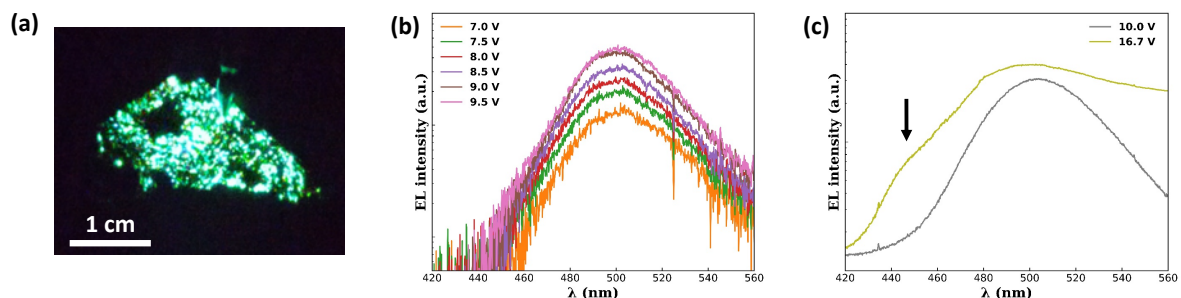


**Figure 70** : Analyse structurale de la structure radiale à double puits quantiques. A) (a,b,c) Images STEM-HAADF en coupe longitudinale : fil à double polarité-N et Ga séparée par une IDB montrant la présence de deux ensembles de puits quantiques cœur-coquille (3x puits bleus et 7x puits verts) avec la cartographie EDX de la composition en l'indium (d). B) Analyse EDX approfondie de la composition en In : (a) Cartographie EDX, (b) Profil le long de l'axe-m comprenant le profil mesuré (points rouges), le profil réel basé sur un modèle à interfaces asymétriques (ligne grise) et le résultat du fit (ligne pointillée noire).<sup>146</sup>

Pour confirmer cette observation, une analyse EDX à haute résolution en collaboration avec E. Robin (CEA-LEMMA) a été menée afin d'obtenir une composition précise en In pour ces 2 familles de puits (voir la **Figure 70B**). La composition en In est obtenue avec

la méthode des zéta-facteurs à partir d'échantillons références. En prenant en compte l'effet de diffusion du faisceau électronique<sup>190</sup> et l'épaisseur de la lame, il est possible de retrouver précisément le profil In mesuré (points rouges) à partir d'un modèle du type InGaN/GaN à interfaces asymétriques (ligne grise). L'épaisseur et la composition moyenne en In ainsi obtenues sont de 5,9 ( $\pm 0,5$ ) nm et de 15,7 ( $\pm 0,5$ )% pour les puits bleus et de 3,9 ( $\pm 0,7$ ) nm et de 23,5 ( $\pm 2$ ) % pour les puits verts. Les compositions en In sont en parfait accord avec les émissions bleue et verte mesurées par PL et CL. A noter que la variation puits-à-puits de la composition moyenne en Indium est relativement faible (4%), alors que nous observons de fortes variations au sein même d'un puits quantique de 10 à 30%, ce qui explique l'élargissement de l'émission verte, en particulier vers les plus grandes longueurs d'onde (520-570 nm).

Ces fils à double émission ont été intégrés dans des LED flexibles après croissance d'une coquille p-GaN de 70 nm d'épaisseur.<sup>146</sup> La **Figure 71(a)** montre l'émission verte caractéristique obtenue pour la LED flexible (surface 4 cm<sup>2</sup>) polarisée sous une tension de 8V. Les spectres d'électroluminescence montrent une seule et large contribution dans la gamme 460-500 nm donnant une couleur verte pour une polarisation comprise entre 7 et 9,5 V (**Figure 71(b)**). L'absence d'émission des puits bleus est liée à la faible mobilité des trous : la concentration des trous va diminuer considérablement d'un puits à l'autre à mesure que la couche p-GaN s'éloigne. Par conséquent, les trous ne sont quasiment pas injectés dans les puits bleus qui sont les plus éloignés du p-GaN. Ce comportement a aussi été observé avec des hétérostructures similaires planaires bicolors, où l'électroluminescence de 3x puits bleus suivis de 2x puits verts ne présente qu'une émission verte.<sup>191</sup> En poussant la tension de polarisation jusqu'à 16,7 V, il est parfois possible de distinguer une faible contribution bleue vers 440 nm, comme le montre la **Figure 71(c)**. Néanmoins, nous voyons bien que la structure nécessite être optimisée pour obtenir une électroluminescence bicolore en réduisant notamment le nombre de puits. D'autres solutions ont été proposées pour les croissances planaires en ajoutant des espaceurs GaN<sup>185</sup> ou des couches intermédiaires en AlGaIn<sup>188</sup> dans des puits quantiques InGaN/InGaIn.



**Figure 71** : LED flexible bicolore : (a) LED verte sous une polarisation de 8V, (b) spectres EL lorsque la tension varie de 7 à 9,5 V et (c) spectres EL à une autre position pour une tension de 10 et 16,7 V.<sup>146</sup>

L'ajout d'une jonction-tunnel entre un puits vert et un puits jaune a aussi récemment été proposée sur des structures filaires cœurs-coquilles.<sup>192</sup> La **Figure 72** montre la structure de bande recherchée où la jonction tunnel est réalisée à l'aide d'une couche Al de 3 nm qui sépare 2 jonctions PN classiques à puits InGaIn émettant dans le vert et le jaune. Une

efficacité interne (IQE) jusqu'à 60% est mesurée pour ce type de structure cœur-coquille. L'émission blanche est obtenue où une réduction du « *droop efficiency* » a pu être également observée. Une telle stratégie semble intéressante pour une émission multi-couleur avec une intégration monolithique cœur-coquille sans phosphore.

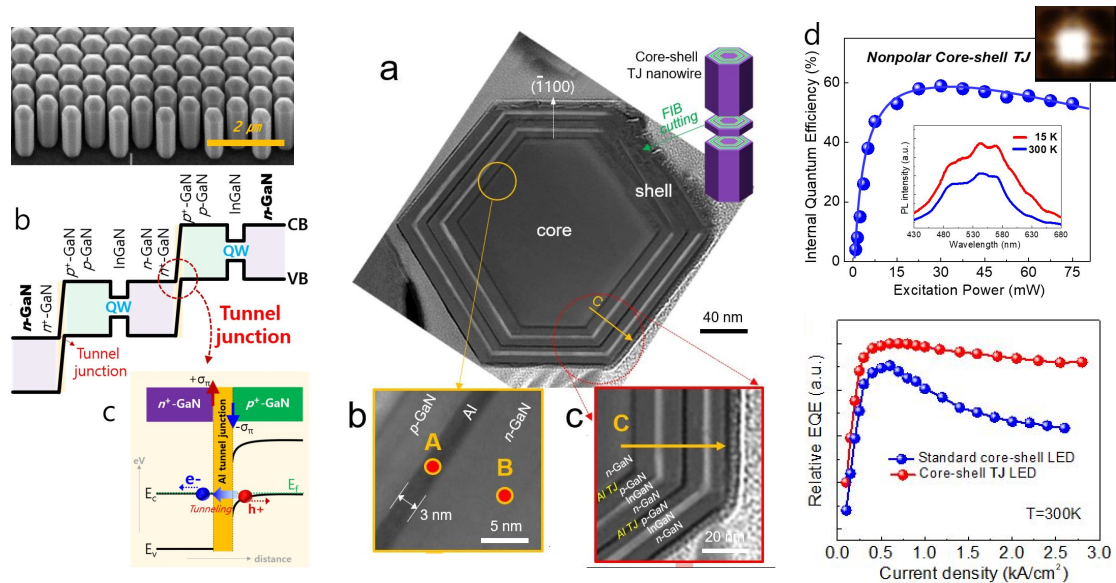


Figure 72 : Structure cœur-coquille à jonctions tunnels pour l'émission blanche incluant la description de la structure de bande à double puits quantiques, des images des fils et de la structure cœur-coquille et l'évolution de l'efficacité (IQE et EQE).<sup>192</sup>

## 7 Une décennie d'étude : quelles perspectives industrielles ?

Au cours de la décennie 2010-2020, des progrès impressionnants ont été accomplis depuis la croissance jusqu'à la réalisation de LED à nanofils. Néanmoins, pour imaginer des applications industrielles, il faut être capable de dépasser les rendements des LED visibles du marché ou de pouvoir afficher de nouvelles propriétés. Dans ce contexte, quelles sont finalement les perspectives industrielles de ces nanofils ?

### 7.1 Absence d'amélioration du rendement

Les nanofils ont suscité d'importants espoirs pour surmonter les limitations des LED actuelles. La croissance des puits sur des surfaces plans-*m* non-polaires pour s'affranchir de l'effet Stark, la réduction drastique des dislocations et l'augmentation importante de la surface active permettant de limiter la chute d'efficacité (appelé « *droop efficiency* ») en réduisant la densité de courant ont été les 3 arguments-clés pour espérer une amélioration significative du rendement des LED.

Malgré le grand nombre d'études sur les LED à nanofils, très peu d'entre elles ont donné lieu à des mesures de rendement. Nous distinguons le rendement interne des puits quantiques (appelé IQE) et le rendement externe (appelé EQE). Ce dernier intègre le rendement interne, le rendement d'extraction optique et le rendement d'injection

électrique. Il faut admettre que les mesures de rendement ne sont pas aisées. Pour estimer l'IQE, l'intensité de PL est mesurée à 5 et 300 K selon la densité de puissance du laser d'excitation, en faisant l'hypothèse d'avoir un rendement de 100% à basse température. Cette hypothèse est généralement admise pour les puits InGaN grâce à la forte localisation des porteurs liée aux variations d'alliage. L'estimation de l'EQE est plus délicate à mettre en œuvre, car elle s'appuie sur des mesures de puissance lumineuse<sup>161</sup> ou des outils de simulation.<sup>193</sup>

Pour une émission bleue, les estimations d'IQE des puits InGaN cœurs-coquilles sont généralement de l'ordre de 30%.<sup>144,146</sup> Les mesures CL sur fils uniques ont montré que l'IQE pouvait varier localement le long des fils allant de 44% à la base des fils jusqu'à seulement 15% au sommet.<sup>138</sup> En optimisant les conditions de croissance et le design de la structure LED cœur-coquille (espaceur GaN, couche AlGaIn, EBL, etc.), des valeurs d'IQE jusqu'à 60% ont pu être obtenues.<sup>194</sup> En terme d'EQE, une valeur de 3% a été publiée pour une LED à nanofils cœurs-coquilles réalisées par Osram et le groupe de Waag.<sup>109</sup> De notre côté, un EQE maximum a été estimé égal à 9,3% sur la LED flexible blanche (voir Figure 68).<sup>161</sup> La Figure 73 montre les caractéristiques électriques d'une  $\mu$ LED de 120  $\mu$ m de côté à nanofils cœurs-coquilles réalisée par le groupe de Feezell (Univ. New Mexico), qui présente les meilleures performances de la littérature avec une tension-seuil de seulement 2,9V, un IQE de 62% et un EQE estimé à 8,3%.<sup>193</sup>

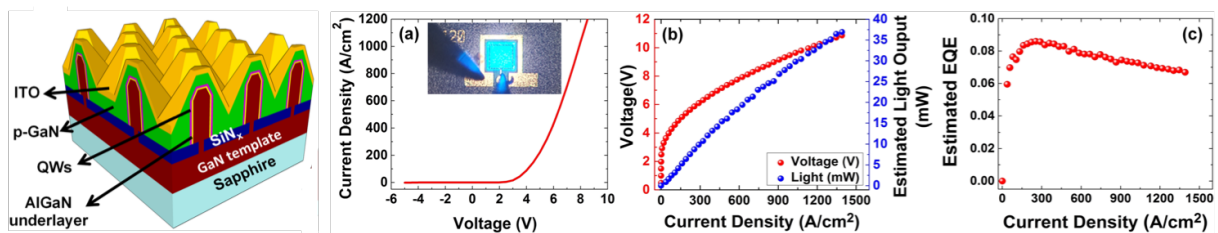


Figure 73 : Caractéristiques électriques d'une LED à nanofils réalisée par le groupe de D. Feezell (Univ. New Mexico) ayant les meilleurs rendements.<sup>193</sup>

Il reste encore une bonne marge de progrès possible pour améliorer d'avantage les rendements des LED à nanofils. Cependant, on peut faire le constat amer que malgré 10 ans d'effort, les rendements obtenus sont encore loin des performances des LED planaires du marché, qui affichent des EQE de 70-80%. L'origine du faible rendement des LED à nanofils reste à éclaircir (création de défauts structuraux ou de défauts ponctuels liée aux procédés de fabrication LED ou aux conditions de croissance singulières, etc.),<sup>33</sup> mais il éloigne assurément l'application des nanofils pour l'éclairage.

## 7.2 Ouverture vers les LED hautes-fréquences

Les surfaces non-polaires ont l'avantage d'avoir des temps de vie des porteurs plus courts grâce à l'absence de champ interne, en comparaison des surfaces plans-c. Cette propriété permet d'envisager la réalisation de dispositifs LED étant capables de fonctionner à hautes fréquences. Les substrats non-polaires sont prohibitifs (1000€/cm<sup>2</sup>) et de petite taille, ce qui constitue 2 freins importants pour mettre en œuvre la fabrication de LED non-polaires. Les fils offrent un moyen d'accès alternatif à

bas coût au plan- $m$  pour la croissance de puits InGaN. Les mesures par PL ou CL sur des fils à puits cœurs-coquilles InGaN donnent des valeurs de temps de vie effectif dans la gamme 20-250 ps à 300 K.<sup>136,150,195,196</sup> A partir de ces mesures, le temps de vie des recombinaisons radiatives est estimé inférieur à 1,5 ns à 300 K.<sup>136</sup> Ce temps plus rapide mesuré sur des LED à nanofils en comparaison de structures LED plans- $c$  (1 ns vs 3 ns à 200 A/cm<sup>2</sup>)<sup>196</sup> est cohérent avec le caractère non-polaire du plan- $m$ . Cette propriété permet de faire fonctionner des LED à nanofils dans la gamme du GHz. La 1<sup>ère</sup> démonstration de LED à nanofils cœurs-coquilles sous hautes-fréquences a atteint une fréquence maximale de fonctionnement de 1,3 GHz.<sup>195</sup> En 2019, le groupe de Feezell a étudié l'évolution de la puissance lumineuse en fonction de la fréquence de fonctionnement sur une LED à nanofils avec une structure cœur-coquille optimisée, comme le montre la Figure 74.<sup>196</sup> Le seuil de réduction de moitié (-3dB) de l'intensité nécessite des densités de courants élevées pour pouvoir atteindre la gamme du GHz. Ce phénomène n'est pas visible sur des LED planaires plan- $m$  et s'explique par l'émission verte aux faibles tensions des plans polaires et semi-polaires situés au sommet des fils qui ont des temps de vie plus grands. Seules les hautes tensions permettent de travailler au GHz car l'émission bleue est ici dominée par les plans- $m$ . Il est intéressant de constater que la LED à nanofils est bien plus performante à hautes fréquences que les LED planaires plan- $c$  classiques.

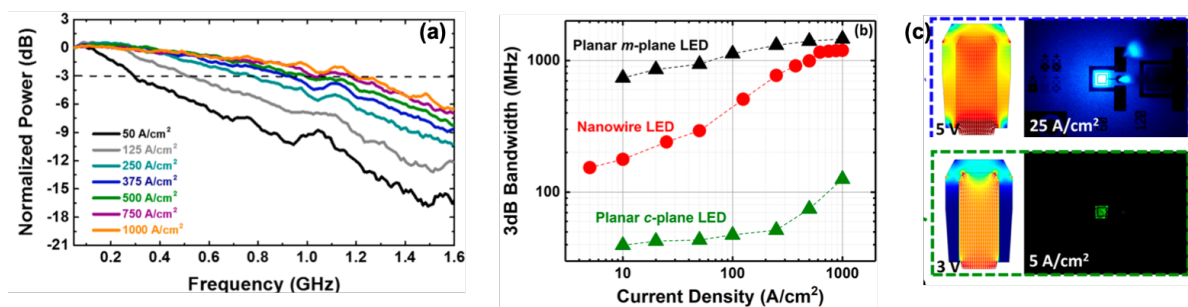


Figure 74 : Fonctionnement d'une LED à nanofils cœurs-coquilles à hautes fréquences : a) évolution de la puissance lumineuse en fonction de la fréquence, b) Evolution du seuil de réduction à -3dB pour des LED planaire plan-c, nanofils et planaire plan-m, c) émission verte à 3V et bleue à 5V. <sup>196</sup>

L'accès à la gamme GHz ouvre vers les applications pour la communication sans fil *via* la lumière visible, du type LiFi. Pour ce type d'applications spécifiques, le développement des LED à nanofils cœurs-coquilles représente une solution à faible coût.

### 7.3 Applications industrielles

Les fils cœurs-coquilles réalisés par MOVPE ont suscité un intérêt chez les industriels. Cependant, l'intégration de ces fils dans des dispositifs optoélectroniques reste aujourd'hui un grand défi scientifique, technologique et économique.

Dans un 1<sup>er</sup> temps, le développement des fils a été imaginé pour les LED, et notamment pour l'éclairage, avec à la clé un gain sur le rendement, une possibilité de réaliser l'épitaxie sur des substrats Si et une réduction de la densité de courant pour contrecarrer la chute d'efficacité. Dès lors, la start-up GLO a été créée à partir des

recherches de Lund (Groupe de Samuelson) dès 2003 avec l'intention de réaliser des LED à nanofils RGB *via* la méthode des ultra-faibles flux. A Grenoble, nos recherches sur les croissances de fils sous silane ont permis le dépôt d'un brevet<sup>60</sup> et ont motivé une collaboration avec le CEA-LETI sur la croissance de fils GaN sur Si. Le LETI a alors décidé de lancer une start-up en 2011, appelée à l'époque Héliodel puis devenue Aledia, avec l'objectif de développer la croissance de LED à nanofils sur substrat Si de grandes tailles, pour s'affranchir du substrat de saphir classiquement utilisé. Par ailleurs, à partir de 2014, le département R&D de l'industriel allemand OSRAM a aussi travaillé sur la fabrication de LED à nanofils en collaboration avec le groupe de Waag. Ainsi, il y a eu le lancement de 2 start-ups et l'engagement de certains industriels avec des investissements financiers importants. Malgré cela, le gain de rendement tant espéré n'a pas pu être obtenu, et a exclu l'usage des nanofils pour les LED destinées à l'éclairage.

Pour autant, les nanofils jouent aujourd'hui un rôle dans le développement des  $\mu$ LED<sup>197</sup> pour la réalisation d'écrans d'affichage haute-résolution de petites tailles pouvant être utilisés dans les montres connectées, les lunettes de réalité augmentée ou les casques de réalité virtuelle. A partir de 2016, tous les acteurs industriels du domaine ont réorienté le développement des nanofils vers les technologies d'affichage. Ici, le rendement n'est plus le critère-clé. Un réseau de nanofils organisés est une solution prometteuse pour former simplement une matrice de pixels de taille micrométrique ( $<5 \mu\text{m}$ ) dans une approche *bottom-up*. Couplée à une matrice active CMOS, il est possible de fabriquer des microécrans performants en termes de résolution (pixel  $<5 \mu\text{m}$ ) et de luminosité ( $10^7 \text{ cd/m}^2$ ). La start-up grenobloise Aledia s'est pleinement engagée dans cette voie avec l'avantage de pouvoir développer la fabrication d'afficheur à  $\mu$ LED sur des substrats de Si de grande taille 12". Il semble aujourd'hui acquis que la technologie nanofils tire son épingle du jeu sur les applications microécrans, car elle peut rivaliser face aux technologies classiques de gravure, qui ont tendance à réduire les rendements d'émission, notamment pour les motifs inférieurs à  $5 \mu\text{m}$ . Dans cette perspective, Aledia a pu se développer à un rythme impressionnant pour atteindre aujourd'hui un effectif de 170 personnes. Ce développement se poursuit *via* la construction d'un site de production financée par une levée de fond de 80 millions d'euros obtenue en 2020. De manière similaire, la société GLO a développé des microécrans RGB intégrant des pixels de  $20 \mu\text{m}$ . En 2021, la compagnie GLO a été rachetée par la société Nanosys connue pour la technologie des boîtes quantiques dans les écrans TV.

Dans un avenir très proche, on peut enfin espérer que les nanofils GaN cœurs-coquilles soient intégrés dans des dispositifs d'affichage pour un usage grand public. Dans ce cas, les micro-afficheurs seront la 1<sup>ère</sup> application des nanofils après plus de 20 ans de recherche intense menée par les laboratoires publics. A plus long terme, les nanofils offriront d'autres opportunités pour de nouvelles applications optoélectroniques flexibles,<sup>141,161</sup> hautes-fréquences<sup>196</sup> ou pour la photonique intégrée à base d'émetteurs et de photodétecteurs micrométriques.<sup>198</sup>

# Chapitre III - Croissance de puits quantiques (Al)GaN cœur-coquille pour l'émission UV

---

Des LED nitrures capables d'émettre de la lumière UV ont vu le jour dans les années 2000 et sont maintenant commercialisées depuis 2010. Elles sont particulièrement intéressantes pour remplacer les lampes à mercure traditionnellement utilisées grâce à leur faible consommation, leur longue durée de vie et leur compacité. La longueur d'onde des LED UV peut aussi être contrôlée selon les applications. Les LED émettant dans UV-A ( $\lambda=400-315\text{ nm}$ ) et UV-B ( $\lambda=315-280\text{ nm}$ ) sont employées pour des applications spécifiques comme la fluorescence, la polymérisation, le durcissement des résines, le traitement des maladies de peau. Les LED UV-C ( $\lambda=280-200\text{ nm}$ ) sont encore peu utilisées à cause de leurs très faibles rendements d'émission. Pourtant, leur capacité à détruire l'ADN ouvrirait la voie à toutes les applications bactéricides/virucides (désinfection, purification et stérilisation), si importantes en cette période de lutte contre la covid-19.

Les LED UV sont obtenues par croissance planaire MOVPE selon l'axe-c à partir d'un substrat AlN ou d'une couche épaisse d'AlN sur saphir. La structure typique correspond à une couche de n-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (dopage avec du Si), des puits quantiques en Al<sub>y</sub>Ga<sub>1-y</sub>N avec  $y < x$ , une couche de p-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (dopage au Mg) suivie d'une couche p-GaN pour améliorer le contact électrique. Les LED UV représentent 5% des ventes de LED et se limitent essentiellement aux UV-A et UV-B correspondant à une composition  $x$  en Al des puits quantiques de l'ordre de 30%. Ces LED UV ont un faible rendement : inférieur à 10% à comparer aux 90% des LED bleues actuelles. La réalisation de LED UV-C nécessite d'augmenter d'avantage l'incorporation d'Al ( $x > 50\%$ ) donnant d'encore plus faible rendement, ce qui explique leur faible utilisation (10% du marché des LED UV). Ainsi, l'un des nouveaux défis de l'industrie des semiconducteurs III-N consiste à produire des LED UV capables d'émettre dans l'UV-C qui soient suffisamment efficaces pour développer des applications bactéricides/virucides performantes.

Dans ce contexte, de nouvelles stratégies ont été imaginées pour augmenter significativement l'efficacité d'émission, notamment dans l'UV-C. Les nanofils ont été proposés comme une solution alternative. A l'image de ce qui a été fait avec les nanofils pour l'émission dans le visible, il semble naturel de procéder de manière similaire pour l'émission UV en intégrant la structure à puits quantiques AlGa<sub>1-x</sub>N de manière axiale ou radiale en tirant parti de la qualité cristalline des nanofils pour améliorer le rendement d'émission. Cette approche semble d'autant plus prometteuse que la marge d'amélioration du rendement est beaucoup plus importante dans l'UV que dans le



visible, puisque des rendements UV standard sont généralement inférieurs à 10%. Néanmoins, cette vision simpliste qui ressemble à une approche incrémentale au regard de l'expertise acquise sur le développement des LED à nanofils pour le visible cache en réalité des difficultés bien plus grandes à surmonter. Ainsi, l'engouement des nanofils pour l'émission UV est nettement plus faible en comparaison des études pour l'émission dans le visible. Peu de groupes connus pour leur expertise en nanofils ont fait le pas d'aller vers l'UV, alors que ce champ reste peu exploré, voire quasiment inexploré dans le cas des croissances par MOVPE.

Dans ce chapitre, nous donnons d'abord le contexte des LED UV en faisant une revue des avancées significatives de la littérature sur les approches axiales par MBE et radiales par MOVPE. Dans une seconde partie, nous montrerons nos études de croissance d'hétérostructures cœurs-coquilles pour l'émission UV et les limites qui s'imposent à nous pour viser l'émission UV-C.

## 1 Les nanofils pour l'émission UV

Cette partie propose de dresser un panorama succinct des connaissances sur les nanofils pour les applications de LED UV. Après avoir introduit les enjeux liés aux faibles rendements des technologies actuelles, nous présenterons l'intérêt des nanofils pour l'UV. Nous distinguerons les fils élaborés par MBE permettant la croissance de nanofils d'AlGa<sub>N</sub> ou AlN intégrant des hétérostructures axiales de ceux élaborés par MOVPE intégrant des hétérostructures radiales.

### 1.1 LED UV : Contexte et potentialité des nanofils

Le marché des LED UV prend de plus en plus d'ampleur tous les ans. Il représente 5% des ventes de LED pour atteindre environ 350 millions de dollars en 2019. Aujourd'hui, l'ensemble des LED UV sont fabriquées par croissance MOVPE et 90% des ventes correspondent à des sources UV-A et UV-B. Avec la pandémie du Covid-19, l'évolution du marché va augmenter bien au-delà des prévisions initiales, notamment sur le marché des sources UV-C. *Yole Development* a même prédit une multiplication par 17 du revenu des LED UV-C entre 2019 et 2025.<sup>199</sup>

#### 1.1.1 Rendement des LED UV standard

Les performances des LED UV dépendent fortement de leur longueur d'onde d'émission, comme le montre la [Figure 75](#) qui compile les valeurs d'efficacité quantique externe (EQE).<sup>200</sup> La chute drastique des valeurs d'EQE pour les longueurs d'onde inférieures à 365 nm correspond au passage de la technologie à puits quantiques InGa<sub>N</sub> à celle en puits AlGa<sub>N</sub>. Même si des records d'EQE jusqu'à 20% ont été publiés vers 275 nm en développant des technologies maximisant l'extraction de la lumière UV, nous observons une baisse de l'EQE d'un ordre de grandeur dans l'UV-B et même de deux ordres de

grandeur pour des longueurs d'onde inférieures à 250 nm. Les raisons du si faible rendement des LED UV planaires sont liées aux trois contributions du calcul d'EQE :

- L'efficacité quantique interne (appelé IQE) : les puits quantiques d'AlGaN présentent un faible rendement radiatif lié à la présence de fortes densités de dislocations et aussi à la présence de défauts ponctuels dans l'AlGaN (impuretés, lacunes, etc.).
- L'efficacité d'extraction de la lumière UV : en plus de la différence d'indice optique entre l'AlGaN et l'air, la lumière UV devient fortement polarisée en mode TM pour l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  avec  $x > 0,8$ , ce qui a pour conséquence de confiner la lumière dans le plan des puits quantiques et limite encore plus l'extraction de la lumière de la facette supérieure du dispositif.
- L'efficacité d'injection des porteurs : le dopage p de l'AlGaN est d'autant plus difficile à obtenir que la composition en Al augmente. En effet, le niveau accepteur du Mg passe de 160 meV pour le GaN à 510 meV pour l'AlN,<sup>201</sup> ce qui limite l'activation des dopants.

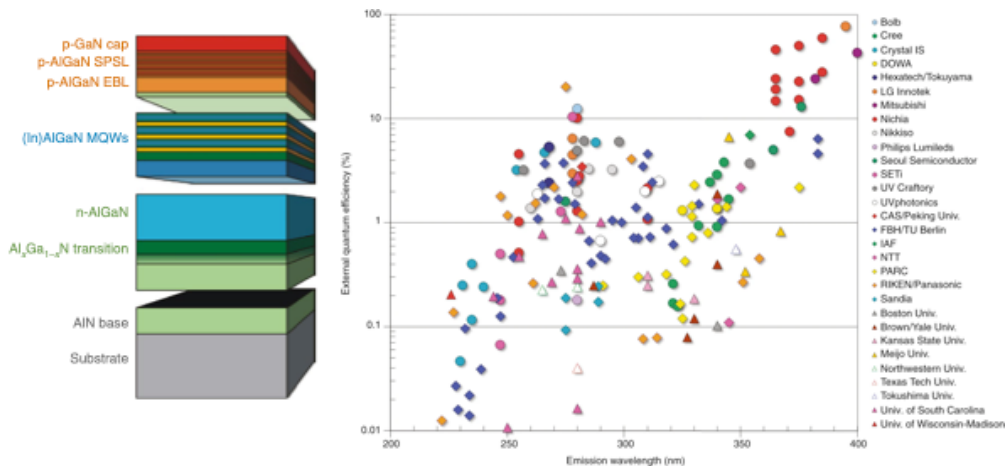
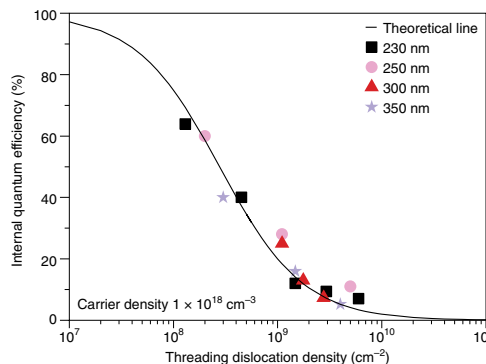


Figure 75 : Schéma d'une structure-type de LED UV et variation de l'efficacité quantique externe des LED UV en fonction de la longueur d'onde d'émission.<sup>200</sup>

Une amélioration du rendement nécessite un travail d'optimisation minutieux sur chacun de ces points. La structure optimisée type des LED UV montrée sur la Figure 75 inclut une couche de transition entre l'AlN et le n-AlGaN pour réduire la formation des défauts, une couche p-AlGaN incorporant un super-réseau pour favoriser l'ionisation des dopants et une EBL pour maximiser l'injection des électrons dans les puits quantiques. La structure se termine par une couche p-GaN pour obtenir un bon contact électrique.

Une marge d'amélioration importante peut être obtenue pour l'IQE des puits AlGaN en déduisant la densité de dislocations créées à l'interface AlN/saphir, et ceci indépendamment de la longueur d'onde d'émission. La Figure 76 montre l'évolution de l'IQE en fonction de la densité de dislocations pour des puits AlGaN incluant un calcul théorique et des données expérimentales avec des longueurs d'onde allant de 350 à 230 nm.<sup>200</sup> Nous observons que les valeurs expérimentales suivent assez fidèlement le calcul théorique et que des fortes valeurs d'IQE supérieures à 60% peuvent être obtenue pour une densité de dislocations inférieure à  $10^8 \text{ cm}^{-2}$ . A titre d'exemple, l'IQE augmente de 4

à 64% en réduisant la densité de dislocation de  $6 \cdot 10^9$  à  $2 \cdot 10^8$   $\text{cm}^{-2}$  pour une émission à 230 nm.<sup>202</sup>



*Figure 76 : Variation de l'IQE de puits AlGaN en fonction de la densité de dislocations traversantes qui compile un calcul théorique et des données expérimentales issues de la littérature.<sup>200</sup>*

La croissance directement sur substrats AlN permettrait d'obtenir des densités de dislocations inférieures à  $10^3$   $\text{cm}^{-2}$ . D'importants efforts ont été entrepris pour le développement de ce substrat idéal, mais la présence d'impuretés rend les substrats AlN malheureusement absorbants à l'UV, ce qui limite évidemment leur emploi. Par ailleurs, des défauts ponctuels liés certainement à la présence de lacunes dans l'AlGaN sont aussi une source importante de recombinaisons non-radiatives limitant la valeur de l'IQE. Il a été montré que des valeurs d'IQE de puits AlGaN sur substrat AlN pouvaient être améliorées en passant de 15 à 80% en augmentant par 10 le ratio V/III.<sup>203</sup> Cette amélioration est attribuée à la réduction de ces défauts ponctuels. Les puits AlGaN classiquement utilisés pour l'émission UV souffrent d'une faible efficacité et nécessite de travailler avec des densités de dislocations inférieures à  $10^8$   $\text{cm}^{-2}$  tout en essayant de réduire les défauts ponctuels.

### 1.1.2 Intérêts des nanofils pour l'UV

Parmi l'ensemble des solutions pour améliorer le rendement des sources UV, les nanofils constituent une alternative intéressante. Une augmentation significative du rendement peut être envisagée en tirant parti des avantages suivants :

- **La qualité cristalline** : les dislocations générées à l'interface/substrat ont tendance à se courber et permettent d'obtenir un cristal sans ou avec peu de défauts étendus, même pour des fils de taille micrométrique.
- **L'extraction de la lumière** : une amélioration de l'extraction est attendue grâce aux propriétés de diffusion de la lumière par le réseau de fils.
- **La croissance sur différents types de substrat** : au-delà des substrats standards (saphir, AlN), la croissance des fils peut être obtenue sur des substrats Si, des surfaces métalliques ou sur du graphène. Par ailleurs, il est possible de transférer les fils pour favoriser la réalisation de dispositifs flexibles.

Dans le cas de croissance d'hétérostructures du type cœur-coquille, des avantages additionnels peuvent être considérés :

- **le faible impact des dislocations traversantes** provenant de l'interface Saphir/AlN qui sont orientées verticalement dans les fils d'AlN, alors que la structure active est radiale
- **le plan-*m* non-polaire** des facettes verticales des fils permet de s'affranchir de l'effet Stark lié au champ électrique interne orienté selon l'axe-*c*. Ceci favorise une meilleure efficacité interne (IQE), empêche le décalage vers l'UV-A des puits quantiques épais (>2 nm) et réduit la durée de vie des porteurs.
- **l'augmentation de la surface émissive** si la densité et la hauteur des fils sont suffisamment élevées

Néanmoins, comme nous avons pu le voir pour le développement de LED visible à nanofils, l'identification de ces avantages ne garantit pas une amélioration réelle des performances. Ainsi, les 1<sup>ères</sup> études sur les nanofils pour l'émission UV ont débuté vers 2015 avec à la clé des résultats intéressants.

## 1.2 Les nanofils par approche « top-down »

Une étude a récemment comparé des performances d'une LED standard planaire à la même LED qui a été nanostructurée sous forme de plots organisés de 500 nm de diamètre par lithographie à nanosphères et gravure plasma.<sup>204</sup> Pour cette structure à puits quantiques  $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}/\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  avec une émission à 275 nm, une légère amélioration de l'IQE a été observée en passant de 35 à 42% et surtout la valeur de l'EQE est multipliée par 2,5 en passant de 1,7 à 4,2% à 80 mA/cm<sup>2</sup> pour des caractéristiques I-V identiques. L'amélioration de l'EQE est principalement attribuée à une meilleure extraction de la lumière. Cette étude montre qu'une LED UV avec une nanostructuration sous forme de nanofils améliore bien l'efficacité, notamment sur l'extraction de la lumière. Néanmoins, ce type d'approche nécessite d'être confirmée avec d'autres structures planaires ayant un meilleur EQE et des émissions dans l'UV-C.

## 1.3 Les nanofils MBE à structure axiale

La plupart des recherches autour des nanofils pour l'émission UV sont réalisées par MBE,<sup>205</sup> car cette technique permet la croissance de nanofils AlN ou AlGaN obtenus à partir de germes à nanofils GaN sur substrats Si. Par ailleurs, le flux très directionnel de la MBE permet de réaliser des hétérostructures axiales complexes pour la réalisation de sources UV à haut rendement. Par exemple, il est possible de faire des insertions de quelques nanomètres de GaN à l'intérieur des nanofils AlN qui ont un comportement de boîtes quantiques.<sup>206</sup> L'IQE des boîtes quantiques est significativement bien meilleure que l'équivalent en puits quantiques.<sup>207</sup> Ainsi, à titre d'exemple, l'IQE de boîtes quantiques GaN dans des nanofils AlN est mesurée à 60%, alors qu'elle est inférieure à 0.5% avec des puits GaN équivalents pour une émission à 340 nm.<sup>208</sup> Il est aussi possible de réaliser des hétérostructures axiales du type AlGaN/AlN pour obtenir une émission dans l'UV-C avec un comportement optique de boîtes quantiques pour obtenir des valeurs d'IQE élevées. Pour autant, des rendements extrêmement faibles sont obtenus

avec des LED UV-C à nanofils intégrant un puits AlGaN dans une jonction p-n AlN (EQE =  $2 \cdot 10^{-6}$  % à 250 nm).<sup>209</sup>

Les avancées importantes sur la fabrication de LED UV à structures axiales ont été obtenues par le groupe de Mi (McGill, Canada). Les LED UV ont été réalisées à partir de nanofils  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  à l'aide d'une structure axiale du type n-AlGaN/i-AlGaN/p-AlGaN avec des valeurs  $x$  allant de 0,2 à 0,75 correspondant à une émission entre 320 et 230 nm.<sup>210</sup> A noter qu'une émission laser vers 330 nm a aussi pu être obtenue sous injection électrique avec ce système.<sup>211</sup> Sur le même type de système, l'incorporation d'une jonction tunnel  $n^{++}\text{-GaN}/\text{Al}/p^{++}\text{-AlGaN}$  permet une importante amélioration des performances en comparaison d'une structure classique avec des puissances d'émission  $> 8$  mW.<sup>212</sup> La valeur d'EQE reste toutefois faible (0.4% pour une émission à 275 nm) mais a augmenté de un à deux ordres de grandeur pour rapport à la structure sans jonction tunnel. A noter que la valeur de l'IQE mesurée de la structure est supérieure à 70% dépassant de beaucoup les valeurs classiquement obtenues pour les puits quantiques. Cette valeur d'IQE est attribuée à la grande qualité cristalline et à la passivation de surface des nanofils AlGaN. La même structure avec jonction tunnel a permis de réaliser une LED dans l'UV-C à 242 nm (EQE=0,01% pour une puissance d'émission de 0,37 mW).<sup>213</sup> L'effet bénéfique de la jonction tunnel a été aussi observé sur des fils AlN avec des insertions d'AlGaN.<sup>214</sup>

Le groupe de Mi a aussi réussi à réaliser une LED à nanofils AlN avec un système axial du type n-AlN/i-AlN/p-AlN donnant une émission à 210 nm sous une tension-seuil de seulement 6V,<sup>215,216</sup> à comparer aux tensions de 20-40 V nécessaires avec une structure planaire.<sup>217</sup> Des valeurs d'IQE de 80% sont également obtenues avec ce type de nanofils AlN pour une émission à 210 nm. Ces bons résultats sont attribués à un bien meilleur dopage p de l'AlN quand celui-ci est sous la forme de nanofils (démonstré aussi sur des lignes organisées sub-microniques<sup>218</sup>). Une énergie d'activation  $E_A$  de seulement 23 meV des dopants Mg est obtenue pour une température supérieure à 300K.<sup>219</sup> Cette valeur inhabituellement faible en comparaison des 600 meV généralement obtenues est sujette à hypothèses. Le rôle de la température dans la diminution de  $E_A$  est peut-être le signe d'une conduction par saut sur des niveaux intermédiaires (impuretés, lacunes, etc.) thermiquement activée.<sup>219</sup> D'autres mesures donnent une énergie d'activation de 190 meV et des concentrations de trous jusqu'à  $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .<sup>220</sup> De telles concentrations correspondent à une augmentation de plusieurs ordres de grandeur en comparaison des couches AlN planaires.<sup>217</sup> Par ailleurs, il a été montré qu'un co-dopage Mg/In permet d'augmenter jusqu'à  $1,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  la quantité d'atomes Mg incorporés dans AlN.<sup>221</sup> Il faut noter que l'énergie d'activation du Mg dans le GaN diminue de manière drastique quand la quantité de dopant augmente. Cet effet est attribué à l'apparition d'une bande de défauts pour les grandes concentrations de Mg.<sup>222</sup> Des calculs théoriques indiquent que le co-dopage Mg/In du GaN peut également modifier l'énergie du sommet de la bande de valence facilitant le dopage p jusqu'à un ordre de grandeur.<sup>223,224</sup> De la même manière, nous pouvons imaginer que l'incorporation de Mg en haute concentration réduit l'énergie d'activation du Mg dans l'AlN. De plus, la concentration des dopants Mg est plus importante sur la périphérie des nanofils<sup>225</sup> grâce à une incorporation

préférentielle sur les plans-*m* pour des conditions MBE riche N.<sup>226</sup> Ainsi, l'effet combiné du co-dopage et des plans-*m* expliquait la plus grande incorporation du Mg, ce qui faciliterait significativement l'activation des dopants p dans les nanofils AlN. Par ailleurs, il semblerait que les conditions MBE riche N soient déterminantes pour un bon dopage p des nanofils AlN, qui permettent la suppression des lacunes azotes et une incorporation privilégiée du Mg par substitution des atomes Al.<sup>227</sup> Enfin, signalons que des concentrations de trous encore plus importantes jusqu'à  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ont été obtenues en remplaçant la couche de p-AlN par du nitrure de bore hexagonal (h-BN).<sup>228</sup> Le dopage p du h-BN provient de défauts ponctuels, comme les lacunes de bore qui nécessitent une énergie d'activation de seulement 150 meV.<sup>229</sup> En comparaison du p-AlN, le h-BN donne une plus grande puissance d'émission à 210 nm, notamment sous forte injection électrique.

Par ailleurs, un des avantages des nanofils est la possibilité de les faire croître sur du graphène. Cette approche a été employée pour s'affranchir du substrat de Si qui est un absorbant UV. Une LED UV avec des hétérostructures axiales GaN/AlGaN a ainsi été réalisée avec une émission à 365 nm et un rendement EQE de 0,012%.<sup>230</sup> La croissance d'un réseau dense de nanofils  $\text{Al}_{0.11}\text{Ga}_{0.89}\text{N}$  sur graphène/Si incorporant au sommet des puits quantiques  $\text{Al}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$  axiaux a permis d'obtenir une émission à 325 nm (IQE de 2,6%).<sup>231</sup> Dans la même idée, une LED à nanofils a été obtenue sur substrat Si recouvert d'une couche métallique réfléchissante en Al. La structure axiale du type n-i-p en AlGaN a permis d'obtenir une émission à 288 nm pour une efficacité EQE de 0,04%.<sup>232</sup>

Même si les efficacités restent faibles, toutes ces études sur les nanofils offrent de nouvelles perspectives dans les applications UV. De réelles avancées ont pu être obtenues avec des structures MBE axiales, notamment l'amélioration remarquable du dopage p de l'AlN ou de l'AlGaN riche en Al. Ces résultats principalement montrés par le groupe de Mi ont besoin d'être confirmés et étudiés plus en profondeur. Les rendements mesurés avec les LED UV à nanofils restent toutefois très modestes, mais ces résultats ouvrent la possibilité d'augmenter significativement l'efficacité des LED dans l'UV-C lointain (210-240 nm), où les efficacités sont dramatiquement faibles avec les approches planaires standard.

#### 1.4 Les nanofils MOVPE à structure cœur-coquille

Très peu d'études sur les nanofils pour l'émission d'UV utilisent la croissance MOVPE, alors qu'il s'agit de la technique de référence dans l'industrie. Une des raisons du faible nombre d'études est la grande difficulté de faire croître des nanofils AlN ou AlGaN riches en Al en raison de la faible diffusion des adatoms Al. Devant l'impossibilité d'obtenir des nanofils AlGaN, deux stratégies ont été adoptées : 1) l'approche « *bottom-up* » : la croissance de nanofils de GaN est d'abord réalisée servant ensuite de support à la croissance AlGaN, 2) l'approche « *top-down* » : une couche épaisse AlGaN ou AlN est gravée après lithographie pour obtenir un réseau organisé de nanofils Al(Ga)N. A partir de ces nanofils AlGaN, la MOVPE va permettre la croissance d'hétérostructures cœur-

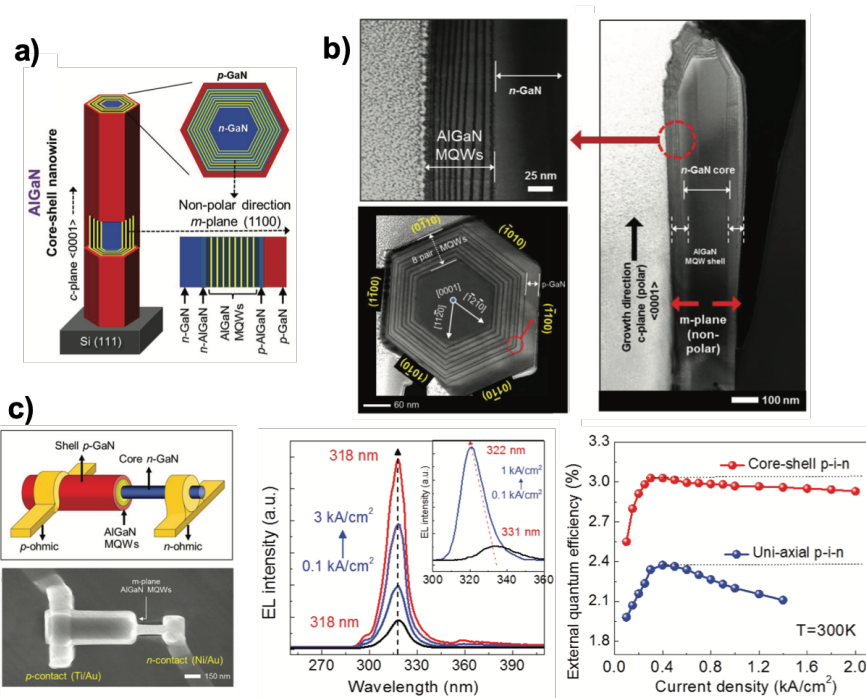
coquille pour l'émission UV. Nous proposons ici un état de l'art de ces croissances MOVPE pour ces deux types d'approches.

#### 1.4.1 Approche à partir d'un fil de cœur en GaN

L'approche « Cœur GaN » a l'avantage de s'appuyer sur le savoir-faire parfaitement maîtrisé aujourd'hui de la croissance de fils GaN par MOVPE (voir [Chapitre 1](#)). Cette solution permet aussi de pouvoir facilement injecter un courant quand les fils de GaN de cœur sont dopés avec du silane (type n), ce qui constitue une structure de choix pour la réalisation de dispositifs à nanofils. Par contre, la présence de GaN au cœur de la structure peut absorber une partie de la lumière UV émise et réduire *de facto* l'efficacité des dispositifs.

En 2012, une 1<sup>ère</sup> structure UV cœur-coquille GaN/AlN est réalisée sur des fils catalysés de GaN de forme triangulaire donnant une émission à 350 nm.<sup>233</sup> Par la suite en 2014, la croissance cœur-coquille UV sur des fils GaN non-catalysés de polarité-N a été démontrée par notre équipe sous mon initiative en collaboration avec l'équipe de Grandjean (EPFL). Une structure à puits quantiques GaN avec barrières InAlN a permis d'obtenir une émission dans l'UV-A à 330 nm (IQE  $\approx 2\%$ ).<sup>234</sup> Nous avons également réussi à retirer le cœur GaN de ce type de structure cœur-coquille GaN/InAlN par un recuit  $H_2/NH_3$  *in situ* pour finalement obtenir des tubes à puits quantiques sans dégrader les propriétés optiques<sup>235</sup> (voir la [partie 2.1](#) du chapitre pour le détail des études). En réduisant l'épaisseur des puits GaN jusqu'à 0,7 nm dans des barrières AlGa<sub>x</sub>N, l'émission UV-B est possible pour atteindre des longueurs d'onde de 290 nm avec un IQE de 2%<sup>236</sup> (voir la [partie 2.2](#) du chapitre). Des croissances similaires de puits cœurs-coquilles GaN/AlGa<sub>x</sub>N ont été réalisées sur des fils GaN de polarité-Ga obtenus en croissance pulsée ayant une émission dans la gamme 330-370 nm.<sup>237</sup>

Même si les exemples sont encore rares, la structure avec un cœur GaN a permis la réalisation de LED UV à hétérostructures cœurs-coquilles. Une structure n-i-p en Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N avec  $x \approx 0,1$  a donné une électroluminescence à 365 nm.<sup>238</sup> Un autre exemple est basé sur une structure à puits quantiques AlGa<sub>x</sub>N/AlGa<sub>x</sub>N intégrés dans une jonction p-n du type n-GaN/n-AlGa<sub>x</sub>N/p-AlGa<sub>x</sub>N/p-GaN, le tout en géométrie cœur-coquille, comme le montre la [Figure 77](#).<sup>239</sup> La réalisation d'une LED à partir d'un fil unique montre une émission à 318 nm avec un EQE maximal de 3% sachant que l'IQE des puits est mesuré à 70%. A noter que les performances de cette LED UV à structure radiale ont été comparées à celles d'une LED équivalente à structure axiale. Au centre de la [Figure 77\(c\)](#), l'émission reste à la même longueur d'onde en augmentant le courant, contrairement à ce qui est observé pour la structure axiale (voir l'encart). Par ailleurs, un meilleur EQE est obtenu avec une chute plus faible de l'efficacité en augmentant la densité de courant. Enfin, une croissance d'une coquille épaisse de n-Al<sub>0,45</sub>Ga<sub>0,55</sub>N sur des nanofils GaN a permis la réalisation d'un photodétecteur UV-C à nanofils sensible dans la gamme 250-275 nm.<sup>240</sup>



**Figure 77 :** Démonstration de LED UV avec des puits quantiques cœurs-coquilles AlGaIn/AlGaIn à nanofils uniques. a) schéma de la structure radiale, b) Images TEM de la structure cœur-coquille, c) fabrication et caractéristiques de la LED UV (EL et EQE) comparées à une structure axiale similaire.<sup>239</sup>

Ces exemples montrent que l'approche « cœur GaN » est une solution intéressante pour le développement de LED UV à nanofils. Ces études correspondent aux 1<sup>ères</sup> démonstrations de LED UV à nanofils réalisées par MOVPE en géométrie cœur-coquille. L'émission est pour l'instant limitée à l'UV-A avec des efficacités encore modestes. Dans ce contexte, tout l'enjeu aujourd'hui est de pouvoir obtenir par MOVPE des émissions dans l'UV-B/C avec de meilleurs rendements.

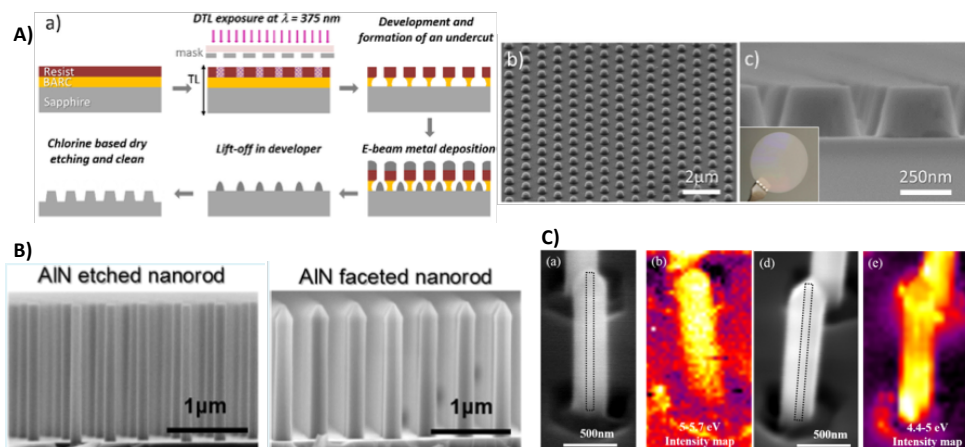
#### 1.4.2 Approche à partir d'un fil de cœur en AlN

L'approche « cœur AlN », en plus de l'avantage d'éviter la réabsorption UV, est bien adaptée pour l'émission UV-C grâce à un paramètre de maille proche des alliages AlGaIn riche Al. Pour autant, cette approche souffre de l'incapacité de croissance directe de nanofils AlN par MOVPE. En effet, le grand coefficient de collage et la faible diffusion des atomes Al<sup>241</sup> confèrent aux croissances AlN et AlGaIn un aspect « couvrant » qui rend infructueux toute tentative de croissance sélective ou/et de croissance verticale.<sup>242</sup> Par ailleurs, le dopage p des alliages AlGaIn riche en Al étant toujours difficile, la réalisation de dispositifs à nanofils par l'approche « cœur AlN » reste aujourd'hui à démontrer.

Néanmoins, des avancées significatives ont été récemment publiées à partir de l'approche « cœur AlN ». Les réseaux denses et ordonnés de nanofils AlN ont été obtenus par approche « top-down » en gravant une couche épaisse d'AlN (1-5  $\mu\text{m}$ ) sur saphir, soit à partir d'une lithographie à nanosphère de SiO<sub>2</sub> facile à mettre en œuvre,<sup>243</sup> soit en utilisant des procédés plus complexes comme la lithographie Talbot.<sup>244-247</sup> Cette dernière se base sur la réalisation d'un masque métallique (10 nm Au/200 nm Ni) correspondant à des motifs ordonnés submicroniques (voir Figure 78A) permettant une



gravure profonde de l'AlN épais. Après l'étape de gravure plasma ICP basée sur une chimie chlorée  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$ <sup>244</sup> (possibilité de pré-gravure en  $\text{BCl}_3/\text{Ar}$  pour enlever l'oxyde d'aluminium natif à la surface de l'AlN<sup>246</sup>) ou  $\text{Cl}_2/\text{Ar}/\text{BCl}_3$ ,<sup>243</sup> il est nécessaire de compléter le procédé par des étapes additionnelles de gravure humide et de recroissance AlN par MOVPE pour obtenir des nanofils AlN avec des facettes verticales plan-*m* hexagonales bien définies. La gravure humide est réalisée à partir d'une solution diluée à base de KOH (AZ400K) à température ambiante après nettoyage au HF. Cette étape de gravure est fortement anisotrope<sup>248</sup> avec une vitesse de gravure quasiment nulle en plan-*c* et relativement rapide en plan-*m* permettant d'obtenir des fils AlN avec des flancs bien verticaux, comme le montre l'image de gauche à la Figure 78B. Le contrôle du temps de gravure permet de réduire le diamètre des fils AlN. Ensuite, une étape de recroissance AlN par MOVPE est réalisée afin d'obtenir des facettes plan-*m* bien définies. Une faible pression (20 mbar) sous  $\text{H}_2$ , une haute température (1100°C) et des ratios V/III géants (30000) sont nécessaires pour favoriser la recroissance latérale de AlN.<sup>246,247</sup> Cette recroissance élargie le diamètre des nanofils et forme un sommet en pyramide de section hexagonale (voir image de droite à la Figure 78B). Signalons qu'un réseau de nanofils AlN sans lithographie a pu être obtenu par gravure humide sélective selon la polarité d'un film d'AlN. Un recuit contrôlé de la surface de saphir permet de favoriser la formation de germes AlN de polarité Al qui s'étendent de manière colonnaire dans une matrice d'AlN de polarité-N. Une gravure humide au TMAH (tetramethyl-ammonium-hydroxide, 0,5wt%, connu pour sa vitesse de gravure faible en comparaison du KOH) permet de révéler les nanofils AlN de polarité Al.<sup>249</sup> Cette méthode est plus facile à mettre en œuvre en comparaison des techniques de lithographie, mais elle nécessite de bien contrôler la croissance d'AlN sur saphir.



**Figure 78** : Fabrication « top-down » de nanofils AlN et émission dans l'UV-C. A) Principe de la lithographie Talbot.<sup>250</sup> B) Procédé de gravure plasma après une étape de gravure humide et après une étape de recroissance AlN. C) Image MEB et cartographie CL de deux types de puits cœur-coquilles AlGaIn/AlN : l'un émettant vers 230 nm (a,b) et l'autre vers 265 nm (d,c).<sup>245</sup>

Dans le cas de réseaux de nanofils AlN hyperdenses, il est possible d'étendre la longueur des nanofils AlN par croissance latérale autolimitée.<sup>251</sup> Si la distance entre les nanofils AlN est suffisante, la croissance de structure cœur-coquille AlGaIn/AlN peut être effectuée pour obtenir une émission dans l'UV-C. Avec ce type de structure cœur-coquille, une émission UV-C à 260 nm a été obtenue avec un IQE estimé à 73% qui est

meilleur en comparaison des croissances planaires équivalentes (59%).<sup>249</sup> Les deux cartographies CL de la [Figure 78C](#) montrent qu'une émission UV-C de 265 nm jusqu'à 230 nm a été publiée grâce à la croissance cœur-coquille d'un puits quantique AlGaN/AlN.<sup>245</sup> A ce jour, aucune électroluminescence n'a encore été démontrée avec l'approche « cœur AlN » en raison de la difficulté d'injection électrique dans l'AlN.

## 2 Nos études d'émission UV en géométrie cœur-coquille

Dès 2012, nous avons mené des études pionnières sur l'émission UV à partir de puits quantiques en cœur-coquille sur plan-*m*. Nous présentons ici les trois systèmes de puits quantiques que nous avons étudiés : GaN/InAlN, GaN/AlGaN et AlGaN/AlGaN. Pour l'ensemble de ces études, un espaceur GaN (10-100 nm) a été réalisé à 950°C sur les fils GaN avant la croissance des puits quantiques pour éviter le dépôt résiduel de Si identifié avec les puits InGaN/GaN. Notre objectif est d'obtenir une émission UV avec l'ambition d'atteindre la gamme UV-C (<280 nm).

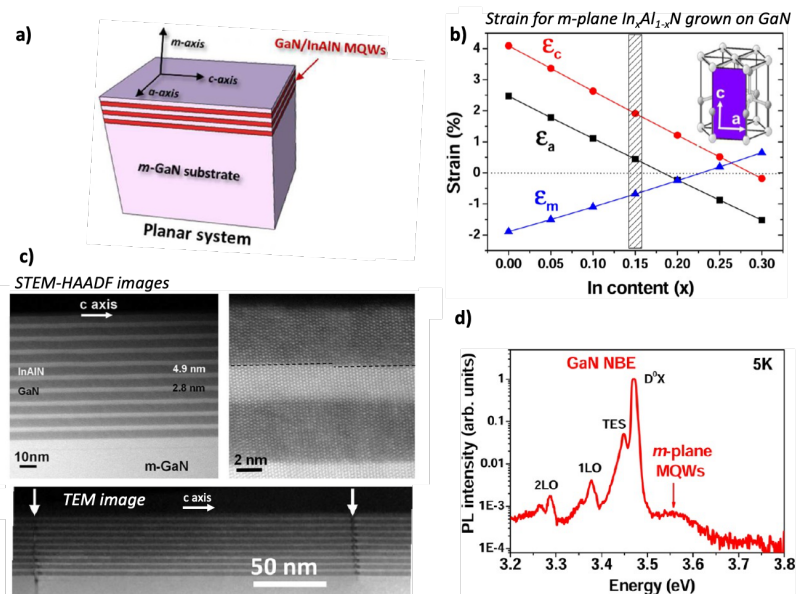
### 2.1 Puits quantiques GaN/InAlN pour l'émission UV-A (collaboration avec l'EPFL)

En 2012, j'ai bénéficié d'une décharge d'enseignement pour lancer une collaboration avec le groupe de Grandjean (EPFL). Cette équipe de référence dans le domaine des semiconducteurs nitrures est notamment connue pour ces études pionnières de l'alliage InAlN. En particulier, des hétérostructures GaN/InAlN sans défauts ont pu être obtenues avec le ternaire  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  de composition  $x=18\%$  qui a justement un paramètre de maille identique à celui du GaN en plan-*c*.<sup>252</sup> L'objectif de la collaboration était de mettre en commun les savoir-faire pour réaliser des fils de GaN avec des hétérostructures cœur-coquilles GaN/InAlN pour obtenir une émission UV en plan-*m*. Cette collaboration a pu continuer jusqu'en 2015 avec des séjours réguliers à l'EPFL grâce à la bourse franco-suisse Germaine de Staël de Campus-France (2013/2015). Nous présentons ici les résultats de cette collaboration sur la croissance plan-*m* de puits GaN dans des barrières InAlN, d'abord étudiée en structure planaire, puis en géométrie cœur-coquille<sup>253</sup> et enfin sous forme de microtubes.<sup>254</sup>

#### 2.1.1 Etude en structures planaires

Dans un 1<sup>er</sup> temps, nous avons voulu tester la croissance planaire de 9 puits GaN/InAlN sur un substrat *m*-GaN comme le montre la [Figure 79\(a\)](#), en appliquant les mêmes conditions que pour une croissance standard sur une surface GaN plan-*c*.<sup>255</sup> Le point-clé pour la croissance de l'InAlN est le contrôle de la température puisqu'elle détermine la composition en In. Une température de 835°C est choisie pour viser une composition de 18% qui est la composition où le paramètre de maille de l'InAlN est exactement égal à celui du GaN,<sup>255</sup> afin de minimiser la formation de défauts. Dans le cas spécifique des croissances sur plan-*m*, une contrainte anisotrope biaxiale (axes -*c* et -*a*) ne permet pas d'avoir un accord de maille simultané dans les deux directions. Les déformations

élastiques d'une couche pseudomorphique d' $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  sur  $m$ -GaN sont calculées et tracées sur la **Figure 79(b)** selon la composition  $x$ . Pour une composition de 15% (correspondant à la composition des barrières InAlN mesurée par EDX et RX)<sup>253</sup>, la déformation selon l'axe- $c$  est maximale en comparaison de la déformation en  $a$  et atteint 2%. La caractérisation structurale par imagerie STEM révèle une excellente qualité cristalline des puits quantiques GaN de 2,8 nm d'épaisseur avec des interfaces GaN/InAlN abruptes et sans dislocation (voir la **Figure 79(c)**). Pourtant, sur les images TEM à plus faible grandissement, des fissures alignées selon l'axe- $a$  sont clairement visibles (au niveau des flèches blanches), ce qui est parfaitement cohérent avec une contrainte maximale selon l'axe- $c$ . La présence de ces fissures est certainement à l'origine des mauvaises propriétés optiques sur ces puits quantiques mesurées en PL sur la **Figure 79(d)**, avec une contribution des puits plus faible de 3 ordres de grandeur par rapport à l'émission du substrat GaN à 5K.



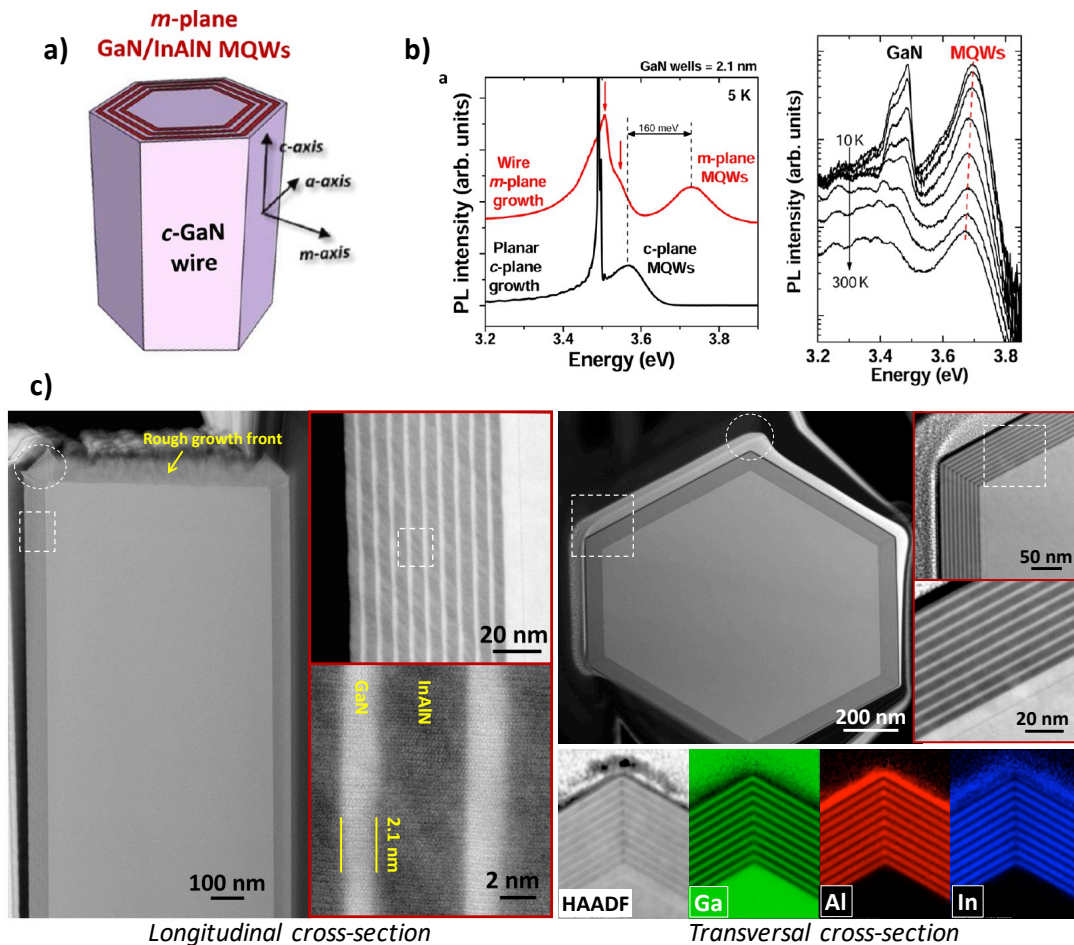
**Figure 79** : Croissance planaire de puits GaN/InAlN sur substrat  $m$ -GaN. a) Schéma de structure, b) déformation élastique d'une couche  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  sur  $m$ -GaN selon les 3 axes cristallins principaux en fonction de la composition  $x$ , c) Observation STEM et TEM des puits quantiques (axe de zone selon l'axe- $a$ ) et d) PL à 5K de la structure.<sup>253</sup>

La croissance de puits GaN/InAlN en plan- $m$  a bien été démontrée. Pourtant, la contrainte trop importante selon l'axe- $c$  entraîne des fissures, qui sont rédhibitoires pour l'émission UV. Afin de limiter la formation des fissures, il est possible de minimiser la contrainte selon l'axe- $c$  en augmentant la composition en In, mais les conditions de croissance MOVPE ne permettent pas une grande marge de manœuvre sur la composition de l'InAlN. Une autre approche est de réaliser ce type de puits sur les fils en géométrie cœur-coquille en misant sur une relaxation élastique liée aux dimensions submicroniques des fils.

### 2.1.2 Etude en croissance filaire

La même structure à puits quantiques GaN/InAlN a été réalisée strictement dans les mêmes conditions de croissance sur des fils GaN. Ces fils sont issus d'une croissance

sous flux de silane, qui a été stoppé sur la partie supérieure pour former une partie u-GaN. Dans ce cas, une croissance du type cœur-coquille des puits a bien lieu sur les facettes des fils GaN correspondant aux surfaces plan-*m* comme indiqué sur le schéma de la **Figure 80(a)**, alors qu'une croissance désordonnée et rugueuse est observée sur la **Figure 80(c)** au sommet des fils en plan-*c* (qui résulte de la polarité-N des fils GaN). Les coupes longitudinales et transversales des observations STEM montrent une croissance cœur-coquille d'une grande qualité cristalline, très homogène d'une facette à l'autre et d'une grande régularité de l'épaisseur le long du fil (variation de 3% par  $\mu\text{m}$ ). Des puits GaN de 2,1 nm sans dislocation avec des interfaces abruptes sont obtenus.



**Figure 80** : Croissance de puits GaN/InAlN sur des fils GaN en géométrie cœur-coquille. a) Schéma de la structure filaire, b) Caractérisations optiques par PL à 5K avec une comparaison d'une structure planaire GaN/InAlN identique sur plan-*c* et évolution de la PL entre 10 et 300K, c) Caractérisations structurales par STEM-HAADF en coupe longitudinale et transversale couplées à des mesures EDX.<sup>253</sup>

Pour les barrières InAlN, les mesures EDX ont révélé une augmentation locale de la composition Al au niveau des coins de la section hexagonale des fils. Le même phénomène a également été observé avec des hétérostructures cœur-coquille du type AlP/InAlP<sup>256</sup> et AlGaAs/GaAs.<sup>257</sup> La plus faible longueur de diffusion des adatoms d'Al et la variation du potentiel chimique liée la courbure de la nanostructure sont à l'origine de cette localisation préférentielle.<sup>258</sup> Des mesures de composition des barrières InAlN par EDX, complétées par des analyses APT réalisées au GPM à Rouen (Coll. L. Rigutti) établissent une composition moyenne en In de 15-17% mais avec des disparités

localisées significatives à l'échelle nanométrique observées par APT allant de 12% à 25%.<sup>259</sup> Ainsi, la composition de la barrière InAlN est du même ordre de grandeur que celle mesurée pour les croissances planaires en plan-*m*. Finalement, la croissance de la structure cœur-coquille GaN/InAlN sur les fils est parfaitement similaire à celle réalisée sur le substrat *m*-GaN, à la différence près qu'aucune fissure n'est visible. L'absence de fissures est également confirmée par les observations MEB sur l'ensemble des fils.

Dans le cas des fils, les mesures de PL à la **Figure 80(b)** montre une contribution UV à 3,70-3,75 eV (330-335 nm) qui se distingue de l'émission GaN du cœur des fils à 3,5 eV (354 nm). Cette émission UV à 330 nm est parfaitement cohérente avec les calculs théoriques pour une épaisseur de puits GaN de 2,1 nm en se basant sur un modèle  $k \cdot p$  pour le plan-*m*.<sup>253</sup> A titre de comparaison, la croissance d'une structure identique GaN/InAlN avec strictement la même épaisseur des puits (2 nm) a été réalisée sur du GaN plan-*c*. L'émission UV des puits quantiques est ici mesurée à 3,57 eV. Ce décalage vers le rouge de 160 meV est la signature de l'effet Stark confiné quantique lié à la présence du champ électrique interne selon l'axe-*c* (champ estimé ici à 2 MV/m). L'absence de l'effet Stark pour les fils est cohérente avec la croissance des puits sur une surface non-polaire plan-*m*. A noter que l'émission UV des puits GaN/InAlN reste présente jusqu'à la température ambiante avec une réduction de l'intensité de 2 ordres de grandeur par rapport aux mesures à 10K correspondant à un ratio  $I_{300K}/I_{10K}=1\%$ .

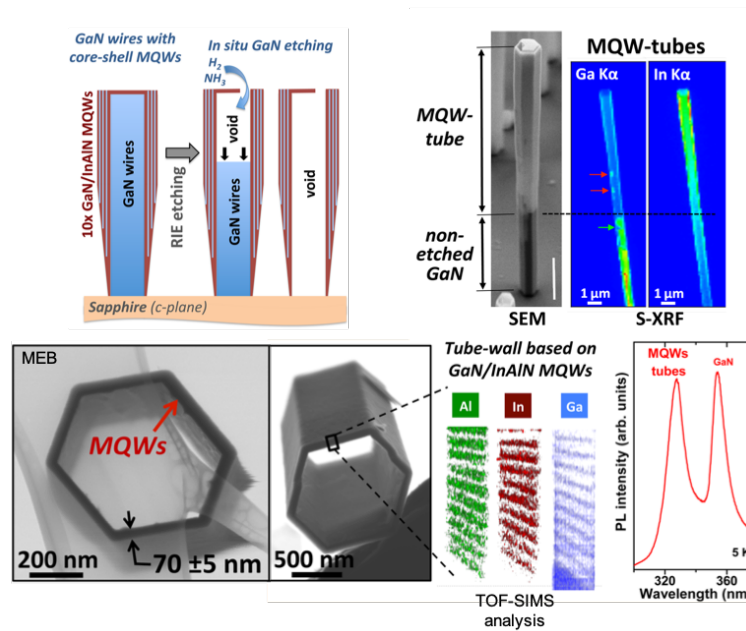
La comparaison entre les croissances planaires et filaires permettent de mettre en évidence un réel bénéfice de la géométrie fil en évitant la formation de fissures liée à la relaxation élastique rendu certainement possible par la taille micrométrique des fils. Ces fils ont permis d'obtenir une 1<sup>ère</sup> émission UV avec des puits cœurs-coquilles en 2014.<sup>253</sup>

### 2.1.3 Formation des tubes

A partir de ces fils à puits cœurs-coquilles, nous avons montré qu'il était possible de venir graver lentement le cœur GaN des fils par un simple recuit *in-situ* sous  $NH_3/H_2$  à 1010°C dans le bâti de MOVPE.<sup>254</sup> Une gravure sélective du GaN par rapport à l'AlGaIn est possible avec ce type de recuit, du moment qu'il y a plus de 5% d'Al.<sup>260</sup> Nous avons donc appliqué cette procédure pour graver préférentiellement le GaN par rapport à la structure cœur-coquille en InAlN.

La **Figure 81** montre un schéma avec les différentes étapes. Après la croissance de la structure GaN/InAlN cœur-coquille, il est nécessaire de retirer le sommet des fils par gravure plasma RIE, afin de rendre accessible le cœur GaN. Ensuite, les fils sont exposés au recuit  $NH_3/H_2$  (5000 sccm/10 sccm) à 1010°C à 200 mbar pendant 1-2h selon la profondeur que l'on souhaite graver. Des observations MEB couplées à des mesures de fluorescence sous faisceau synchrotron montrent effectivement la gravure du cœur du fil en GaN, alors que la coquille en InAlN reste intacte, comme le montre, sur la **Figure 81**, les cartographies de fluorescence  $K_\alpha$  du Ga et de l'In obtenues sous faisceau synchrotron (S-XRF). Les tubes de forme hexagonale ont des parois d'environ 70 nm qui sont composées de puits quantiques GaN/InAlN, comme confirmé par des analyses TOF-SIMS effectuées sur des fragments de tubes. Le recuit ne dégrade pas l'hétérostructure à puits

quantiques GaN/InAlN, car l'alliage InAlN reste stable à 1000°C.<sup>261</sup> Par conséquent, les propriétés d'émission UV à 330 nm sont bien conservées et sont strictement équivalente à celles obtenues dans les cas des fils cœurs-coquilles.<sup>254</sup>



*Figure 81 : Tubes à puits quantiques obtenus par gravure du cœur GaN. La figure inclue un schéma descriptif, les caractérisations structurales par MEB, de la fluorescence X (S-XRF), des analyses chimiques Al/In/Ga sur un fragment de tube mesurées par TOF-SIMS et la caractérisation optique par PL à 5K.<sup>254</sup>*

A travers ce travail, nous avons réussi à créer par un procédé simple des microtubes qui ont des propriétés d'émission UV. L'épaisseur des tubes est simplement contrôlée par le nombre de puits quantiques et est de l'ordre de seulement quelques dizaines de nm.

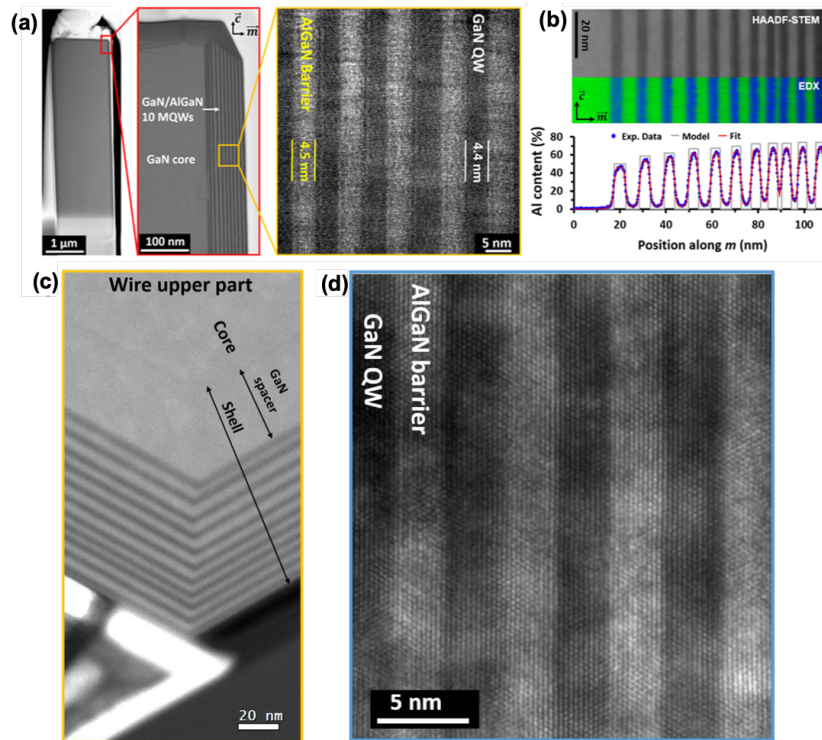
## 2.2 Puits quantiques GaN/AlGaN pour l'émission dans l'UV-B

Afin d'atteindre une émission dans la gamme de l'UV-B ( $315 \text{ nm} < \lambda < 280 \text{ nm}$ ), nous avons choisi de travailler sur des puits cœurs-coquilles GaN/AlGaN à partir de 2018. Avec des barrières AlGaN riche Al, un meilleur confinement des puits GaN peut être obtenu.

### 2.2.1 Démonstration de la croissance GaN/AlGaN en cœur-coquille

Un travail préliminaire a permis d'établir les conditions MOVPE qui favorisent la croissance cœur-coquille de l'AlGaN. Il est important de travailler avec de faibles pressions (<150 mbar) pour la croissance d'AlGaN, afin de limiter les pré-réactions en phase gazeuses favorisées avec les précurseurs Al (TMAl). Ainsi, nous avons choisi de travailler à 100 mbar. Le précurseur TEGA a été préféré au TMGa, car il permet des flux plus faibles offrant une meilleure maîtrise de la composition de AlGaN. Par ailleurs, nous avons obtenu les meilleurs résultats en choisissant un grand ratio V/III (>5000) et une température de seulement 900°C. La basse température est ici nécessaire pour la croissance d'une coquille d'AlGaN sans défaut morphologique tout le long des fils GaN, alors que de hautes températures sont habituellement utilisées pour la croissance planaire d'AlGaN et d'AlN (1200-1400°C).

La croissance de puits quantiques GaN/AlGaN sur les fils GaN est montrée sur la **Figure 82** à partir d'observations TEM en coupes longitudinales et transversales. Une croissance GaN/AlGaN en géométrie cœur-coquille est effectivement observée avec une excellente qualité cristalline sans défaut étendu, sans dislocation et avec des interfaces abruptes. Des mesures EDX et la simulation du profil Al réalisées par E. Robin (CEA-LEMMA) ont montré une composition en Al de 60-70% dans les barrières d'AlGaN et une absence d'aluminium résiduel dans les puits GaN (**Figure 82(b)**).



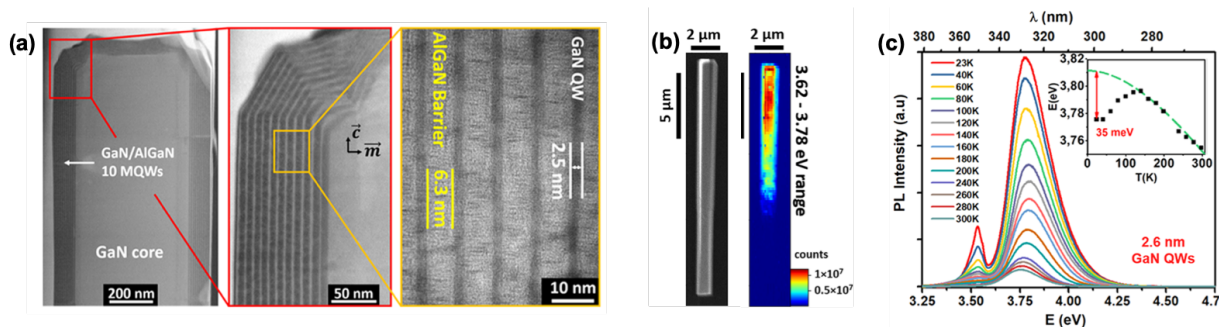
**Figure 82** : Croissance de puits cœurs-coquilles GaN/AlGaN avec des puits GaN de 4 nm. (a) Observation en coupe longitudinale (a) en mode STEM-HAADF, (b) en EDX avec cartographie (Ga : vert et Al : bleu) et profil de composition Al, (d) en mode HRTEM. (c) Observation STEM-HAADF en coupe transversale.<sup>262</sup>

Sur la **Figure 82(a)**, une épaisseur des puits de GaN de 4,4 nm est mesurée pour une épaisseur de barrière de 4,5 nm. Cependant, sur l'image STEM en coupe transversale de la **Figure 82(c)**, des irrégularités importantes sur l'épaisseur des puits GaN sont observées d'une facette à l'autre (clairement visible sur le 1<sup>er</sup> puits intérieur). Ces irrégularités sont aussi visibles sur l'image STEM des mesures EDX (**Figure 82(b)**) où le 8<sup>e</sup> puits est très fin en comparaison des autres. Ces disparités d'épaisseur entre facettes n'ont jamais été observées avec les systèmes cœurs-coquilles InGaN/GaN ou GaN/InAlN. Par contre, ces irrégularités d'épaisseurs de GaN ont été précédemment observées sur des structures LED en cœur-coquille intégrant des EBL en AlGaN.<sup>263</sup> La plus faible longueur de diffusion des adatoms Al et les états de contraintes différents selon les facettes pourraient être à l'origine des variations d'épaisseur du GaN sur les différentes facettes. Ainsi, la croissance sur plan-*m* en cœur-coquille de GaN sur AlGaN riche en Al peut présenter des variations significatives d'épaisseur. Pour tenir compte de ces irrégularités, nous considérons que l'épaisseur des puits de GaN peut varier dans une gamme de 50% pour les hétérostructures GaN/AlGaN.

## 2.2.2 Effet de la réduction de l'épaisseur des puits de GaN

Après avoir montré la possibilité de réaliser des puits GaN/AlGaN en cœur-coquille, nous avons cherché à réduire l'épaisseur des puits GaN pour augmenter le confinement avec l'objectif d'atteindre des longueurs d'onde dans l'UV-B.

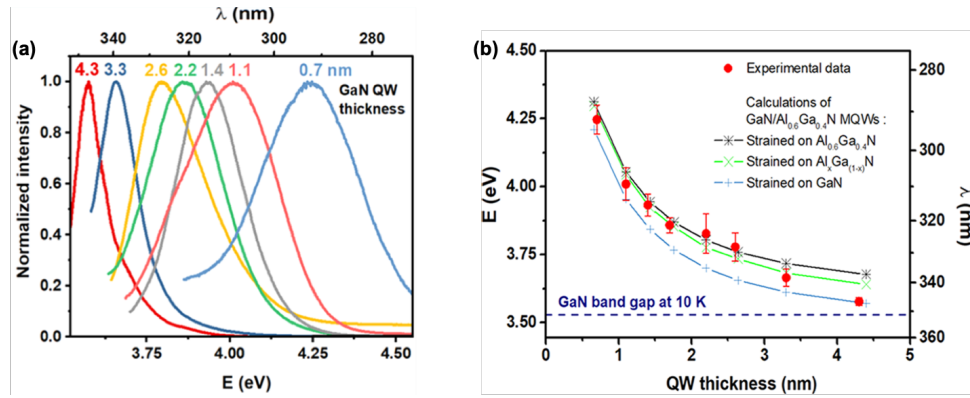
Les images STEM de la **Figure 83(a)** montre une croissance GaN/AlGaN pour une épaisseur de puits GaN réduite à 2,6 nm correspondant à une épaisseur très proche de l'épaisseur des puits du système GaN/InAlN. Les caractérisations optiques par CL et PL montrent, en plus de l'émission vers 355 nm lié au cœur GaN des fils, une émission UV intense des puits vers 330 nm jusqu'à température ambiante. Cette émission UV correspond bien à une émission cœur-coquille GaN/AlGaN sur les plans-*m* de la partie supérieure des fils (partie u-GaN sans flux de silane). Le ratio  $I_{300K}/I_{5K}$  est ici amélioré par rapport au système GaN/InAlN pour la même longueur d'onde d'émission, puisque le ratio est de l'ordre de 7% vs 1%.



**Figure 83** : Caractérisations structurales et optiques de puits GaN/AlGaN de 2,6 nm d'épaisseur. (a) Images STEM-HAADF sur une coupe longitudinale, (b) image SEM et cartographie CL d'émission autour de 335 nm d'un fil et (c) évolution de la PL en température sur un ensemble de fils dispersés (23-300K).<sup>262</sup>

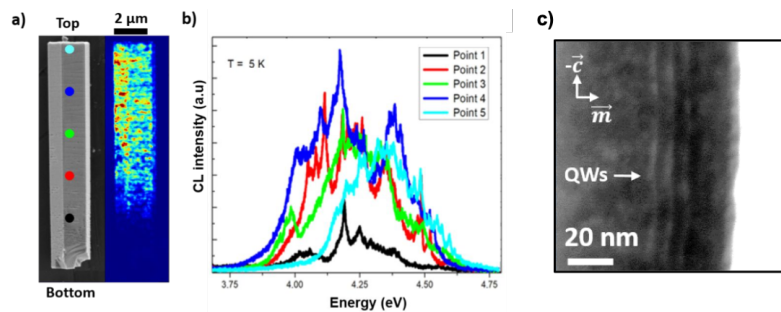
Pour atteindre l'UV-B, il faut encore poursuivre la réduction d'épaisseur des puits GaN/AlGaN pour tirer parti du confinement. La **Figure 84** montre l'évolution de la longueur d'onde émise en fonction de l'épaisseur des puits GaN. Sur la **Figure 84(a)**, l'émission UV se décale effectivement vers l'UV profond quand l'épaisseur des puits est réduite, jusqu'à atteindre une émission à 292 nm (4,25 eV) pour une épaisseur de puits GaN estimée à seulement 0,7 nm. L'élargissement de l'émission UV avec la réduction d'épaisseur des puits peut s'interpréter par la variabilité de 50% de l'épaisseur observée en TEM qui impacte d'autant plus la longueur d'onde émise que l'épaisseur est faible.<sup>262</sup> Sur la **Figure 84(b)**, les énergies d'émission obtenues expérimentalement sont comparées aux valeurs théoriques en fonction de l'épaisseur des puits. Les simulations de la structure de bande du système à puits quantiques GaN/Al<sub>0,6</sub>Ga<sub>0,4</sub>N à partir de Nextnano3 qui utilise un modèle *k*·*p* a permis de calculer les valeurs théoriques d'émission des puits GaN en fonction de leur épaisseur sur plan-*m* pour différents états de contrainte, soit en contrainte pseudomorphique sur GaN (courbe bleue), soit sur Al<sub>0,6</sub>Ga<sub>0,4</sub>N (courbe noire). Il y a un bon accord entre les valeurs expérimentales et théoriques qui est parfaitement cohérent avec une émission plan-*m*, où l'effet Stark est absent. Par conséquent, l'énergie d'émission évolue de manière asymptotique vers la valeur de la bande interdite du GaN quand l'épaisseur des puits GaN augmente.





**Figure 84 :** (a) PL normalisée à 5K selon l'épaisseur des puits GaN/AlGaN allant de 4,3 à 0,7 nm. (b) Évolution de l'émission PL en fonction de l'épaisseur des puits qui inclue les mesures expérimentales (points rouges) et les valeurs théoriques selon différents états de contrainte (courbes noire, verte et bleue).<sup>262</sup>

Pour les puits les plus fins (1,1 et 0,7 nm), les longueurs d'onde émises suivent aussi très bien l'évolution théorique, et semblent bien correspondre à l'émission d'un puits quantique de GaN. Pourtant, les mesures CL réalisées sur les fils avec un puits de 0,7 nm d'épaisseur montrent plutôt que l'émission UV est certainement liée à des boîtes quantiques de GaN. La **Figure 85(a)** montre une cartographie de CL à 300 nm ( $\pm 20$  nm) qui présente de fortes irrégularités d'intensité de luminescence. Par ailleurs, sur la **Figure 85(b)**, des mesures localisées le long du fil montrent des spectres de raies entre 4 et 4,5 eV (310-275 nm), qui sont la signature d'un ensemble de boîtes quantiques de tailles variables. Ainsi, l'élargissement du pic d'émission UV, visible à la **Figure 84(a)**, résulte plutôt de la distribution d'émission des boîtes quantiques de GaN, plutôt que d'une variabilité de l'épaisseur des puits GaN, comme mentionné précédemment.<sup>262</sup>



**Figure 85 :** Caractérisations optiques et structurales des fils avec des puits GaN de 0,7 nm d'épaisseur. (a) Image MEB et cartographie CL dans la gamme 280-320 nm d'un fil. (b) Spectre de CL en 5 points le long du fil. (c) Image STEM des puits.<sup>262</sup>

Sur la **Figure 85(c)**, l'observation STEM des puits ultrafins à 0,7 nm confirme le caractère irrégulier des puits sur les plans- $m$  formant des « ondelettes » qui va dans le sens de l'hypothèse de formation de boîtes quantiques dans le cas des puits ultrafins sub-nanométriques.

### 2.3 Vers une émission UV-C ?

Les puits GaN/Al<sub>0.6</sub>Ga<sub>0.4</sub>N ont bien permis d'atteindre une émission dans l'UV-B. Comment faire pour aller plus loin et obtenir une émission dans l'UV-C ( $\lambda < 280$  nm) ?

Pour cela, différentes stratégies ont été menées. La première s'appuie sur la croissance cœur-coquille de puits  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  avec  $x < y$  qui sont habituellement utilisés pour les LED UV commerciales en croissance planaire. La seconde propose de poursuivre l'approche précédente en poursuivant la réduction du temps de croissance des puits ultrafins GaN/AlGaN. Nous détaillons ces deux approches ci-après.

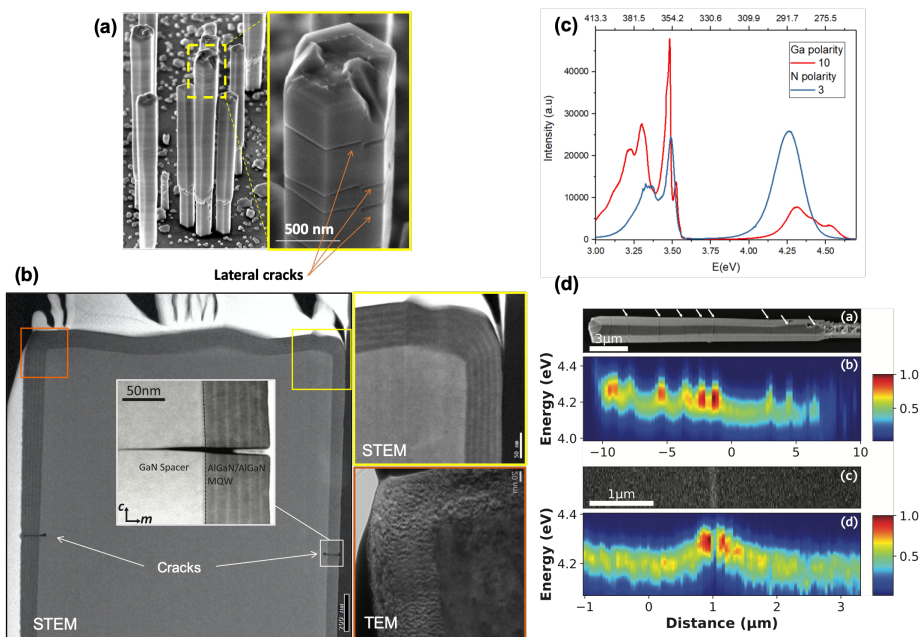
### 2.3.1 Puits quantiques AlGaN/AlGaN pour l'émission UV-C (Collaboration avec Tyndall)

En 2019, j'ai bénéficié d'une décharge d'enseignement et d'une bourse franco-irlandaise campus-France (Programme Ulysse) pour collaborer avec l'équipe de Parbrook au *Tyndall National Institute* (Cork). Cette équipe a développé une expertise pour la croissance d'AlN et d'AlGaN riche Al par MOVPE. Ce type de croissance riche en Al est difficile à mettre en œuvre et l'équipe de Tyndall a pu développer un savoir-faire pour la maintenance du réacteur et l'optimisation des conditions de croissance.<sup>251,264,265</sup> J'ai été accueilli à Tyndall pendant 1 mois pour tester des croissances AlGaN riche Al en géométrie cœur-coquille. Ce travail a pu aboutir à la croissance de puits  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}/\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$  sur les fils élaborés à Grenoble. La structure AlGaN/AlGaN a été réalisée sous  $\text{N}_2$  à 950°C, 100 mbar et un ratio V/III égal à 1000. La composition Al a été estimée par des mesures XRD sur des couches planaires obtenues dans les mêmes conditions de croissance, où nous avons constaté un écart de 15-20 % entre la composition Al de la phase gazeuse et celle de la phase solide (écart lié aux pré-réactions en phase gazeuse).

La **Figure 86** montre les caractérisations structurales et optiques de cette croissance de puits AlGaN/AlGaN. Dans ce cas, des fissures sont clairement visibles de manière systématique sur l'ensemble des fils, comme le montre la **Figure 86(a)**. Ces fissures sont le signe d'une contrainte en traction trop importante entre la coquille AlGaN/AlGaN riche en Al et le cœur des fils en GaN. Cette contrainte liée à la différence de paramètre de maille entre GaN et AlN augmente avec l'épaisseur de la coquille pour ensuite relaxer de manière plastique en formant des fissures. Des calculs élastiques simples d'une couche d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  sur GaN en plan-*m* indiquent une contrainte maximale selon l'axe-*c* qui augmente de façon linéaire avec la composition *x*. Par conséquent, les fissures apparaissent d'autant plus facilement que la composition en Al augmente, et se forment perpendiculairement à l'axe-*c*. Les images STEM de la **Figure 86(b)** attestent sans ambiguïté que ces défauts étendus visibles en surface sont bien des fissures qui se propagent à l'intérieur du fil jusqu'au cœur en GaN. La croissance des puits AlGaN/AlGaN correspond bien à une structure du type cœur-coquille, avec une croissance en plan-*c* au sommet des fils beaucoup moins perturbée en comparaison des puits GaN/InAlN. L'image TEM montre une texture singulière de la coquille en AlGaN qui résulte de la gravure FIB irrégulière de la couche AlGaN riche Al.

Une émission est observée à 290 nm (4,25 eV) sur les mesures PL à 5K pour ces puits  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}/\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ , comme le montre la **Figure 86(c)**. La cartographie d'émission CL dans la gamme 4-4,4 eV (310-280 nm) de la **Figure 86(d)** confirment que l'émission à 290 nm provient bien des plans-*m*, prouvent bien une émission UV des puits cœur-coquilles. Au niveau de chaque fissure, nous observons un décalage vers les plus grandes

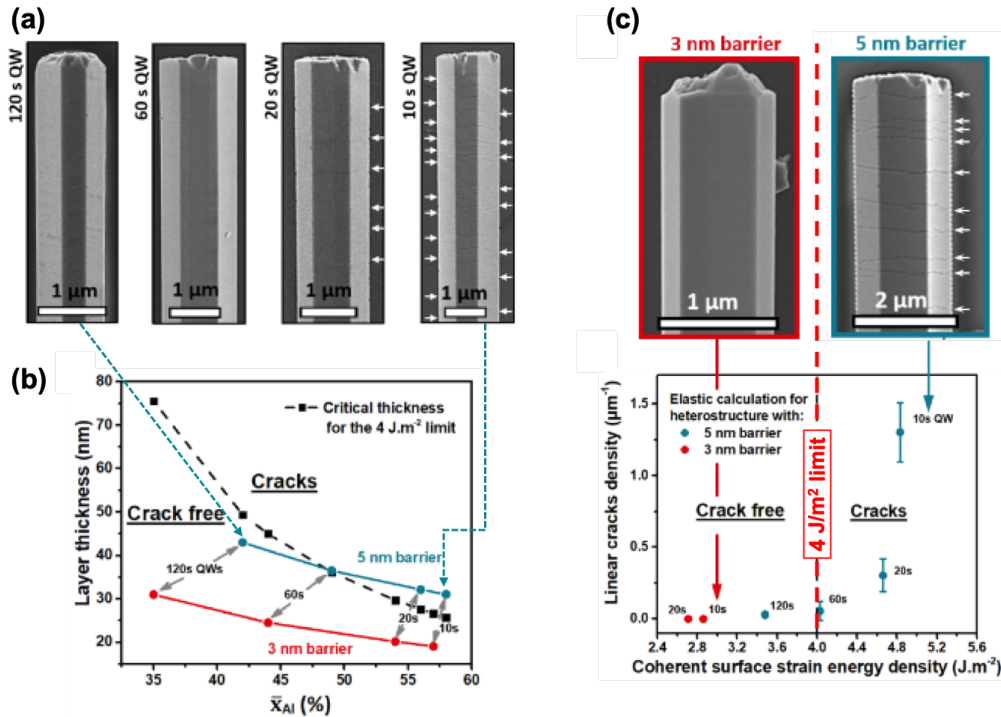
énergies (+100 meV) et une augmentation localisée de l'intensité qui peuvent surprendre. En focalisant l'analyse CL sur une seule fissure, nous constatons bien une baisse de l'émission au niveau exact de la fissure. Des simulations  $k \cdot p$  de la structure de bande montrent que ce décalage de 100 meV peut être lié à la relaxation de la contrainte localisée sur la fissure, en supposant une croissance pseudomorphique des puits AlGaIn sur le cœur GaN.<sup>266</sup> Quant à l'exaltation de l'intensité, ce phénomène semble plutôt être lié à la diffusion de la lumière par la fissure qui améliore localement l'extraction de la lumière.<sup>266</sup> D'autres tentatives de croissance de puits AlGaIn/AlGaIn en modifiant l'épaisseur des puits n'ont pas permis d'atteindre des émissions dans l'UV-C. Par ailleurs, la présence des fissures avec les puits AlGaIn/AlGaIn affecte les propriétés optiques et reste problématique notamment pour la fabrication de dispositifs UV.



**Figure 86** : Caractérisations de puits cœurs-coquilles  $Al_{0.5}Ga_{0.5}N/Al_{0.75}Ga_{0.25}N$ . (a) image MEB montrant la formation de fissures. (b) images STEM et TEM d'une coupe longitudinale. (c) PL à 5K sur un ensemble de fils dispersés. (d) Image MEB et cartographie CL à 5K (280-310 nm) d'un fil avec zoom sur une fissure.<sup>266</sup>

### 2.3.2 Réduction de l'épaisseur des puits GaN pour l'émission UV-C

Une seconde approche pour viser l'émission UV-C est d'essayer de réduire davantage l'épaisseur des puits GaN du système GaN/AlGaIn. Une série d'échantillons avec 5 puits GaN intégrant des barrières AlGaIn de 5 nm a été réalisée en réduisant le temps de croissance des puits (120, 60, 20 et 10 s) pour des épaisseurs estimées respectivement à 2.6, 1.3, 0.4 et 0.2 nm. Cette réduction d'épaisseur conduit irrémédiablement à la formation de fissures, comme dans le cas du système AlGaIn/AlGaIn. La **Figure 87(a)** montre des images MEB de fils où l'apparition des fissures est clairement visible pour 20 et 10 s de croissance de puits GaN. Dans ce cas, ces fissures sont présentes sur l'ensemble des fils et peuvent atteindre une très forte densité notamment pour les puits GaN réalisés en 10s (jusqu'à 15 fissures en moyenne sur une hauteur de fil de 10 μm, ce qui donne une densité linéique de fissures de 1,5 μm<sup>-1</sup>). Par contre, aucune fissure n'est visible pour les fils ayant les temps de croissance de puits les plus longs (120 et 60 s). Il semble alors qu'il y ait une valeur seuil qui entraîne la formation de fissure.<sup>267</sup>



**Figure 87** : Étude de la formation des fissures pour un système cœur-coquille 5x GaN/AlGaN. (a) Images MEB de fils avec différentes épaisseurs de puits GaN/AlGaN (5 nm) montrant la formation de fissures. (b) Épaisseur critique déterminant la formation des fissures (énergie élastique critique de 4 J/m<sup>2</sup>) pour une couche d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N sur GaN en plan-*m* en fonction de la composition *x* (courbe pointillée). Intégration des systèmes GaN/AlGaN plan-*m* considérant que le système GaN/AlGaN forme une seule couche d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N de composition moyenne  $\bar{x}$  pour les différentes épaisseurs de puits GaN avec des barrières AlGaN de 5 et 3 nm. (c) Densité linéique de fissure en fonction de l'énergie élastique surfacique pour une couche équivalente d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N pour les différentes épaisseurs de puits GaN et de barrière AlGaN (5 et 3 nm). Images MEB de puits ultrafins réalisés en 10s avec une barrière de 5 nm avec fissures et de 3 nm sans aucune fissure.<sup>267</sup>

La formation de fissures se propageant selon l'axe-*a* est connue dans le cas de croissance planaire de couche AlGaN sur des surfaces de GaN/saphir. Les fissures se produisent si la composition en Al dépasse une valeur limite, qui elle-même dépend de l'épaisseur de la couche AlGaN. Il a été montré empiriquement à partir de mesures XRD que le processus de formation des fissures démarre quand l'énergie de contrainte élastique par unité de surface de la couche AlGaN dépasse la valeur de 4 J/m<sup>2</sup>.<sup>268</sup> Plus cette énergie aura tendance à augmenter (accroissement de la composition ou/et de l'épaisseur), plus le nombre de fissures augmentera afin de maintenir l'énergie élastique à 4 J/m<sup>2</sup>. A partir de ces considérations énergétiques, l'épaisseur critique de formation des fissures en fonction de la composition en Al est tracée sur la **Figure 87(b)** pour une couche Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N sur GaN en plan-*m* (courbe noire en pointillé). Pour coller à ce modèle, nous considérons que notre système à 5 puits GaN/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N est équivalent à une seule couche Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N dont la composition moyenne  $\bar{x}$  est calculée à partir des épaisseurs de puits GaN, des barrières AlGaN et de la composition des barrières Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N. Nous avons intégré dans la **Figure 87(b)** la série d'échantillons qui intègre le système cœur-coquille GaN/AlGaN avec une épaisseur de barrière de 5 nm (points bleus). Les deux échantillons sans fissure avec les épaisseurs de puits les plus épaisses (120 et 60 s) se situent bien sous le seuil des 4 J/m<sup>2</sup>, alors que les deux autres échantillons avec fissures se positionnent au-dessus de cette limite, validant le modèle choisi. Ce modèle est également en parfait

accord avec le système à 5 puits  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}/\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$  étudié précédemment (partie 2.3.1 de ce chapitre). En effet, avec une épaisseur totale de 70 nm et une composition supérieure à 50% en Al, nous nous situons largement dans la zone au-dessus de la valeur limite, expliquant ainsi la grande densité de fissures observée sur ces échantillons  $\text{AlGaN}/\text{AlGaN}$  réalisés à Tyndall.

Afin de se situer en deçà des 4  $\text{J}/\text{m}^2$  pour les puits GaN les plus fins (20 et 10 s), nous devons travailler avec des épaisseurs de barrières plus fines. Ainsi, nous avons établi qu'il est possible de rester en dessous du seuil en réduisant les barrières à 3 nm pour toutes les épaisseurs de puits GaN, comme le montre les points rouges de la Figure 87(b). L'absence de fissure a bien été obtenue pour les 5 puits les plus fins (10 s) en passant de 5 à 3 nm de barrière  $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$  en comparant les images MEB des 2 structures cœurs-coquilles sur la Figure 87(c). En traçant la densité linéique de fissures en fonction de l'énergie élastique exprimée par unité de surface pour tous les échantillons réalisés (Figure 87(c)), nous observons très distinctement que dès que la limite critique des 4  $\text{J}/\text{m}^2$  est franchie, la formation de fissures commence et augmente très rapidement. *A contrario*, il est bien possible d'obtenir des puits cœurs-coquilles du type GaN/ $\text{AlGaN}$ ,  $\text{AlGaN}/\text{AlGaN}$ ,  $\text{AlGaN}/\text{AlN}$  ou GaN/ $\text{AlN}$  sans fissure du moment que l'énergie élastique équivalente de ces systèmes reste sous la valeur critique.

Une autre approche pour réduire les fissures est d'intégrer une structure radiale intermédiaire entre le cœur des fils et les puits quantiques GaN/ $\text{AlGaN}$ . Deux structures présentées sur la Figure 88(a) ont été testées : la structure A classique avec l'espaceur GaN (100 nm) et la structure B à gradient qui intègre successivement l'espaceur GaN (100 nm), un gradient  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x < 0.3$ , 50 nm) et une couche  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  (25 nm).

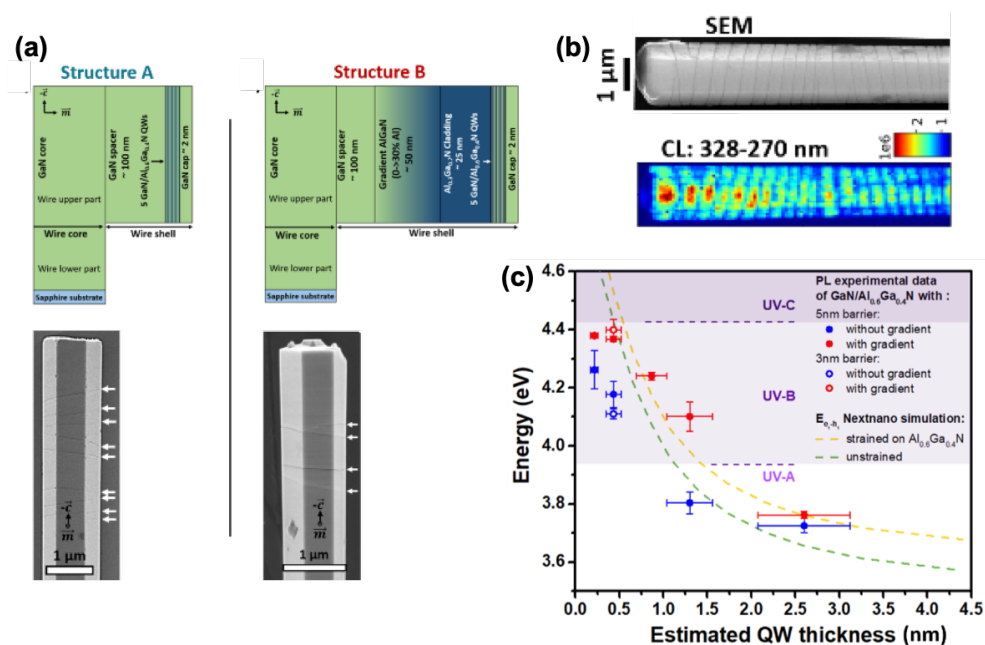


Figure 88 : Comparaison de 2 structures radiales pour la croissance de puits cœurs-coquilles GaN/ $\text{AlGaN}$ . Structure A simple : GaN (100 nm) et structure B à gradient : GaN (100 nm) + gradient  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (50 nm) +  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  (25 nm). (a) Schémas et images MEB des deux structures. (b) CL d'un fil avec une grande densité de fissures. (c) comparaison des émissions PL des puits GaN/ $\text{AlGaN}$  avec la structure A (points bleus) et la structure B (points rouges) pour différentes épaisseurs de puits.<sup>267</sup>

Les images MEB de la **Figure 88(a)** montrent des fils avec les 2 types de structures intégrant 5 puits GaN ultrafins (0,4 nm-20 s) avec des barrières AlGaN de 5 nm. Une réduction du nombre de fissures est bien visible avec la structure B. Une étude statistique sur 50 fils indique que la densité linéique de fissures est significativement réduite en passant de 0,1 à 0,3  $\mu\text{m}^{-1}$  pour les puits GaN faits en 20s et de 1,3 à 0,7  $\mu\text{m}^{-2}$  pour ceux faits en 10s. Ainsi, la structure B aide à réduire le nombre de fissures, sans toutefois les éliminer totalement. La présence de fissures est très impactant pour les propriétés optiques, puisqu'elle limite l'intensité d'émission UV. En effet, une bande large de 100-200 nm le long de chaque fissure n'émet pas de lumière, comme le montre la cartographie CL de la **Figure 88(b)** réalisée sur un fil à forte densité de fissures. Pour éliminer totalement les fissures avec la structure B, il est nécessaire de réduire l'épaisseur de la barrière à 3 nm, comme cela a été fait précédemment pour la structure A.

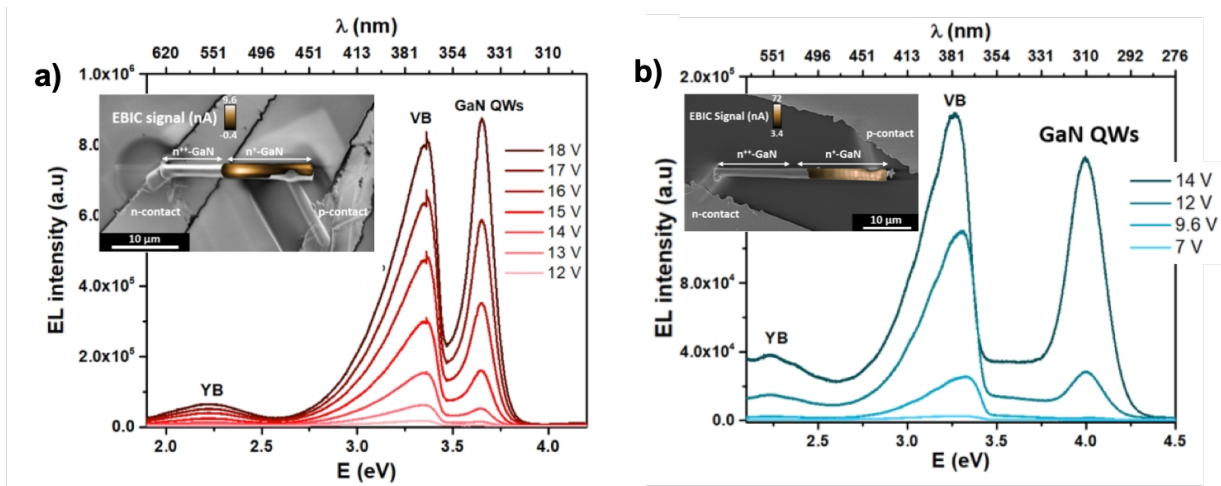
Nous venons de montrer que la réduction des épaisseurs des puits GaN est possible sans formation de fissures en affinant la barrière ou/et en implantant la structure B. Pour autant, est-il possible d'atteindre une émission dans l'UV-C ? La **Figure 88(c)** montre l'énergie d'émission UV des puits GaN/AlGaN en fonction de l'épaisseur des puits dans les cas de la structure A (points bleus) ou la B (points rouges) et avec des barrières AlGaN de 5 ou 3 nm. Nous retrouvons la tendance asymptotique de la **Figure 84(b)** cohérente avec l'absence d'effet Stark. Toutefois, nous observons que l'émission se décale vers l'UV profond pour la structure B, notamment pour les épaisseurs de puits GaN les plus fines. L'origine du décalage pourrait être attribuée à des états de contraintes différents entre les structures A et B. Ce décalage UV favorable de la structure B permet de tutoyer la limite de l'UV-C avec une émission à 4,4 eV (282 nm) pour une épaisseur de puits de 0,4 nm (20 s de croissance) sans formation de fissures dans le cas des barrières de 3 nm. Par contre, les puits les plus fins correspondant à 10 s de croissance (équivalant à 0,2 nm d'épaisseur) ne permettent pas d'accéder à l'UV-C. A cette épaisseur, l'énergie d'émission stagne à 4,4 eV et s'écarte complètement de l'évolution théorique d'un système à « puits quantiques ». Il est évident que pour de telles épaisseurs de puits quantiques correspondant à seulement quelques monocouches atomiques de GaN, l'émission coïncide plutôt avec celle provenant de « boîtes quantiques », comme montré précédemment à la **Figure 85** pour l'épaisseur de 0,7 nm. Dans le cas des puits ultrafins, la variation du temps de croissance va plutôt impacter la densité des boîtes quantiques que leurs tailles, ce qui expliquerait que l'émission stagne à 4,4 eV (280 nm) et ne permet pas malheureusement d'atteindre une émission dans l'UV-C.<sup>267</sup>

## 2.4 Démonstration d'électroluminescence UV avec puits GaN/AlGaN

Nous avons montré que les puits quantiques GaN/AlGaN cœurs-coquilles peuvent émettre dans la gamme UV-A et UV-B. Dans l'optique de réaliser des LED UV à nanofils, nous avons inséré ces puits dans une jonction cœur-coquille p-n en AlGaN, suivi d'une coquille p-GaN de 50 nm, et d'un recuit d'activation des dopants (700°C sous  $\text{N}_2$ ). Ces fils ont ensuite été contactés aux 2 extrémités *via* un dépôt localisé de W par faisceau

électronique dans un FIB après avoir été dispersés. L'équipement CL de l'Institut Néel (Coll. G. Jacopin) a permis de mesurer les spectres d'émission et de réaliser des cartographies EBIC.

Dans un 1<sup>er</sup> temps, des puits GaN(2.6nm)/Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>N(3nm) émettant dans l'UV-A ont été intégrés dans une jonction n-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>N(10nm)/p-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>N(10nm). Une électroluminescence (EL) a pu être obtenue sur ce type de fils UV cœur-coquille pour une tension supérieure à 12V. Sur la **Figure 89a** qui montre les spectres EL, nous distinguons la bande jaune vers 550 nm, une bande violette (VB – *violet band*) vers 380 nm et la contribution des puits GaN/AlGaN à 340 nm, correspondant bien à une émission UV-A. Le signal EBIC est détecté sur l'ensemble de la structure cœur-coquille, ce qui confirme la présence d'une jonction p-n en cœur-coquille. L'origine de l'émission de la bande violette peut être attribuée au DAP du p-GaN. Les fortes tensions et l'émission de cette bande violette est certainement le signe d'une mauvaise injection des trous dans la région active et d'un mauvais contact électrique. Néanmoins, nous pouvons nous réjouir de cette 1<sup>ère</sup> mesure d'EL sur un dispositif LED UV à nanofils uniques.



**Figure 89** : Spectre d'électroluminescence et cartographie EBIC de LED UV à fils uniques intégrant des puits cœurs-coquilles GaN/AlGaN. a) LED UV-A cœur-coquille avec une émission à 335 nm ( $5xGaN(2,6nm)/Al_{0.3}Ga_{0.7}N(3nm)$ ). b) LED UV-B cœur-coquille avec une émission à 310 nm ( $5xGaN(0,85nm)/Al_{0.6}Ga_{0.4}N(3nm)$ ).

Dans un 2<sup>e</sup> temps, des puits GaN(0.85nm)/Al<sub>0.6</sub>Ga<sub>0.4</sub>N(3nm) émettant dans l'UV-B ont également été intégrés dans une jonction p-n du type n-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>N(10nm)/p-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N avec x=0.6-0.3(20nm)/p-Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>N(10nm). Les spectres EL visibles sur la **Figure 89b** montrent bien une émission UV-B à 310 nm pour une tension supérieure à 10V, en plus de l'émission des bandes jaune et violette. La cartographie EBIC prouve la présence de la jonction p-n cœur-coquille, et montre également des lignes sans signal EBIC correspondant aux fissures créées par l'enrichissement en Al nécessaire pour réaliser la structure UV-B. Cette 1<sup>ère</sup> démonstration de LED UV à nanofils dans la gamme UV-B est un résultat encourageant qui représente une étape de plus sur le chemin de la LED UV-C à nanofils cœurs-coquilles.

### 3 Conclusion : Quelles perspectives des nanofils pour l'UV ?

Il y a encore peu d'études s'intéressant aux nanofils pour l'UV en comparaison des travaux pour l'émission dans le visible. Il faut reconnaître que les structures UV sont plus difficiles à mettre en œuvre que celles des structures visibles, car en plus des problèmes intrinsèques des structures LED UV en AlGaIn s'ajoutent les difficultés externes liées à l'intégration des nanofils. Par ailleurs, les études UV sont dominées par des approches MBE qui permettent la synthèse de nanofils AlN ou AlGaIn nécessaires aux applications UV-C. Des avancées ont pu être réalisées, sans pour autant se démarquer pour concurrencer les technologies planaires activement développées par l'industrie. Contrairement aux LED visibles, le développement des nanofils pour l'UV n'a pas suscité un fort intérêt de la part des industriels. Néanmoins, la start-up norvégienne CrayoNano a été créée en 2012 avec la ferme intention de développer des LED UV-C à nanofils AlGaIn en tirant parti de l'absence de défauts structuraux.<sup>269</sup> Il y a encore beaucoup de chemin à parcourir avant d'imaginer une production de LED UV-C à nanofils, mais cette voie est à considérer avec attention, car l'approche planaire rencontre aujourd'hui des limitations importantes, notamment pour l'UV-C. Par ailleurs, les nanofils pourraient être un atout pour certaines applications spécifiques, comme les dispositifs flexibles UV<sup>270</sup> ou les  $\mu$ LED UV.<sup>197</sup>

A ce jour, les études à partir de croissances MOVPE sont plutôt rares et se heurtent à l'impossibilité de croître des fils en AlN ou AlGaIn. Pour autant, notre équipe a montré des résultats pionniers sur des puits cœurs-coquilles UV, de la croissance jusqu'à des dispositifs LED à nanofils uniques, permettant une émission dans la gamme UV-A et UV-B. Malgré ces avancées, nous faisons le constat que l'émission UV-C efficace reste très difficile à atteindre par MOVPE, notamment en utilisant des structures actives en géométrie cœur-coquille.





# Chapitre IV - Projet de recherche : intégration de structure 2D à mono- couches atomiques

---

Les besoins en sources UV-C ( $\lambda < 280\text{nm}$ ) augmentent considérablement avec notamment le développement d'applications bactéricides et virucides, comme par exemple dans la lutte contre les coronavirus. Néanmoins, l'efficacité des LED UV-C est très faible ( $< 20\%$ ) au regard des LED bleues (90%).<sup>200</sup> Malgré tout notre savoir-faire acquis sur les puits GaN/AlGaN en cœur-coquille avec la démonstration d'une émission UV-A/B, nous n'avons pas réussi à obtenir une émission UV-C. Face à ce constat d'échec, le projet de recherche vise à aller bien plus loin, afin de réaliser des sources UV-C sub-250 nm qui présentent un bon rendement et qui soient industrialisables. Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire de changer de paradigme en passant du puits quantique à la monocouche atomique. Le projet de recherche proposé dans ce chapitre vise à développer et caractériser la croissance par MOVPE de monocouches atomiques de GaN dans AlN et AlGaN sur des fils en géométrie cœur-coquille pour obtenir une émission UV-C avec des hauts rendements. Après la présentation de l'état de l'art,<sup>271</sup> nous décrirons l'approche choisie, les axes scientifiques et les applications visées.

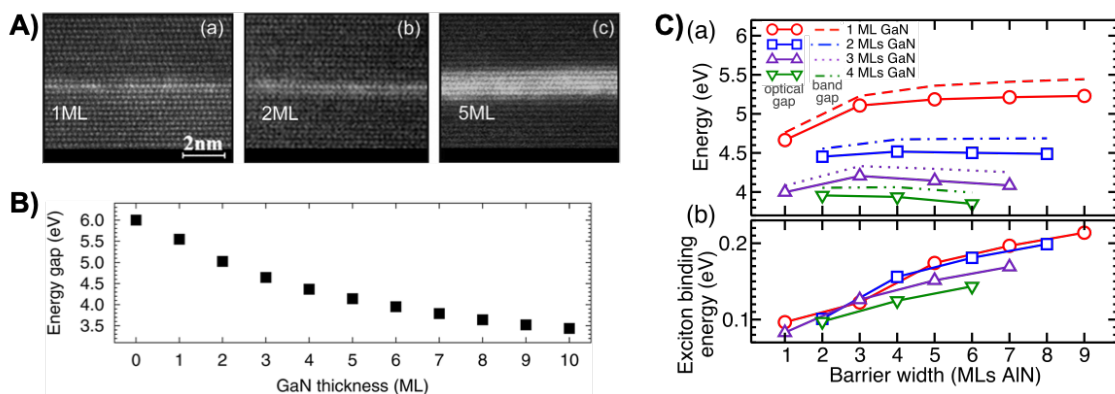
## 1 Etat de l'art : émergence des monocouches de GaN

### 1.1 Intérêts des monocouches de GaN

Dès 2011, il a été montré théoriquement et expérimentalement qu'une seule couche monoatomique de GaN, appelée par la suite « monocouche », pouvait émettre dans l'UV-C profond jusqu'à 225 nm.<sup>272,273</sup> A l'époque, ces résultats ont été peu remarqués. Pourtant aujourd'hui, le développement des LED UV ont conduit plusieurs groupes à regarder de plus près les monocouches GaN dans AlN. Un exemple de croissance par MBE de systèmes à monocouches GaN dans AlN est donnée à la [Figure 90\(A\)](#).<sup>274</sup> Ce système est particulièrement intéressant pour l'émission dans l'UV-C profond, notamment l'émission sub-250 nm, une gamme où l'efficacité des LED est extrêmement faible ( $< 0,5\%$ ). Ce confinement extrême à la monocouche près permet d'obtenir des propriétés optiques remarquables, à l'image des semiconducteurs bidimensionnels (2D) du type dichalcogénures de métaux de transition pour lesquels des énergies de liaison excitonique de plusieurs centaines de meV sont obtenues, ce qui donne lieu à l'existence d'excitons jusqu'à température ambiante. C'est ainsi que la croissance d'une seule monocouche de GaN dans AlN permet d'obtenir une énergie de liaison excitonique de

215 meV (valeur multipliée par 10 par rapport au GaN massif).<sup>275,276</sup> De plus, les rendements d'émission des monocouches sont très élevés et peuvent attendre un IQE de 75% pour une émission à 235 nm avec une monocouche de GaN dans AlN.<sup>274</sup> Également, des puissances de sortie significatives ont été obtenues sous excitation par faisceau électronique avec des monocouches de GaN dans Al<sub>0,75</sub>Ga<sub>0,25</sub>N pour une émission à 285 nm.<sup>277</sup> En comparaison des puits AlGaIn, les monocouches de GaN permettent d'améliorer de plus d'un ordre de grandeur l'IQE dans la gamme UV-C. Ces rendements élevés sont attribués principalement au confinement extrême qui favorise une émission excitonique à température ambiante. Ce comportement excitonique a été prouvé expérimentalement par l'observation d'une forte séparation entre l'état excitonique brillant et sombre (40 meV pour 1-2 monocouches de GaN dans AlN), qui est la signature de la présence d'excitons suffisamment robustes pour être présents jusqu'à température ambiante.<sup>274</sup> Une autre origine de l'amélioration de l'efficacité est liée à l'absence d'Al dans la monocouche GaN réduisant fortement les défauts ponctuels qui sont des centres de recombinaison non-radiatifs bien connus des puits AlGaIn pour l'UV. Il faut également préciser que dans le cas précis des systèmes à une ou deux monocouches de GaN sur plan-c, l'épaisseur du GaN est tellement fine que l'effet Stark de confinement quantique est complètement négligeable, ce qui contribue à améliorer d'avantage l'efficacité d'émission.

Dans ce système, le nombre de monocouches de GaN joue un rôle essentiel sur la longueur d'onde d'émission et sur l'énergie excitonique, comme le montre la **Figure 90**. Une émission à seulement 225 nm (5,5 eV) est possible avec une seule monocouche de GaN, alors qu'elle augmente très vite à 250 nm (5 eV) pour 2 monocouches, puis à 275 nm (4,5 eV) pour 3 monocouches, selon les premiers calculs par DFT (**Figure 90(B)**).<sup>272</sup> Des calculs plus précis donnent des bandes interdites à 228, 264 et 291 nm (5,44 ; 4,69 et 4,25 eV) pour 1, 2 et 3 monocouches de GaN dans AlN (**Figure 90(C)**).<sup>276</sup>



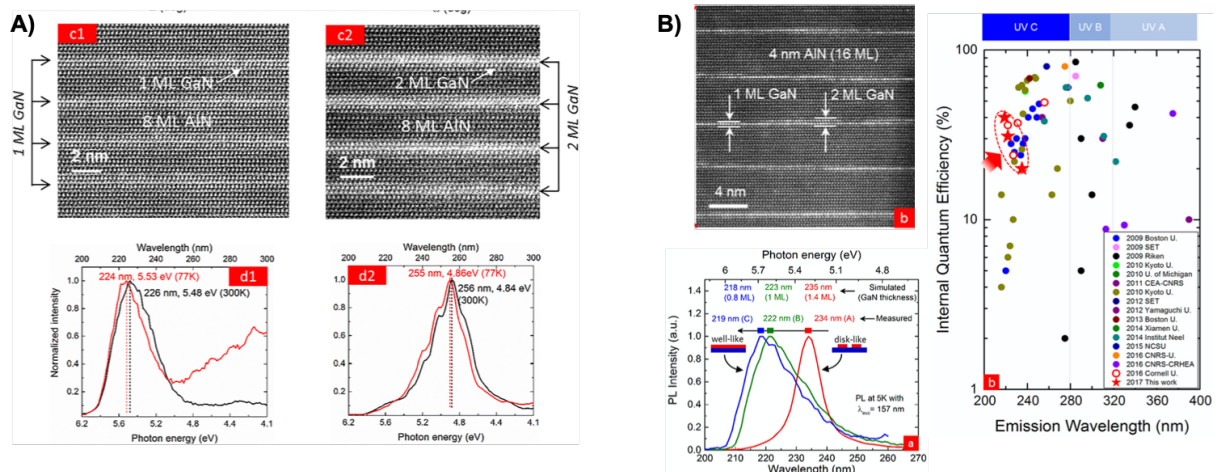
**Figure 90** : Propriétés des monocouches de GaN dans AlN en plan-c. A) Images TEM de 1, 2 et 5 monocouches de GaN réalisées par MBE.<sup>274</sup> B) Énergie d'émission en fonction du nombre de monocouches de GaN calculée par DFT.<sup>272</sup> C) Énergie de la bande interdite et énergie de liaison excitonique en fonction du nombre de monocouches de la barrière AlN pour 1, 2, 3 et 4 monocouches de GaN obtenue par DFT.<sup>276</sup>

L'épaisseur des barrières AlN est aussi déterminante pour maîtriser la longueur d'onde d'émission et surtout l'énergie de liaison excitonique. Il est préconisé d'avoir 10 monocouches d'AlN pour avoir une énergie des excitons suffisamment grande comme le

montre la [Figure 90\(C\)](#).<sup>276</sup> Nous pouvons voir également que le nombre de monocouches d'AlN peut aussi influencer, dans une moindre mesure, l'énergie d'émission.

## 1.2 Développement de monocouches GaN par MBE

Pour ce système à monocouches, le point délicat est de contrôler parfaitement la croissance pour minimiser les fluctuations à l'échelle ultime de la monocouche (croissance en îlots, marches atomiques, etc.). La technique de croissance MBE s'avère donc être la technique de choix pour la croissance de monocouches GaN. Les vitesses de croissance très lentes et le contrôle à la monocouche près *via* le suivi *in-situ* par RHEED sont parfaitement adaptés à la croissance de monocouches. La plupart des études sur les monocouches GaN sont aujourd'hui réalisées par MBE, avec à la clé des résultats remarquables qui confirment les prédictions théoriques.<sup>274,275,277-280</sup> La [Figure 91](#) montre deux exemples de systèmes à monocouches de GaN/AlN réalisés par MBE publiés par le groupe de Jena (Univ. Cornell). Dans le cas d'une monocouche de GaN, une émission à 224 nm est mesurée et peut même atteindre 219 nm,<sup>279</sup> alors que l'émission est située à 255 nm pour 2 monocouches.<sup>275</sup> Il est intéressant de constater que l'efficacité est remarquable avec ces systèmes à monocouches, puisque l'IQE atteint la valeur de 40% à 219 nm avec une quasi-monocouche de GaN sur le [Figure 91\(B\)](#).<sup>279</sup>



**Figure 91** : Deux exemples de systèmes à monocouches GaN/AlN réalisés par MBE. A) Système à 1 et 2 monocouches émettant à 224 et 255 nm.<sup>275</sup> B) Système à 1-2 monocouches avec un IQE de 40% à 219 nm.<sup>279</sup>

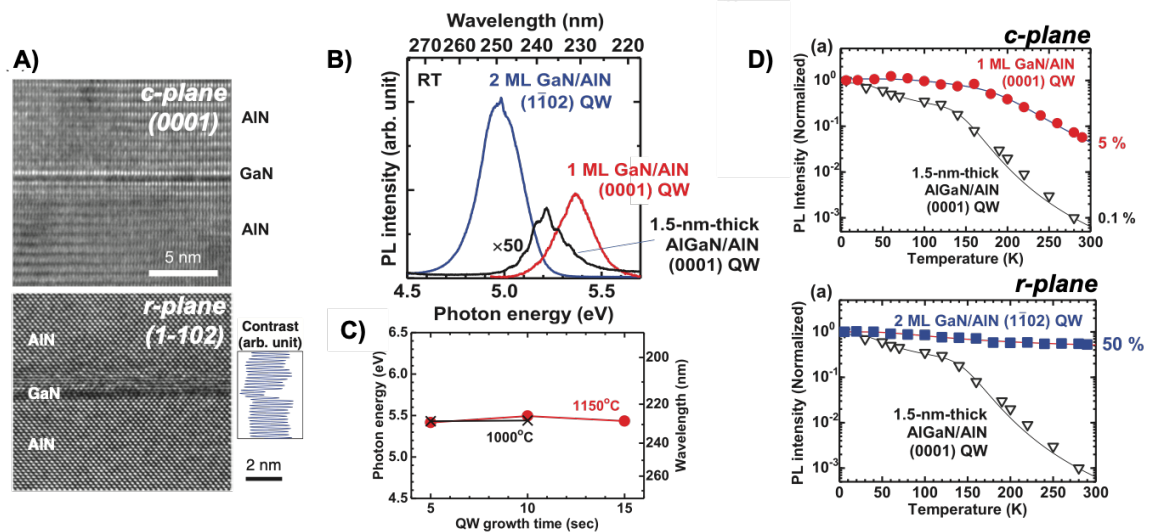
Des systèmes à monocouches de GaN dans AlGa<sub>N</sub> ont également été réalisés par MBE.<sup>277,278</sup> Le confinement de ce système est moins prononcé et donne des émissions plus dispersées à plus grandes longueurs d'onde et des efficacités un peu plus faibles. Par exemple, il a été montré que la croissance d'une monocouche GaN/Al<sub>0.65</sub>Ga<sub>0.35</sub>N donne une émission centrée à 260 nm (270-250 nm),<sup>278</sup> alors qu'une monocouche GaN/Al<sub>0.75</sub>Ga<sub>0.25</sub>N émet entre 260 et 300 nm avec un maximum à 275 nm.<sup>277</sup> Les différences d'émission sont liées à l'incertitude de la composition en Al des barrières AlGa<sub>N</sub> et de la fluctuation entre 1 et 2 monocouches du GaN.

### 1.3 Tentatives de croissance de monocouches GaN par MOVPE

Malgré toutes ces réalisations par MBE, il y a un fort intérêt à développer la croissance de monocouches GaN par MOVPE pour pouvoir intégrer facilement ce type de monocouches pour des dispositifs UV-C. La MOVPE reste la technique de choix utilisée par les industriels pour la fabrication de dispositifs optiques à base de semiconducteurs nitrures. Bien que le contrôle à la monocouche près reste un vrai challenge en MOVPE en comparaison de la MBE, cette technique est particulièrement intéressante pour sa reproductibilité, la croissance sur de grandes surfaces et la transférabilité des procédés vers l'industrie.

Il est intéressant de souligner que l'épithaxie des premières monocouches de GaN/AlN en 2011 a été réalisée par MOVPE en plan-*c* sur AlN avec des émissions à 237, 256 et 276 nm pour 1, 2 et 3 monocouches GaN dans des barrières de 7 monocouches d'AlN organisées sous forme de super-réseaux.<sup>273</sup> Afin d'avoir un mode de croissance en monocouche, l'épaisseur de GaN a été choisie suffisamment fine afin d'être inférieure à l'épaisseur critique de formation des boîtes quantiques GaN/AlN du type Stranski-Krastanov. La croissance s'est donc limitée à la couche de mouillage de GaN sur AlN qui est justement de l'ordre de quelques monocouches d'épaisseur. Pour arriver à une telle maîtrise des épaisseurs, un calibrage des vitesses de croissances GaN et AlN a certainement été mené en amont avec beaucoup de minutie.

En 2019, un seul autre groupe a réussi la croissance de monocouches de GaN/AlN par MOVPE sur plan-*c* et également sur plan-*r*, comme le montre les images TEM de la [Figure 92\(A\)](#).<sup>281</sup> Dans le cas du plan-*c*, une émission à 230 nm a été obtenue correspondant à l'émission d'une seule monocouche, alors qu'une émission à 250 nm est mesurée sur le plan-*r* correspondant à la présence de 2 monocouches. Sur la [Figure 92\(B\)](#), il est intéressant de constater que l'intensité d'émission des monocouches est 50 à 100x supérieure à l'émission d'un puits quantique AlGaIn/AlN de référence de 1,5 nm d'épaisseur qui émet dans la même gamme d'émission (240 nm). Pour réussir à maîtriser la croissance en monocouches, les paramètres de croissance ont été habilement choisis pour favoriser la désorption du Ga et obtenir un régime de croissance autolimitée du GaN sur AlN : un fois que la surface AlN est saturée en liaison GaN, les adatoms de Ga s'évaporent, ce qui a pour conséquence d'éviter la croissance d'une 2<sup>e</sup> couche de GaN. Pour cela, il faut favoriser les hautes températures de croissances (1150°C) et un très faible ratio V/III (<100). Dans ces conditions, l'émission de la monocouche de GaN à 5,5 eV reste totalement indépendante du temps de croissance du GaN sur la [Figure 92\(C\)](#), ce qui démontre la stabilité de la monocouche de GaN liée au mode d'autolimitation. En comparaison du puits AlGaIn où l'émission chute d'un facteur 1000 entre 5 et 300 K, l'émission de monocouche GaN plan-*c* est réduite d'un facteur 20 et seulement d'un facteur 2 pour les 2 monocouches GaN en plan-*r* (voir [Figure 92\(D\)](#)).<sup>281</sup> Nous observons encore ici une vraie amélioration de l'efficacité d'émission quand la croissance a lieu sous la forme de monocouches. Ainsi, ces exemples très encourageants ouvrent la voie de la MOVPE pour la croissance maîtrisée des monocouches de GaN.



**Figure 92 :** Croissance de monocouches GaN/AlN par MOVPE sur plan-c et plan-r. A) Images TEM avec 1 monocouche GaN sur plan-c et 2 monocouches sur plan-r. B) Mesures PL à 300K intégrant aussi l'émission d'un puits référence AlGaIn/AlN de 1,5 nm. C) Emission de la monocouche plan-c indépendamment du temps de croissance du GaN. D) Evolution de l'intensité d'émission PL entre 5 et 300K pour les 2 systèmes de monocouches et le puits AlGaIn de référence.<sup>281</sup>

## 1.4 Premiers démonstrateurs de LED et laser UV à monocouches de GaN

La 1<sup>ère</sup> LED UV à monocouches a été réalisée dès la 1<sup>ère</sup> étude en 2011 par MOVPE sur les monocouches de GaN insérées dans une jonction n-AlN/p-AlN et qui pouvait émettre à 239 nm.<sup>273</sup> Cette prouesse a été possible car ces travaux ont été menés au NTT (Japon) dans le groupe de Taniyasu, celui-là même qui a réussi à maîtriser en 2006 le dopage p de AlN pour la réalisation de la 1<sup>ère</sup> LED UV en AlN émettant à 210 nm.<sup>217</sup>

Plus récemment en 2017, une structure LED UV à monocouches a été réalisée par MBE. La Figure 93 détaille l'empilement, la structure de bande et les propriétés d'émission de cette LED. La zone active intègre un super-réseau de 20 périodes avec des monocouches de GaN et des barrières d'AlN de 2,5 nm. La jonction PN est composée de part et d'autre d'un gradient d'Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (avec  $x=1$  au niveau de la zone active) dopé respectivement n et p. La structure de bande montre que les porteurs sont injectés dans la région active par effet tunnel grâce à la finesse des barrières d'AlN. L'émission est obtenue pour une tension de 7,5 V et la longueur d'onde d'émission peut être directement contrôlée par le nombre de monocouches : respectivement 232, 246 et 270 nm pour 1-2, 2-3 et 3-4 monocouches GaN/AlN comme le montre la Figure 93. Il est important de noter qu'une polarisation TE est ici obtenue, contrairement aux systèmes standard à puits quantiques AlGaIn où la polarisation TM est observée pour des émissions sub-250 nm. Ce changement de polarisation est lié à un réarrangement de la bande de valence au point  $\Gamma$ .<sup>282</sup>

Ces résultats très encourageants montrent qu'il est possible de développer des LED UV sub-250 nm à base de monocouches GaN. Pour autant, il s'agit seulement d'un début. Il faudrait pouvoir poursuivre ces études pour améliorer le dispositif et faire des mesures

de rendement pour déterminer si cette approche est réellement meilleure, en comparaison des puits AlGaIn standard pour l'émission UV-C profond.

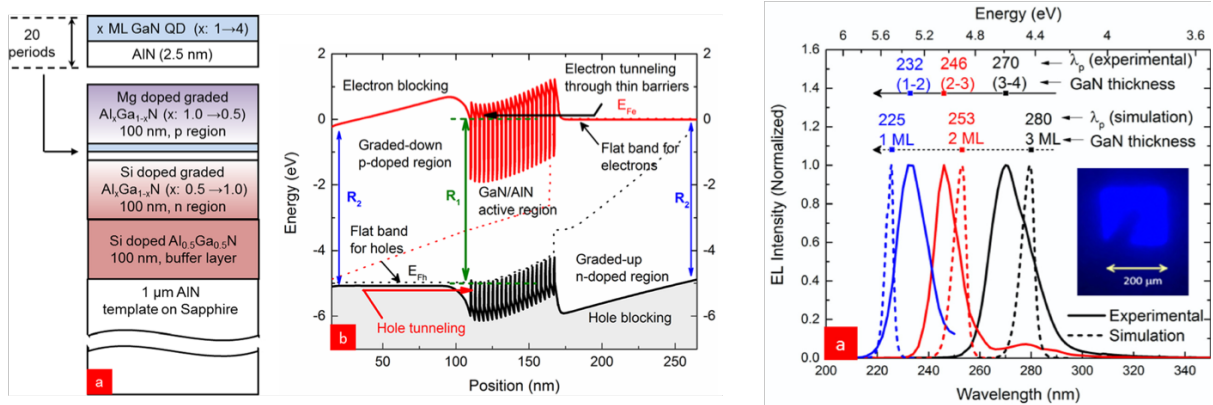


Figure 93 : LED UV avec une région active à base de monocouches GaN (schéma de la structure complète, structure de bande et spectre d'électroluminescence pour un système à 1, 2 et 3 monocouches de GaN).<sup>280</sup>

Très récemment, des structures lasers planaires avec des monocouches de GaN/AlN ont également été réalisées avec notamment la prouesse d'obtenir une émission laser sub-250 nm par pompage optique.<sup>283-285</sup> Ce type de structure nécessite d'intégrer plusieurs dizaines de périodes GaN/AlN sur une couche épaisse d'AlN (2-3 μm) en épitaxie sur un substrat de *c*-saphir. En 2019, des émissions lasers ont été obtenues à l'Institut Ioffe dans la gamme 260-290 nm à partir d'un système à monocouches GaN/AlN comprenant 60 périodes (2-3 monocouches de GaN intégrées dans 4-6 monocouches d'AlN) réalisé par MBE, comme le montre la Figure 94(A).<sup>285</sup> Avec ce type de structures, une puissance seuil de 700 kW/cm<sup>2</sup> a été obtenue pour une émission laser à 270 nm. Des structures à monocouches GaN/AlN équivalentes avec 40 périodes ont également été réalisées par MOVPE dans la cadre d'une collaboration entre KAUST (Arabie Saoudite) et l'Université Huazhong (Wuhan, Chine).<sup>283,284</sup> Une émission laser à 249 nm a été mesurée avec une structure active de 4 monocouches de GaN intégrée dans 10 monocouches d'AlN.<sup>283</sup> Un faible seuil de 190 kW/cm<sup>2</sup> a pu être obtenu en comparaison des systèmes à puits quantiques AlGaIn émettant à des longueurs d'onde équivalentes.

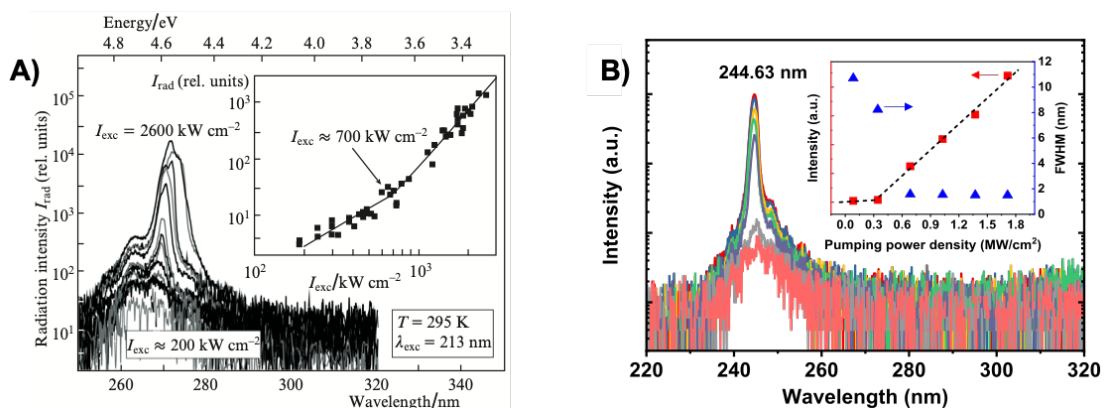


Figure 94 : Caractérisation optique de structure laser planaire à monocouches GaN/AlN avec le spectre et l'évolution de l'intensité en fonction de la densité de puissance du laser d'excitation. A) Structure MBE de l'Institut Ioffe (Russie).<sup>285</sup> B) Structure MOVPE en collaboration entre KAUST et l'Université Huazhong avec une émission laser à seulement 244 nm.<sup>284</sup>

En 2021, la même équipe a réussi à atteindre une émission laser à 244 nm (voir [Figure 94\(B\)](#)), ce qui constitue un record pour ce système à monocouches GaN/AlN avec une épaisseur estimée à seulement 3 monocouches de GaN.<sup>284</sup> Là encore, un seuil de seulement 310 kW/cm<sup>2</sup> a pu être obtenu. Pour tous ces systèmes, une forte polarisation TE est mesurée, atteignant même 98% d'émission TE pour la structure laser à 244 nm.<sup>284</sup>

## 1.5 Intégration de monocouches de GaN dans des nanofils

Le groupe de Mi (Univ. Michigan) a réussi à intégrer une monocouche de GaN dans des nanofils AlN de manière axiale par MBE. Une émission de nature excitonique à 235 nm a été obtenue à température ambiante.<sup>278</sup> Comme évoqué au Chapitre III, ce groupe est capable de réaliser le dopage p de l'AlN sous la forme de nanofils. A partir de ce savoir-faire, la croissance de nanofils d'AlN à jonction axiale du type n-AlN/p-AlN intégrant une région active à monocouches de GaN a été réalisée.<sup>286</sup> Une électroluminescence a pu être établie à 240 nm pour une monocouche GaN/AlN et à 270 nm pour 2 monocouches. Les auteurs affirment que la chute d'efficacité avec l'augmentation du courant qui est habituellement observée avec les LED nitrures est ici négligeable. En effet, grâce à la nature excitonique de l'émission, la durée de vie des porteurs radiatifs est réduite, permettant de réduire la densité de porteurs effectifs, ce qui évite les pertes par effet Auger. Ce type de nanofils AlN avec une jonction PN axiale intégrant 2 monocouches GaN a également été testé comme photodétecteur dans la gamme UV-C sub-250 nm. Un courant de photodétection a bien été mesurée à 240 nm correspondant bien à la bande interdite d'un système à monocouches de GaN.<sup>287</sup>

## 2 Description du projet de recherche

A partir de l'état de l'art existant, nous proposons de réaliser par MOVPE des structures à monocouches GaN/AlN en géométrie cœur-coquille afin d'obtenir une émission UV-C à haut rendements dans l'objectif d'obtenir une émission laser ou de réaliser des LED ou des photodétecteurs UV-C à nanofils.

### 2.1 Objectifs et enjeux du projet

#### 2.1.1 Objectifs du projet

Face au constat que l'émission UV-C est difficile à atteindre avec des puits quantiques GaN cœurs-coquilles, nous souhaitons aujourd'hui démarrer ce nouvel axe scientifique : la croissance en cœur-coquille de couches monoatomiques GaN. Cette nouvelle approche permet d'envisager une émission UV-C jusqu'à 225 nm avec de bons rendements. Ainsi, l'objectif du projet est de développer et caractériser la croissance de monocouches de GaN pour fabriquer des sources UV-C en visant un rendement IQE>50%. La croissance



s'appuiera sur la technique MOVPE qui a l'avantage d'être reproductible et facilement transférable à l'industrie.

Dans un 1<sup>er</sup> temps, le travail se focalisera sur la réalisation et la maîtrise des croissances MOVPE de monocouches GaN, d'abord en structure planaire, et ensuite en structure cœur-coquille sur des fils. Une caractérisation poussée des monocouches sera également menée, afin de déterminer les propriétés structurales et optiques de l'échelle locale à l'échelle macroscopique. Dans un 2<sup>e</sup> temps, nous nous intéresserons au développement proprement dit de dispositifs en visant l'émission laser, la réalisation de LED et de photodétecteurs à monocouches.

### 2.1.2 Méthodologies et collaborations

Pour pouvoir mener à bien des caractérisations optiques complètes sur les monocouches pouvant atteindre des émissions jusqu'à 220 nm, nous allons nous appuyer fortement sur la cathodoluminescence qui permet d'avoir accès :

- à la mesure du spectre dans l'ensemble de la gamme UV, notamment dans la gamme 200-250 nm, qui n'est pas accessible par des mesures PL du laboratoire
- aux cartographies de l'émission UV jusqu'à l'échelle nanométrique permettant d'étudier les propriétés optiques à l'échelle locale sur des micro/nanofils
- aux mesures de temps de vie des porteurs en fonction de la température (5-300K) permettant d'estimer l'efficacité d'émission (détermination de l'IQE)

L'idée est d'étudier de manière systématique les propriétés optiques par cathodoluminescence. Ce couplage entre les croissances et les mesures optiques est essentiel pour déterminer les conditions de croissance des monocouches de GaN ayant l'efficacité d'émission maximale. C'est pourquoi, ce projet sera réalisé en étroite collaboration avec Gwénoél Jacopin de l'Institut Néel pour pouvoir mener de manière régulière des études de cathodoluminescence et bénéficier de l'expertise reconnue de l'Institut Néel sur ce type de mesures. L'équipement est parfaitement adapté aux besoins du projet avec une résolution à l'échelle du nanomètre, une température de mesure allant de 300K à 5K et des mesures de temps de vie des porteurs pour estimer les rendements d'émission.

Concernant la caractérisation structurale, il est essentiel de s'appuyer sur des observations TEM à haute résolution qui nécessiteront des coupes FIB très précises en termes d'épaisseur et d'orientation cristalline, notamment pour la caractérisation des monocouches sur des microfils. Ainsi, le projet prévoit une collaboration étroite avec le laboratoire MEM (Laboratoire Modélisation et Exploration des Matériaux) de l'IRIG, *via* Hanako Okuno, reconnue pour son expertise TEM/EDX sur les matériaux 2D. Également, des études par rayons X avec les diffractomètres du laboratoire et surtout avec le rayonnement synchrotron de l'ESRF sur des super-réseaux de monocouches GaN/AlN seront menées *via* l'expertise de Joel Eymery (CEA-MEM-NRS) et Edith Bellet-Amalric (CEA-PHELIQS-NPSC). Ces études complémentaires aux études TEM permettront d'avoir des informations structurales d'une grande précision.

Une autre difficulté que nous avons identifiée est la réalisation de fils AlN. Nous proposons de développer des réseaux organisés de nanofils hexagonaux d'AlN par lithographie/gravure-plasma de substrats commerciaux de 2 pouces intégrant une couche d'AlN de 4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sur saphir. Cette approche « *top-down* » à l'avantage de pouvoir contrôler le diamètre des fils (2  $\mu\text{m}$ -250 nm) et la densité (espacement visé de 1, 5 et 15  $\mu\text{m}$ ) à partir de lithographie « *deep-UV* » ou « *ebeam* » pour les plus faibles diamètres. Le défi ici sera de structurer par gravure plasma des fils AlN de diamètres inférieurs à 200 nm présentant une forte densité ( $10^9/\text{cm}^2$ ) et de grands facteurs de forme ( $>10$ ). Les flancs des nanofils devront être les plus verticaux et lisses possibles pour la reprise de croissance. Pour mener cette tâche délicate, une collaboration avec Erwine Pargon du LTM (Laboratoire des Technologies de la Microélectronique) est envisagée. Le LTM a un savoir-faire et une expertise reconnus dans les procédés de gravure plasma et est donc parfaitement bien armé pour réaliser des réseaux de fils AlN de faibles diamètres à forts facteurs de forme.

### 2.1.3 Originalité du projet

Malgré les résultats très prometteurs par MBE publiés dans la littérature, il y a encore très peu de groupes qui travaillent sur les monocouches de GaN pour l'UV-C. Aujourd'hui pourtant, l'intérêt des monocouches est fort, car il s'agit d'un type de nanostructures aux propriétés optiques remarquables, un peu à l'image des boîtes quantiques GaN/AlN découvertes en 1995 et qui sont toujours étudiées aujourd'hui. C'est l'ouverture d'un champ d'étude, où des jalons restent à franchir, surtout avec l'approche MOVPE. Si nous parvenons à produire de manière maîtrisée des monocouches GaN par MOVPE, elles auront alors un potentiel industriel pour l'UV-C.

## 2.2 Développement des monocouches GaN par MOVPE

### 2.2.1 Démonstration et optimisation des croissances de monocouches de GaN

Il s'agit ici de réaliser la démonstration de la croissance de monocouches GaN sur notre bâti de MOVPE et de mener des études systématiques sur les paramètres de croissance en les couplant aux analyses optiques et structurales. L'objectif est de maîtriser la croissance à l'échelle ultime de la monocouche pour obtenir une émission UV-C, tout en optimisant l'efficacité d'émission. Pour cela, nous prévoyons de travailler à la fois avec la géométrie planaire et filaire, comme le montre la [Figure 95](#).

Concernant l'approche planaire, la croissance de monocouches de GaN sera menée sur des surfaces AlN plan-c. Cette approche standard par rapport à la littérature nous permettra d'optimiser nos conditions de croissance MOVPE, afin de s'approcher et d'égaliser l'état de l'art. Nous savons que le ratio V/III et la température de croissance sont deux paramètres-clés pour obtenir le régime d'autolimitation permettant de déposer une monocouche de GaN sur l'AlN et d'avoir en même temps une forte désorption des atomes de Ga empêchant tout nouveau dépôt de GaN.<sup>281</sup> Les études systématiques permettront d'optimiser des paramètres de croissance pour maîtriser

finement la croissance planaire sur grande surface et maximiser les efficacités. Ces études permettront aussi de mieux comprendre les mécanismes de la croissance autolimitée du GaN. Nous souhaitons également pouvoir contrôler le nombre de monocouches de GaN. Pour cela, il faudra choisir des conditions de croissance à la limite du régime d'autolimitation et favoriser une croissance couche par couche du type « *Frank-Van der Merwe* ». Une autre voie intéressante est d'étudier le régime d'autolimitation sur  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$  en fonction de la composition  $x$  pour obtenir une seule monocouche de GaN sur AlGaN. En effet, la longueur d'onde d'émission d'une seule monocouche de GaN dépend aussi de la composition de l'AlGaN, ce qui permettrait d'obtenir par exemple une émission à 250 nm dans  $\text{Al}_{0.65}\text{Ga}_{0.35}\text{N}$ .<sup>278</sup>

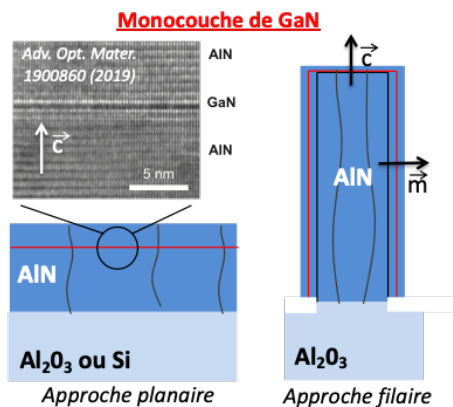


Figure 95 : Les deux approches pour la croissance de monocouches GaN dans AlN

Concernant l'approche filaire, il s'agit d'une partie plus exploratoire, puisque la croissance cœur-coquille de monocouches GaN n'a pas encore été publiée. L'idée est de transposer les conditions de croissance planaire de monocouches GaN sur des fils d'AlN. Elle permettra d'étudier les mécanismes de croissance de monocouches GaN selon les plans- $m$  non-polaires, tout en limitant l'impact des dislocations traversantes. Dans un 1<sup>er</sup> temps, des croissances en cœur-coquille de monocouches GaN seront testées sur les microfils de GaN qui sont faciles à synthétiser pour nous. Avec des épaisseurs d'AlN et de GaN de quelques monocouches, il est possible d'éviter la formation de fissures en limitant l'énergie élastique à  $4 \text{ J/m}^2$ .<sup>267</sup> Dans un 2<sup>e</sup> temps, il conviendra de partir de fils d'AlN obtenus par lithographie de couche épaisse d'AlN en collaboration avec le LTM. La réalisation « *top-down* » de réseaux de fils AlN nécessite de développer le dépôt de masque dur ( $\text{SiO}_2$ ), la lithographie et le transfert par gravure plasma de l'AlN. Pour cette étape, il s'agit d'identifier les conditions de plasma, notamment les chimies de plasma, les plus adaptées pour graver les nanofils d'AlN et atteindre des facteurs de forme  $>10$  avec des flancs verticaux, et des rugosités de flancs minimales. Des chimies de plasma chlorées (à base de  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ , ou  $\text{Cl}_2$ ...) sont a priori les plus propices pour obtenir des vitesses de gravure satisfaisantes de l'AlN tout en maintenant une bonne sélectivité avec le masque de gravure. L'impact de la température du substrat sur le procédé de gravure sera également évalué. Une fois la gravure réalisée, il sera nécessaire de mettre en œuvre des traitements de restauration des surfaces plan- $m$  par voie humide ( $\text{KOH}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ...) ou/et par des recroissances MOVPE sous très grand ratio III/V qui favorisent le développement des surfaces en plan- $m$ .<sup>246</sup> Dans un 3<sup>e</sup> temps, il est envisagé de recourir à la méthode de formation des tubes.<sup>235</sup> Il est en théorie possible de réaliser une coquille

de 10 nm d'AlN sur les microfils de GaN sans formation de fissure.<sup>267</sup> Après une gravure plasma RIE du sommet des fils, un recuit  $H_2/NH_3$  à  $1010^\circ C$  permettrait de graver sélectivement le cœur GaN pour obtenir des tubes hexagonaux d'AlN.<sup>235,260</sup> Ces tubes pourraient alors servir du support pour la croissance cœur-coquille de monocouches GaN dans AlN. Cette dernière approche semble plus difficile à mettre en œuvre, mais nous avons déjà l'expérience de cette méthode pour réaliser les microtubes InAlN/GaN et elle permet d'avoir accès directement à des surfaces plans-*m* d'AlN. Enfin, il est possible d'avoir recours à des fils AlN obtenus par MBE. Ici, la principale difficulté est la forte densité des fils et il conviendra de travailler sur des zones de faible densité. L'ensemble des approches proposées nous permet d'être confiant pour la démonstration de monocouches GaN en cœur-coquille.

### 2.2.2 Etude des propriétés structurales et optiques

Pour les croissances planaires, les caractérisations structurales seront réalisées sur des super-réseaux GaN/AlN ou GaN/AlGaIn, en couplant à la fois des images TEM à haute résolution et des études de diffraction par RX menées en laboratoire et sous rayonnement synchrotron à l'ESRF. Les observations TEM permettront de visualiser le régime de croissance en monocouches et de déterminer le nombre de monocouches de GaN. Des cartographies GPA (analyse des contraintes) et EDX (analyses chimiques) pourront compléter les analyses TEM pour pouvoir visualiser la formation des monocouches. Ces mesures à l'échelle locale pourront s'appuyer sur d'autres mesures sensibles à l'échelle macroscopique, *via* les études de diffraction X. L'analyse des pics de diffractions et des pics satellites dans le cas de super-réseaux permettra d'accéder avec une grande précision au nombre de monocouches GaN et à l'épaisseur des barrières AlN ou AlGaIn. Les caractérisations optiques seront menées par cathodoluminescence et également, si cela est possible, par photoluminescence en fonction de la température et de la puissance laser ou du faisceau électronique. La cathodoluminescence nous permettra de réaliser des cartographies d'émission jusqu'à l'échelle nanométrique. En particulier, il sera possible de détecter les inhomogénéités d'émission en longueur d'onde et en intensité à l'échelle locale. Les propriétés locales des monocouches GaN seront également étudiées en spectroscopie Raman, car il s'agit d'une technique de base pour étudier les matériaux 2D permettant d'accéder aux nombres de monocouches, à l'état de contrainte, à la détection d'impuretés, etc... Nous proposons de combiner les cartographies de Raman et de cathodoluminescence pour mettre en évidence des différences d'émission optiques en lien avec des changements localisés, comme la présence de défauts, de marches atomiques, d'un changement du nombre de monocouches, etc. Des mesures de topographie par AFM (observation des marches atomiques et des dislocations traversantes) pourront également être réalisées pour faire ce travail de corrélation. Pour mener ce type d'étude, des marques de repères seront réalisées sur les échantillons pour pouvoir mener les études optiques et structurales strictement sur la même zone. Ce travail plus fondamental sur les monocouches GaN à l'échelle locale a pour objectif de comprendre les propriétés optiques macroscopiques en identifiant les facteurs limitant le rendement d'émission.

Dans le cas des croissances filaires, pour les caractérisations structurales, seule l'observation TEM permettra de mettre en évidence les monocouches de GaN. Cela nécessitera de réaliser des coupes FIB précises de seulement quelques dizaines de nanomètres pour obtenir des observations TEM à haute résolution. Comme pour les croissances planaires, les cartographies EDX ou/et GPA pourront aider à observer les monocouches. Pour les caractérisations optiques, la cathodoluminescence sera un outil de choix particulièrement pertinent pour pouvoir observer l'émission cœur-coquille. Il sera ici plus difficile de faire des liens entre propriétés structurales et optiques en comparaison des structures planaires. Néanmoins, les cartographies Raman pourront également être menées sur des fils uniques.

Pour les deux approches (planaire et filaire), l'étude en fonction du nombre de période GaN/AlN ou GaN/AlGaN sera important. A titre d'exemple, la réalisation d'un seul système à monocouches permettra d'obtenir les propriétés intrinsèques, alors qu'un système du type super-réseau à monocouches GaN permettra d'avoir une meilleure intensité sur l'émission optique.

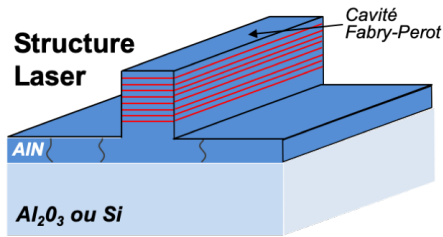
### 3 Réalisation de dispositifs à monocouches de GaN

Une fois maîtrisées la croissance des monocouches GaN ayant des propriétés d'émission dans l'UV-C ayant un bon rendement, nous pourrons envisager de réaliser un certain nombre de démonstrations applicatives, parmi lesquelles l'émission laser, le photodétecteur UV ou la LED-UV.

#### 3.1.1 Réalisation et caractérisation de structures laser à monocouches de GaN

L'émission laser nécessite la réalisation de super-réseaux à monocouches GaN/AlN soit en structure planaire, soit de manière plus originale en structure cœur-coquille. Nous chercherons alors à obtenir une émission laser dans l'UV-C par pompage optique. L'inversion de population qui est requise pour l'émission laser oblige à avoir des efficacités d'émission suffisantes (typiquement  $IQE > 30\%$ ). Ainsi, les monocouches de GaN ayant les meilleurs rendements seront intégrées sous la forme de super-réseaux dans une matrice AlN. L'intégration de 50 à 100 périodes d'une structure à monocouches sera réalisée pour obtenir le maximum d'intensité dans la zone d'excitation par photoluminescence (typiquement sur 200  $\mu\text{m}$  de profondeur). La structure à monocouches devra avoir une émission dans la gamme 250-280 nm pour imaginer un pompage optique avec le laser à 244 nm disponible au laboratoire. Cela correspondant à 2-3 monocouches de GaN dans AlN ou à une seule monocouche GaN dans AlGaN.

Pour les structures planaires, il est possible de cliver directement des morceaux rectangulaires ou alors de venir graver des structures lasers à ruban afin d'obtenir une cavité optique horizontale, comme le montre la [Figure 96](#). Des études en fonction de la puissance laser seront menées pour pouvoir observer l'émission laser dans l'UV-C d'une structure à monocouches GaN.



*Figure 96 : Structure à ruban après gravure d'une croissance planaire pour l'émission laser dans l'UV-C*

Pour les structures filaires, les microfils de section hexagonale pourraient servir directement de cavité résonnante, soit en mode transversal le long des fils, soit en mode de galerie sur les parois. Pour éviter les pertes par absorption, il sera nécessaire d'utiliser un cœur en AlN ou d'enlever le cœur GaN par gravure sélective. La démonstration d'une émission laser par des monocouches de GaN avec des microfils constitue un objectif important du projet.

### 3.1.2 Photodétecteurs et LED à monocouches

Pour imaginer réaliser des dispositifs du type photodétecteurs ou LED avec des structures à monocouches, il faut, d'une part, être capable d'extraire ou d'injecter des porteurs du super-réseau GaN/AlN et, d'autre part, de réaliser un dopage p réputé difficile avec les alliages riches en Al pour obtenir une jonction n-p.

Dans le cas d'un système à puits quantiques qui intègre des barrières de l'ordre de 5-10 nm d'épaisseur, la faible mobilité des trous du p-GaN limite l'injection des porteurs seulement aux puits les plus proches du p-GaN. Par conséquent, la lumière des LED est émise par seulement les 2-3 derniers puits quantiques et il est inutile d'augmenter d'avantage le nombre de puits dans une structure LED. Pour la photodétection, il est ici intéressant d'augmenter le nombre de puits quantiques pour améliorer la sensibilité. Il faut, néanmoins, que la totalité de la zone active à puits quantiques soit intégrée dans la zone de déplétion de la jonction p-n, afin que le champ électrique interne puisse extraire les porteurs photo-générés. L'épaisseur de la zone de déplétion est d'autant plus grande que le dopage est faible. Ainsi, la zone active peut intégrer jusqu'à plusieurs dizaines de puits quantiques pour la photodétection ou le photovoltaïque.<sup>152,288</sup> Dans le cas précis des super-réseaux à monocouches, la situation est différente pour la réalisation de LED ou de photodétecteurs. Ici, l'injection ou l'extraction des porteurs des super-réseaux GaN/AlN à monocouches pourrait se faire en tirant parti de l'effet tunnel possible avec les épaisseurs des barrières AlN de l'ordre de 1-3 nm, comme cela est illustré à la [Figure 93](#).<sup>280</sup> Ainsi, on peut imaginer des dispositifs à partir d'un super-réseau GaN/AlN intégrant plusieurs dizaines de période, à condition que la zone active soit située dans la zone de charge d'espace (zone déplétée en charges mobiles) et d'avoir des barrières à la fois suffisamment fines pour permettre l'effet tunnel et suffisamment épaisses pour avoir un effet de confinement (compromis possible vers 2 nm).

Un problème délicat pour la réalisation de dispositifs UV-C à monocouches est le dopage p de l'AlGaIn permettant l'injection des trous dans la zone active. Au-delà d'une composition de 60% en Al de l'AlGaIn, le dopage p à base de dopant Mg (même à forte concentration) n'est quasiment plus effectif. A ce jour, nous maîtrisons le dopage p pour

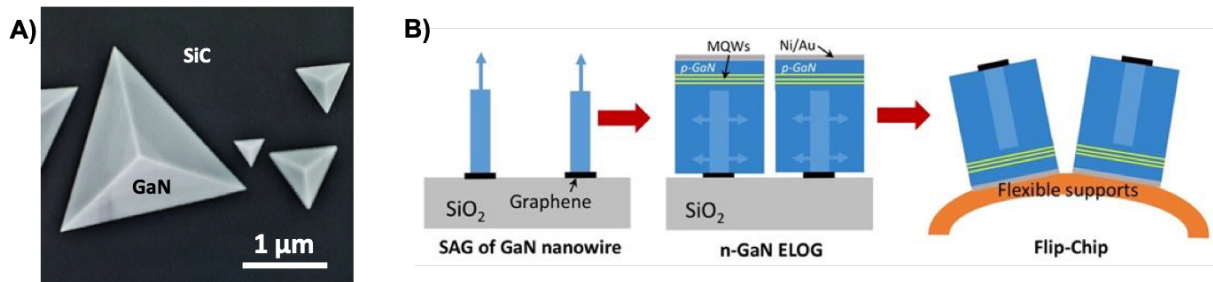
une composition en Al de 30%. Nous pourrions faire des tests de dopage p avec des compositions jusqu'à 80%, cependant nous savons que le dopage p sera très faible. Pour améliorer significativement la densité de trous, nous proposons d'essayer les trois solutions qui ont déjà fait leur preuve dans la littérature, comme détaillé au [Chapitre III](#) (voir page 107). D'abord, l'intégration d'une jonction tunnel cœur-coquille du type n<sup>++</sup>-GaN/Al/p<sup>++</sup>-AlGaN peut augmenter significativement l'injection des trous dans la région active.<sup>212</sup> Ensuite, le codopage In-Mg est une solution qui s'est avérée efficace dans le cas des nanofils d'AlN MBE.<sup>221</sup> Il serait également intéressant d'explorer cette solution dans le cas des croissances MOVPE, en géométrie planaire et ensuite en cœur-coquille. Enfin, le h-BN pourrait être utilisé en lieu et place du p-AlN, où des concentrations élevées de trous jusqu'à 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> peuvent être obtenue provenant des défauts ponctuels.<sup>228</sup>

## 4 Perspectives

Au-delà du projet centré sur la réalisation de sources UV-C efficaces à monocouches GaN, des perspectives plus larges autour de l'intégration des matériaux 2D pourront être également développées. Les matériaux 2D correspondent à des structures atomiques bidimensionnelles avec une épaisseur de quelques monocouches atomiques.

Si on considère le graphène, il est possible de l'utiliser comme un substrat ultra-mince pour la croissance de GaN. Comme le graphène forme des liaisons faibles Van der Waals, le GaN peut facilement se détacher du substrat. Cette propriété est notamment intéressante pour la réalisation de dispositifs flexibles. Néanmoins, la croissance de GaN sur graphène est particulièrement difficile à cause de l'absence de liaisons pendantes et la faible énergie de surface (50 mJ/m<sup>2</sup> en comparaison à 5 J/m<sup>2</sup> pour le saphir). Ainsi, le graphène joue le rôle d'un masque à l'image du SiO<sub>2</sub> ou du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Pour favoriser la nucléation du GaN sur le graphène, la stratégie la plus courante consiste à réaliser un pré-dépôt sur le graphène : ZnO,<sup>175,289,290</sup> AlN,<sup>291,292</sup> AlGaN<sup>293-295</sup> ou GaN à basse température.<sup>176,296-299</sup> Ainsi, la croissance de couches épaisses de GaN sur graphène est possible, mais sans amélioration nette de la qualité cristalline par rapport à la croissance standard sur saphir (densité de dislocations de 10<sup>9</sup> cm<sup>-2</sup>).<sup>296</sup> Le graphène à l'interface GaN/substrat permet de libérer le film GaN et de le transférer sur un support-hôte pour la fabrication de dispositifs, tels que des LED<sup>289,296</sup> et des photodétecteurs.<sup>297</sup> La plupart des études sont réalisées sur des substrats traditionnellement utilisés pour l'épitaxie du GaN (saphir, Si...), ce qui semble indiquer que la nucléation a plutôt lieu sur le substrat à travers des défauts du graphène, mais pas directement sur le graphène. Les rares démonstrations de croissance GaN sur graphène transféré sur un substrat amorphe Si/SiO<sub>2</sub> sans possibilité d'épitaxie avec le substrat sous-jacent ont été réalisées à partir d'un pré-dépôt de ZnO par l'équipe de G.C. Yi (Univ. Seoul)<sup>175,300-302</sup> ou sur des multicouches de graphène avec un pré-dépôt AlGaN.<sup>293</sup> Également, l'utilisation d'un substrat SiC vicinal permet de former une monocouche cristalline de graphène par graphitisation et facilite la nucléation de GaN sur les marches atomiques.<sup>296,297</sup> La [Figure 97A](#) montre un essai très récent de croissance GaN réalisé au laboratoire sur un substrat graphène/SiC du CRHEA (Coll. A. Michon). La croissance sur graphène forme

spontanément des nanostructures en forme de tétraèdre orientées, qui correspondent bien à une épitaxie Van der Waals avec une très faible adhésion à la surface, puisqu'ils peuvent être simplement déplacés par une pointe AFM.<sup>303,304</sup> Néanmoins, ce type d'objet tétraédrique reste difficile à intégrer dans un dispositif.



**Figure 97** : Croissance de GaN sur graphène. A) Croissance de tétraèdres GaN sur graphène/SiC (Coll. CRHEA). B) Etapes pour la croissance de microdomaines GaN sans défauts à partir de nanofils MBE sur graphène organisés pour réaliser des LED flexibles (projet ANR FLAGG 2021-2025).

Dans ce contexte, nous souhaitons réaliser l'épitaxie du GaN directement sur graphène à partir d'un substrat Si/SiO<sub>2</sub> pour développer des LED flexibles. Dans cette perspective, nous collaborons avec le C2N qui maîtrise la croissance sélective par MBE de nanofils GaN sur des motifs organisés de graphène sur Si/SiO<sub>2</sub>.<sup>305-307</sup> Comme schématisé à la **Figure 97B**, nous proposons de partir de ces nanofils MBE localisés sur graphène pour faire croître par MOVPE des micro-domaines GaN organisés sans défaut (5-20 μm) en favorisant la croissance latérale. Ensuite, la croissance d'une structure LED sur la facette supérieure de ces micro-domaines sera réalisée. Le transfert collectif sur un support flexible permettra de fabriquer un ensemble flexible de μLEDs, qui ouvrirait la voie aux écrans flexibles de haute brillance, haute résolution et grande durée de vie. Nous proposons également d'étudier la croissance des micro-domaines InGaN à partir des nanofils GaN MBE sur graphène, qui pourraient permettre d'obtenir des puits InGaN plus riche en In pour réaliser des μLED ambres et rouges.<sup>308</sup> Ces idées s'inscrivent actuellement dans les projets ANR FLAGG 2021-2025 et GANEXT LEDFLEX.

Nous pouvons également nous appuyer sur d'autres matériaux 2D pour développer de nouveaux projets à plus long terme. La maîtrise de la croissance h-BN par MOVPE, notamment par l'équipe d'Ougazzadan (Georgia Tech) permet d'imaginer l'utilisation du h-BN pour réaliser des LED à nanofils flexibles.<sup>309-312</sup> Le h-BN permet la croissance d'AlN et pourrait aussi être intéressant pour les applications UV à nanofils, avec la possibilité de servir de contact p.<sup>228</sup> Nous pouvons aussi essayer de travailler avec des matériaux 2D connus pour leur propriétés optiques comme MoS<sub>2</sub> ou WS<sub>2</sub>. Ces matériaux peuvent être couplés aux croissances planaires<sup>313</sup> ou filaires de GaN, comme par exemple la croissance cœur-coquille de ces matériaux 2D sur des fils de GaN.<sup>314</sup> La tendance sera d'intégrer les semiconducteurs nitrures avec ces nouveaux matériaux 2D et de les combiner entre eux pour développer des dispositifs flexibles, performants et faciles à fabriquer.





# Conclusion

---

Quand on se retourne et que l'on regarde le travail mené depuis 2006, date de démarrage de l'activité MOVPE au laboratoire NPSC, nous mesurons tout le chemin accompli. Sans expérience de la MOVPE des nitrures, nous avons compté parmi les 1<sup>ères</sup> équipes à développer les fils GaN non-catalysés, de la croissance jusqu'à la fabrication de dispositifs à nanofils. Au-delà des réalisations pionnières, nous avons aussi mené un travail de fond et de longue haleine pour mettre au jour les mécanismes de croissance des fils et des hétérostructures cœurs-coquilles.

Entre 2007 et 2011, nos efforts se sont concentrés sur la maîtrise de la croissance auto-organisée de fils GaN par MOVPE sans catalyseur. Nous avons principalement développé la méthode du flux de silane et avons mis en évidence le mécanisme de croissance par passivation des parois verticales liée à la formation spontanée d'une fine couche de  $\text{SiN}_x$ . Cette méthode s'est révélée particulièrement efficace, car la passivation  $\text{SiN}_x$  a l'avantage à la fois de stopper la croissance latérale et d'augmenter drastiquement la croissance verticale. Nous avons également œuvré au développement des croissances de nanofils GaN par ultra-faibles flux. Cette méthode permet de croître des fils ayant d'excellentes propriétés optiques où une émission du bord de bande de seulement 0,95 eV a pu être mesurée. Toutefois, l'approche avec silane est devenue populaire, car c'est la seule méthode qui permet de réaliser des fils à très grand facteur de forme pouvant atteindre des hauteurs de plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ .

Ensuite entre 2011 et 2018, le développement de structures LED en cœur-coquille a été mené avec succès en intégrant des puits InGaN/GaN avec 15% d'indium et une couche de p-GaN. Avec l'aide de collaborateurs (notamment le C2N), cette structure LED cœur-coquille a permis 3 réalisations pionnières de LED bleues par notre équipe :  $\mu\text{LED}$  sur fils uniques, LED à nanofils sur substrat de Si, LED flexibles à nanofils. Pour obtenir une croissance cœur-coquille de bonne qualité cristalline, nous avons montré qu'il est important de stopper le flux de silane pour arrêter la passivation des parois et de croître un espaceur GaN pour enterrer les parois des fils, où une couche de contamination SiGaN liée aux résidus de silane peut être présente. D'autres avancées ont également été réalisées par notre équipe. L'augmentation de l'indium à 24% dans les puits InGaN nous a permis d'obtenir une émission verte issue des plans-m verticaux sur des  $\mu\text{LED}$  à fils uniques et sur LED flexibles à nanofils. L'émission blanche a pu aussi être démontrée en intégrant des phosphores jaunes dans une LED flexible à nanofils qui a affiché un rendement externe de 9%. Une approche monolithique en intégrant des puits quantiques bleus et verts en cœur-coquille a également été réalisée. Ces efforts ont eu des retombées industrielles avec notamment la démonstration des LED à nanofils sur substrat de Si qui est à l'origine du démarrage de la start-up Aledia par le CEA/LETI.

A partir de 2015, un nouvel d'axe de recherche a démarré sur la croissance d'hétérostructures cœurs-coquilles pour l'émission UV. Les puits quantiques du type GaN/InAlN, GaN/AlGaIn et AlGaIn/AlGaIn ont pu être développés montrant des émissions

UV dans la gamme 330-280 nm. La réduction d'épaisseur des puits GaN dans le système GaN/AlGaN conduit à la formation de boîtes quantiques qui ne permettent pas d'accéder aux émissions UV-C (<280 nm). Pour le système GaN/AlGaN, nous avons montré que l'enrichissement en Al conduit irrémédiablement à la formation de fissures quand l'énergie élastique dépasse la valeur-seuil de 4 J/m<sup>2</sup>, ce qui est similaire aux observations faites dans la littérature pour des croissances planaires équivalentes. Des  $\mu$ LED UV à fils uniques intégrant une jonction AlGaN p-n en cœur-coquille ont été réalisées avec des puits GaN/AlGaN démontrant une émission de l'UV-A à 340 nm à l'UV-B à 310 nm en réduisant l'épaisseur des puits GaN à seulement 0,8 nm.

Aujourd'hui, il faut regarder plus loin et envisager l'avenir. Un de nos objectifs est d'atteindre l'émission UV-C en visant des bons rendements. Pour cela, nous cibons nos efforts sur la croissance MOVPE de monocouches GaN dans AlN en structure planaire et filaire. Le confinement extrême à la seule monocouche confère un comportement excitonique jusqu'à température ambiante permettant d'obtenir de hauts rendements. Les résultats de la littérature obtenus par MBE avec des émissions UV jusqu'à 220 nm permettent d'être optimiste. La principale difficulté sera le contrôle de la croissance à la monocouche près par MOVPE.

A plus long terme, nous pouvons garder l'idée de travailler avec des matériaux monoatomiques en couplant la croissance MOVPE des nitrures aux matériaux 2D, connus pour leurs propriétés optiques et électroniques remarquables et leurs faibles forces de liaison Van der Waals. Par exemple, ces matériaux 2D (graphène ou h-BN) pourraient servir avantageusement de support à la croissance pour s'affranchir du substrat. Ils pourraient aussi être couplés au GaN pour développer de nouveaux dispositifs optiques en tirant partie des propriétés respectives des semiconducteurs nitrures et des matériaux 2D. Ces idées sont d'ores et déjà à l'étude et seront à développer dans la prochaine décennie.



# Bibliographie

---

- (1) Sanchez-Garcia, M. A.; Calleja, E.; Monroy, E.; Sanchez, F. J.; Calle, F.; Munoz, E.; Beresford, R. The Effect of the III/V Ratio and Substrate Temperature on the Morphology and Properties of GaN- and AlN-Layers Grown by Molecular Beam Epitaxy on Si(1 1 1). *J. Cryst. Growth* **1998**, *183* (97), 23–30. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(97\)00386-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(97)00386-2).
- (2) Huang, Y.; Duan, X.; Cui, Y.; Lieber, C. M. Gallium Nitride Nanowire Nanodevices. *Nano Lett.* **2002**, *2* (2), 101–104. <https://doi.org/10.1021/nl015667d>.
- (3) Qian, F.; Li, Y.; Gradec, S.; Lieber, C. M. Gallium Nitride-Based Nanowire Radial Heterostructures for Nanophotonics. *Nano Lett.* **2004**, *4* (10), 1975–1979.
- (4) Li, Y.; Xiang, J.; Qian, F.; Gradecak, S.; Wu, Y.; Yan, H.; Blom, D. a; Lieber, C. M. Dopant-Free GaN/AlN/AlGaIn Radial Nanowire Heterostructures as High Electron Mobility Transistors. *Nano Lett.* **2006**, *6* (7), 1468–1473. <https://doi.org/10.1021/nl060849z>.
- (5) Gradečak, S.; Qian, F.; Li, Y.; Park, H.-G.; Lieber, C. M. GaN Nanowire Lasers with Low Lasing Thresholds. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87* (17), 173111. <https://doi.org/10.1063/1.2115087>.
- (6) Duan, B. X.; Lieber, C. M. General Synthesis of Compound Semiconductor Nanowires. *Adv. Mater.* **2000**, *12* (4), 298–302. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200002\)12:4<298::AID-ADMA298>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200002)12:4<298::AID-ADMA298>3.0.CO;2-Y).
- (7) Wagner, R. S.; Ellis, W. C. Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth. *Appl. Phys. Lett.* **1964**, *4* (5), 89–90. <https://doi.org/10.1063/1.1753975>.
- (8) Duan, X.; Lieber, C. M. Laser-Assisted Catalytic Growth of Single Crystal GaN Nanowires. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (1), 188–189. <https://doi.org/10.1021/ja993713u>.
- (9) Zhong, Z.; Qian, F.; Wang, D.; Lieber, C. M. Synthesis of P-Type Gallium Nitride Nanowires for Electronic and Photonic Nanodevices. **2003**, *2* (Cvd).
- (10) Qian, F.; Gradecak, S.; Li, Y.; Wen, C.-Y.; Lieber, C. M. Core/Multishell Nanowire Heterostructures as Multicolor, High-Efficiency Light-Emitting Diodes. *Nano Lett.* **2005**, *5* (11), 2287–2291. <https://doi.org/10.1021/nl051689e>.
- (11) Qian, F.; Li, Y.; Gradecak, S.; Park, H.-G.; Dong, Y.; Ding, Y.; Wang, Z. L.; Lieber, C. M. Multi-Quantum-Well Nanowire Heterostructures for Wavelength-Controlled Lasers. *Nat. Mater.* **2008**, *7* (9), 701–706. <https://doi.org/10.1038/nmat2253>.
- (12) Dong, Y.; Tian, B.; Kempa, T. J.; Lieber, C. M. Coaxial Group III-Nitride Nanowire Photovoltaics. *Nano Lett.* **2009**, *9* (5), 2183–2187. <https://doi.org/10.1021/nl900858v>.
- (13) Wang, G. T.; Talin, a A.; Werder, D. J.; Creighton, J. R.; Lai, E.; Anderson, R. J.; Arslan, I. Highly Aligned, Template-Free Growth and Characterization of Vertical GaN Nanowires on Sapphire by Metal–Organic Chemical Vapour Deposition. *Nanotechnology* **2006**, *17* (23), 5773–5780. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/23/011>.
- (14) Li, Q.; Wang, G. T. Improvement in Aligned GaN Nanowire Growth Using Submonolayer Ni Catalyst Films. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93* (4), 043119. <https://doi.org/10.1063/1.2965798>.
- (15) Maliakkal, C. B.; Rahman, A. A.; Hatui, N.; Chalke, B. A.; Bapat, R. D.; Bhattacharya, A. Comparison of GaN Nanowires Grown on C-, r- and m-Plane Sapphire Substrates. *J. Cryst. Growth* **2016**, *439*, 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.12.044>.
- (16) Chin, A. H.; Ahn, T. S.; Li, H.; Vaddiraju, S.; Bardeen, C. J.; Ning, C. Z.; Sunkara, M. K. Photoluminescence of GaN Nanowires of Different Crystallographic Orientations. *Nano Lett.* **2007**, *7* (3), 626–631. <https://doi.org/10.1021/nl062524o>.
- (17) Alloing, B.; Zúñiga-pérez, J. Materials Science in Semiconductor Processing Metalorganic Chemical Vapor Deposition of GaN Nanowires : From Catalyst-Assisted to Catalyst-Free Growth , and from Self-Assembled to

Selective-Area Growth. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2016**, *55*, 51–58.

- (18) Zhang, X.; Dapkus, P. D.; Rich, D. H. Lateral Epitaxy Overgrowth of GaN with NH<sub>3</sub> Flow Rate Modulation. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77* (10), 1496. <https://doi.org/10.1063/1.1308055>.
- (19) Qhalid Fareed, R. S.; Yang, J. W.; Zhang, J.; Adivarahan, V.; Chaturvedi, V.; Asif Khan, M. Vertically Faceted Lateral Overgrowth of GaN on SiC with Conducting Buffer Layers Using Pulsed Metalorganic Chemical Vapor Deposition. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77* (15), 2343. <https://doi.org/10.1063/1.1316063>.
- (20) Hersee, S. D.; Sun, X.; Wang, X. The Controlled Growth of GaN Nanowires. *Nano Lett.* **2006**, *6* (8), 1808–1811.
- (21) Chen, Y. S.; Shiao, W. Y.; Tang, T. Y.; Chang, W. M.; Liao, C. H.; Lin, C. H.; Shen, K. C.; Yang, C. C.; Hsu, M. C.; Yeh, J. H.; Hsu, T. C. Threading Dislocation Evolution in Patterned GaN Nanocolumn Growth and Coalescence Overgrowth. *J. Appl. Phys.* **2009**, *106* (2). <https://doi.org/10.1063/1.3176984>.
- (22) Bae, S. Y.; Lee, J. Y.; Min, J. H.; Lee, D. S. Morphology Evolution of Pulsed-Flux Ga-Polar GaN Nanorod Growth by Metal Organic Vapor Phase Epitaxy and Its Nucleation Dependence. *Appl. Phys. Express* **2013**, *6* (7). <https://doi.org/10.7567/APEX.6.075501>.
- (23) Lin, Y. T.; Yeh, T. W.; Nakajima, Y.; Dapkus, P. D. Catalyst-Free GaN Nanorods Synthesized by Selective Area Growth. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (21), 3162–3171. <https://doi.org/10.1002/adfm.201303671>.
- (24) Jung, B. O.; Bae, S. Y.; Kato, Y.; Imura, M.; Lee, D. S.; Honda, Y.; Amano, H. Morphology Development of GaN Nanowires Using a Pulsed-Mode MOCVD Growth Technique. *CrystEngComm* **2014**, *16* (11), 2273–2282. <https://doi.org/10.1039/c3ce42266f>.
- (25) Lin, Y.-T.; Yeh, T.-W.; Daniel Dapkus, P. Mechanism of Selective Area Growth of GaN Nanorods by Pulsed Mode Metalorganic Chemical Vapor Deposition. *Nanotechnology* **2012**, *23* (46), 465601. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/46/465601>.
- (26) Bertness, K. A.; Roshko, A.; Mansfield, L. M.; Harvey, T. E.; Sanford, N. A. Nucleation Conditions for Catalyst-Free GaN Nanowires. *J. Cryst. Growth* **2007**, *300* (1), 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.10.209>.
- (27) Bertness, K. A.; Roshko, A.; Mansfield, L. M.; Harvey, T. E.; Sanford, N. A. Mechanism for Spontaneous Growth of GaN Nanowires with Molecular Beam Epitaxy. *J. Cryst. Growth* **2008**, *310* (13), 3154–3158. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.03.033>.
- (28) Choi, S.; Kim, T.-H.; Everitt, H. O.; Brown, A.; Losurdo, M.; Bruno, G.; Moto, A. Kinetics of Gallium Adlayer Adsorption/Desorption on Polar and Nonpolar GaN Surfaces. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2007**, *25* (3), 969. <https://doi.org/10.1116/1.2720856>.
- (29) Zhang, X.; Yang, S.; Tu, C. G.; Kiang, Y. W.; Yang, C. C. Growth Model of a GaN Nanorod with the Pulsed-Growth Technique of Metalorganic Chemical Vapor Deposition. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18* (7), 3767–3773. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01605>.
- (30) Li, S. F.; Fuendling, S.; Wang, X.; Merzsch, S.; Wei, J. D.; Wehmann, H.; Waag, A. Polarity and Its Influence on Growth Mechanism during MOVPE Growth of GaN Sub-Micrometer Rods. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 1573–1577.
- (31) Bae, S. Y.; Jung, B. O.; Lekhal, K.; Kim, S. Y.; Lee, J. Y.; Lee, D. S.; Deki, M.; Honda, Y.; Amano, H. Highly Elongated Vertical GaN Nanorod Arrays on Si Substrates with an AlN Seed Layer by Pulsed-Mode Metal-Organic Vapor Deposition. *CrystEngComm* **2016**, *18* (9), 1505–1514. <https://doi.org/10.1039/c5ce02056e>.
- (32) Seifert, W.; Asoli, D. Nitride Nanowires and Method of Producing Such. WO200885129A1, 2007.
- (33) Barrigón, E.; Heurlin, M.; Bi, Z.; Monemar, B.; Samuelson, L. Synthesis and Applications of III-V Nanowires. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (15), 9170–9220. [https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.9B00075/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR-2019-00075A\\_0025.GIF](https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.9B00075/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR-2019-00075A_0025.GIF).
- (34) Liu, F.; Collazo, R.; Mita, S.; Sitar, Z.; Duscher, G.; Pennycook, S. J. The Mechanism for Polarity Inversion of GaN via a Thin AlN Layer: Direct Experimental Evidence. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91* (20), 2–4. <https://doi.org/10.1063/1.2815748>.
- (35) Chen, X. J.; Gayral, B.; Bougerol, C.; Durand, C.; Eymery, J. Catalyst-Free Growth of High-Optical Quality GaN Nanowires by Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 251910. <https://doi.org/10.1063/1.3671365>.

- (36) Chen, X. J.; Perillat-Merceroz, G.; Sam-Giao, D.; Durand, C.; Eymery, J. Homoepitaxial Growth of Catalyst-Free GaN Wires on N-Polar Substrates. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 151909. <https://doi.org/10.1063/1.3497078>.
- (37) Calleja, E.; Sánchez-García, M. A.; Sánchez, F. J.; Calle, F.; Naranjo, F. B.; Muñoz, E.; Jahn, U.; Ploog, K. Luminescence Properties and Defects in GaN Nanocolumns Grown by Molecular Beam Epitaxy. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2000**, *62* (24), 16826–16834. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.16826>.
- (38) Brandt, O.; Pfüller, C.; Chèze, C.; Geelhaar, L.; Riechert, H. Sub-MeV Linewidth of Excitonic Luminescence in Single GaN Nanowires: Direct Evidence for Surface Excitons. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2010**, *81* (4), 1–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.045302>.
- (39) Choi, K.; Arita, M.; Arakawa, Y.; Gan, B. Selective-Area Growth of Thin GaN Nanowires by MOCVD. *J. Cryst. Growth* **2012**, *357*, 58–61. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.07.025>.
- (40) Coulon, P. M.; Alloing, B.; Brändli, V.; Lefebvre, D.; Chenot, S.; Zuniga-Pérez, J. Selective Area Growth of Ga-Polar GaN Nanowire Arrays by Continuous-Flow MOVPE: A Systematic Study on the Effect of Growth Conditions on the Array Properties. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **2015**, *252* (5), 1096–1103. <https://doi.org/10.1002/pssb.201451589>.
- (41) Coulon, P.; Alloing, B.; Brändli, V.; Vennéguès, P.; Leroux, M.; Zúñiga-Pérez, J. Dislocation Filtering and Polarity in the Selective Area Growth of GaN Nanowires by Continuous-Flow Metal Organic Vapor Phase Epitaxy. *Appl. Phys. Express* **2016**, *9* (1), 015502. <https://doi.org/10.7567/APEX.9.015502>.
- (42) Beaumont, B.; Vennéguès, P.; Gibart, P. Epitaxial Lateral Overgrowth of GaN. *Phys. Status Solidi* **2001**, *227* (1), 1–43. <https://doi.org/10.1002/3527607641.ch2>.
- (43) Feenstra, R. M.; Dong, Y.; Lee, C. D.; Northrup, J. E. Recent Developments in Surface Studies of GaN and AlN. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **2005**, *23* (3), 1174. <https://doi.org/10.1116/1.1881612>.
- (44) Akiyama, T.; Ammi, D.; Nakamura, K.; Ito, T. Surface Reconstruction and Magnesium Incorporation on Semipolar GaN (1 1 0) Surfaces. *Phys. Rev. B* **2010**, *81* (24), 245317. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.81.245317>.
- (45) Bergbauer, W.; Strassburg, M.; Kölper, C.; Linder, N.; Roder, C.; Lähnemann, J.; Trampert, A.; Fündling, S.; Li, S. F.; Wehmann, H.-H.; Waag, A. Continuous-Flux MOVPE Growth of Position-Controlled N-Face GaN Nanorods and Embedded InGaN Quantum Wells. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 305201. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/30/305201>.
- (46) Li, S.; Wang, X.; Mohajerani, M. S.; Fündling, S.; Erenburg, M.; Wei, J.; Wehmann, H. H.; Waag, A.; Mandl, M.; Bergbauer, W.; Strassburg, M. Dependence of N-Polar GaN Rod Morphology on Growth Parameters during Selective Area Growth by MOVPE. *J. Cryst. Growth* **2013**, *364*, 149–154. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.11.027>.
- (47) Wang, X.; Li, S.; Wei, J.; Erenburg, M.; Wehmann, H.; Waag, A.; Bergbauer, W.; Strassburg, M.; Jahn, U.; Riechert, H. Polarity Control in 3D GaN Structures Grown by Selective Area MOVPE. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 2552.
- (48) Wang, X.; Jahn, U.; Mandl, M.; Schimpke, T.; Hartmann, J.; Ledig, J.; Strassburg, M.; Wehmann, H. H.; Waag, A. Growth and Characterization of Mixed Polar GaN Columns and Core-Shell LEDs. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **2015**, *212* (4), 727–731. <https://doi.org/10.1002/pssa.201400362>.
- (49) Wang, X.; Hartmann, J.; Mandl, M.; Sadat Mohajerani, M.; Wehmann, H.-H.; Strassburg, M.; Waag, A. Growth Kinetics and Mass Transport Mechanisms of GaN Columns by Selective Area Metal Organic Vapor Phase Epitaxy. *J. Appl. Phys.* **2014**, *115* (16), 163104–163108. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1063/1.4871782>.
- (50) Haffouz, S.; Beaumont, B.; Gibart, P. Effect of Magnesium and Silicon on the Lateral Overgrowth of GaN Patterned Substrates by Metal Organic Vapor Phase Epitaxy. *J. Nitride Semicond. Res.* **1998**, *3*, 8. <https://doi.org/10.1557/S1092578300000806>.
- (51) Koester, R.; Hwang, J. S.; Durand, C.; Dang, D. L. S.; Eymery, J. Self-Assembled Growth of Catalyst-Free GaN Wires by Metal - Organic Vapour Phase Epitaxy. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 015602. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/1/015602>.
- (52) Wang, X.; Li, S.; Fündling, S.; Wehmann, H. H.; Strassburg, M.; Lugauer, H. J.; Steegmüller, U.; Waag, A. Mechanism of Nucleation and Growth of Catalyst-Free Self-Organized GaN Columns by MOVPE. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2013**, *46* (20). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/20/205101>.

- (53) Coulon, P. M.; Mexis, M.; Teisseire, M.; Jublot, M.; Vennéguès, P.; Leroux, M.; Zuniga-Perez, J. Dual-Polarity GaN Micropillars Grown by Metalorganic Vapour Phase Epitaxy: Cross-Correlation between Structural and Optical Properties. *J. Appl. Phys.* **2014**, *115* (15). <https://doi.org/10.1063/1.4870950>.
- (54) Tessarek, C.; Heilmann, M.; Butzen, E.; Haab, A.; Hardtdegen, H.; Dieker, C.; Spiecker, E.; Christiansen, S. The Role of Si during the Growth of GaN Micro- and Nanorods. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 1486–1492. <https://doi.org/10.1021/cg500054w>.
- (55) Tessarek, C.; Fladischer, S.; Dieker, C.; Heilmann, M.; Spiecker, E.; Christiansen, S. Understanding GaN/InGaN Core-Shell Growth towards High Quality Factor Whispering Gallery Modes from Non-Polar InGaN Quantum Wells Deposited on GaN Microrods. *Nanotechnology* **2017**, *28* (48), 1–7. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa9050>.
- (56) Ren, C. X.; Tang, F.; Oliver, R. A.; Zhu, T. Nanoscopic Insights into the Effect of Silicon on Core-Shell InGaN/GaN Nanorods: Luminescence, Composition, and Structure. *J. Appl. Phys.* **2018**, *123* (4). <https://doi.org/10.1063/1.5008363>.
- (57) Haffouz, S.; Lahrèche, H.; Vennéguès, P.; de Mierry, P.; Beaumont, B.; Omnès, F.; Gibart, P. The Effect of the Si/N Treatment of a Nitridated Sapphire Surface on the Growth Mode of GaN in Low-Pressure Metalorganic Vapor Phase Epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73* (9).
- (58) Kappers, M. J.; Datta, R.; Oliver, R. a.; Rayment, F. D. G.; Vickers, M. E.; Humphreys, C. J. Threading Dislocation Reduction in (0001) GaN Thin Films Using SiNx Interlayers. *J. Cryst. Growth* **2007**, *300* (1), 70–74. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.10.205>.
- (59) Chen, X. Croissance de Nanostructures de Composés III-Nitrures En Épitaxie En Phase Vapeur d'organo-Métalliques: De La Croissance Auto-Assemblée à La Croissance Sélective, Univ. Joseph Fourier, Grenoble, France, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.aop.2011.10.008>.
- (60) Eymery, J.; Salomon, D.; Chen, X.; Durand, C. Method of Selective Growth without Catalyst on a Semiconducting Structure. US 2014/0080290 A1, 2012. <https://doi.org/US 2010/0311130 A1>.
- (61) Tessarek, C.; Heilmann, M.; Butzen, E.; Haab, A.; Hardtdegen, H.; Dieker, C.; Spiecker, E.; Christiansen, S. The Role of Si during the Growth of GaN Micro- and Nanorods. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14* (3), 1486–1492. <https://doi.org/10.1021/cg500054w>.
- (62) Tessarek, C.; Bashouti, M.; Heilmann, M.; Dieker, C.; Knoke, I.; Spiecker, E.; Christiansen, S. Controlling Morphology and Optical Properties of Self-Catalyzed, Mask-Free GaN Rods and Nanorods by Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy. *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, 144304. <https://doi.org/10.1063/1.4824290>.
- (63) Hartmann, J.; Wang, X.; Schuhmann, H.; Dziony, W.; Caccamo, L.; Ledig, J.; Mohajerani, M. S.; Schimpke, T.; Bähr, M.; Lilienkamp, G.; Daum, W.; Seibt, M.; Straßburg, M.; Wehmann, H.-H.; Waag, A. Growth Mechanisms of GaN Microrods for 3D Core-Shell LEDs: The Influence of Silane Flow. *Phys. Status Solidi* **2015**, *7*, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/pssa.201532316>.
- (64) Tessarek, C.; Fladischer, S.; Dieker, C.; Sarau, G.; Hoffmann, B.; Bashouti, M.; Göbelt, M.; Heilmann, M.; Latzel, M.; Butzen, E.; Figge, S.; Gust, A.; Höflich, K.; Feichtner, T.; Büchele, M.; Schwarzburg, K.; Spiecker, E.; Christiansen, S. Self-Catalyzed Growth of Vertically Aligned InN Nanorods by Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy. *Nano Lett.* **2016**, *acs.nanolett.5b03889*. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03889>.
- (65) Ruth, V.; Hirth, J. P. Kinetics of Diffusion-Controlled Whisker Growth. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41* (10), 3139–3149. <https://doi.org/10.1063/1.1725687>.
- (66) Eymery, J.; Chen, X.; Durand, C.; Kolb, M.; Richter, G. Self-Organized and Self-Catalyst Growth of Semiconductor and Metal Wires by Vapour Phase Epitaxy: GaN Rods versus Cu Whiskers. *Comptes Rendus Phys.* **2013**, *14* (2–3), 221–227. <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2012.10.009>.
- (67) Tessarek, C.; Schechtel, F.; Heilmann, M.; Sarau, G.; Gust, A.; Klein, T.; Figge, S.; Christiansen, S. Axial p-n Junctions in GaN Microrods. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **2018**, *256*, 1800452. <https://doi.org/10.1002/pssb.201800452>.
- (68) Chen, X. J.; Hwang, J. S.; Perillat-merceroz, G.; Landis, S.; Martin, B.; Si, D. Le; Eymery, J.; Durand, C. Wafer-Scale Selective Area Growth of GaN Hexagonal Prismatic Nanostructures on c-Sapphire Substrate. *J. Cryst. Growth* **2011**, *322* (1), 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.03.007>.
- (69) Li, S.; Fündling, S.; Wang, X.; Erenburg, M.; Al-Suleiman, M. A. M.; Wei, J.; Bergbauer, W.; Strassburg, M.; Wehmann, H. H.; Waag, A. Selective Area Growth of GaN Rod Structures by MOVPE: Dependence on Growth



- Conditions. *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* **2011**, *8* (7–8), 2318–2320. <https://doi.org/10.1002/pssc.201001003>.
- (70) Bergbauer, W.; Strassburg, M.; Klper, C.; Linder, N.; Roder, C.; Lhnemann, J.; Trampert, A.; Fndling, S.; Li, S. F.; Wehmann, H. H.; Waag, A. A. N-Face GaN Nanorods: Continuous-Flux MOVPE Growth and Morphological Properties. *J. Cryst. Growth* **2011**, *315* (1), 164–167. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.07.067>.
- (71) Ishikawa, H.; Yamamoto, K.; Egawa, T.; Soga, T.; Jimbo, T.; Umeno, M. Thermal Stability of GaN on (1 1 1) Si Substrate. *J. Cryst. Growth* **1998**, *189–190*, 178–182. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00223-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00223-1).
- (72) Dadgar, A.; Poschenrieder, M.; Bläsing, J.; Contreras, O.; Bertram, F.; Riemann, T.; Reiher, A.; Kunze, M.; Daumiller, I.; Krtschil, A.; Diez, A.; Kaluza, A.; Modlich, A.; Kamp, M.; Christen, J.; Ponce, F. a.; Kohn, E.; Krost, A. MOVPE Growth of GaN on Si (111) Substrates. *J. Cryst. Growth* **2003**, *248*, 556–562.
- (73) Zhu, D.; Wallis, D. J.; Humphreys, C. J. Prospects of III-Nitride Optoelectronics Grown on Si. *Reports Prog. Phys.* **2013**, *76*, 106501. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/76/10/106501>.
- (74) Li, G.; Wang, W.; Yang, W.; Lin, Y.; Wang, H.; Lin, Z.; Zhou, S. GaN-Based Light-Emitting Diodes on Various Substrates: A Critical Review. *Reports Prog. Phys.* **2016**, *79*, 056501. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/79/5/056501>.
- (75) Salomon, D.; Dussaigne, A.; Lafossas, M.; Durand, C.; Bougerol, C.; Ferret, P.; Eymery, J. Metal Organic Vapour-Phase Epitaxy Growth of GaN Wires on Si (111) for Light-Emitting Diode Applications. *Nanoscale Res. Lett.* **2013**, *8* (1), 61. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-61>.
- (76) Bavencove, A.; Salomon, D.; Lafossas, M.; Martin, B.; Dussaigne, A.; Levy, F.; Andre, B.; Ferret, P.; Durand, C.; Eymery, J.; Dang, L. S.; Gilet, P. Light Emitting Diodes Based on GaN Core / Shell Wires Grown by MOVPE on n-Type Si Substrate. *Electron. Lett.* **2011**, *47* (13). <https://doi.org/10.1049/el.2011.1242>.
- (77) Radtke, G.; Couillard, M.; Botton, G. A.; Zhu, D.; Humphreys, C. J. Structure and Chemistry of the Si(111)/AlN Interface. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100* (1), 011910. <https://doi.org/10.1063/1.3674984>.
- (78) Feneberg, M.; Osterburg, S.; Lange, K.; Lidig, C.; Garke, B.; Goldhahn, R.; Richter, E.; Netzel, C.; Neumann, M. D.; Esser, N.; Fritze, S.; Witte, H.; Bläsing, J.; Dadgar, A.; Krost, A. Band Gap Renormalization and Burstein-Moss Effect in Silicon- and Germanium-Doped Wurtzite GaN up to 10 20 Cm – 3. *Phys. Rev. B* **2014**, *90* (7), 075203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.075203>.
- (79) Bouzidi, M.; Benzarti, Z.; Halidou, I.; Soltani, S.; Chine, Z.; EL Jani, B. Photorefectance Investigation of Band Gap Renormalization and the Burstein–Moss Effect in Si Doped GaN Grown by MOVPE. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2016**, *42*, 273–276. <https://doi.org/10.1016/j.MSSP.2015.07.064>.
- (80) Leroux, M.; Beaumont, B.; Grandjean, N.; Lorenzini, P.; Haffouz, S.; Vennéguès, P.; Massies, J.; Gibart, P. Luminescence and Reflectivity Studies of Undoped, n- and p-Doped GaN on (0001) Sapphire. *Mater. Sci. Eng. B* **1997**, *50* (1–3), 97–104. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(97\)00143-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(97)00143-8).
- (81) Tchoufian, P.; Donatini, F.; Levy, F.; Amstatt, B.; Dussaigne, a.; Ferret, P.; Bustarret, E.; Pernot, J. Thermoelectric and Micro-Raman Measurements of Carrier Density and Mobility in Heavily Si-Doped GaN Wires. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103* (20), 202101. <https://doi.org/10.1063/1.4829857>.
- (82) Tchoufian, P.; Donatini, F.; Levy, F.; Amstatt, B.; Ferret, P.; Pernot, J. High Conductivity in Si-Doped GaN Wires. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102* (12), 122116. <https://doi.org/10.1063/1.4799167>.
- (83) Prystawko, P.; Leszczynski, M.; Beaumont, B.; Gibart, P.; Frayssinet, E.; Knap, W.; Wisniewski, P.; Bockowski, M.; Suski, T.; Porowski, S. Doping of Homoepitaxial GaN Layers. *Phys. status solidi* **1998**, *210* (2), 437–443. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3951\(199812\)210:2<437::AID-PSSB437>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3951(199812)210:2<437::AID-PSSB437>3.0.CO;2-L).
- (84) Keller, S.; Li, H.; Laurent, M.; Hu, Y.; Pfaff, N.; Lu, J.; Brown, D. F.; Fichtenbaum, N. A.; Speck, J. S.; Denbaars, S. P.; Mishra, U. K. Recent Progress in Metal-Organic Chemical Vapor Deposition of (0001) N-Polar Group-III Nitrides. *Semicond. Sci. Technol.* **2014**, *29*, 113001. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/29/11/113001>.
- (85) Tessarek, C.; Röder, R.; Michalsky, T.; Geburt, S.; Franke, H.; Schmidt-Grund, R.; Heilmann, M.; Hoffmann, B.; Ronning, C.; Grundmann, M.; Christiansen, S. Improving the Optical Properties of Self-Catalyzed GaN Microrods toward Whispering Gallery Mode Lasing. *ACS Photonics* **2014**, *1* (10), 990–997. <https://doi.org/10.1021/ph500220v>.
- (86) Tessarek, C.; Goldhahn, R.; Sarau, G.; Heilmann, M.; Christiansen, S. Carrier-Induced Refractive Index Change Observed by a Whispering Gallery Mode Shift in GaN Microrods. *New J. Phys.* **2015**, *17* (8).

<https://doi.org/10.1088/1367-2630/17/8/083047>.

- (87) Coulon, P. M.; Mexis, M.; Teisseire, M.; Jublot, M.; Vennéguès, P.; Leroux, M.; Zuniga-Perez, J. Dual-Polarity GaN Micropillars Grown by Metalorganic Vapour Phase Epitaxy: Cross-Correlation between Structural and Optical Properties. *J. Appl. Phys.* **2014**, *115* (15), 153504. <https://doi.org/10.1063/1.4870950>.
- (88) Tchoulfian, P.; Donatini, F.; Levy, F.; Dussaigne, A.; Ferret, P.; Pernot, J. Direct Imaging of P-n Junction in Core-Shell GaN Wires. *Nano Lett.* **2014**, *14* (6), 3491–3498. <https://doi.org/10.1021/nl5010493>.
- (89) Coulon, P.-M.; Hugues, M.; Alloing, B.; Beraudo, E.; Leroux, M.; Zuniga-Perez, J. GaN Microwires as Optical Microcavities: Whispering Gallery Modes Vs Fabry-Perot Modes. *Opt. Express* **2012**, *20* (17), 18707. <https://doi.org/10.1364/oe.20.018707>.
- (90) Tessarek, C.; Dieker, C.; Spiecker, E.; Christiansen, S. Growth of GaN Nanorods and Wires and Spectral Tuning of Whispering Gallery Modes in Tapered GaN Wires. *Jap. J. Appl. Phys.* **2013**, *52*, 08JE09.
- (91) Tessarek, C.; Sarau, G.; Kiometzis, M.; Christiansen, S. High Quality Factor Whispering Gallery Modes from Self-Assembled Hexagonal GaN Rods Grown by Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy. *Opt Express* **2013**, *21* (3), 2733–2740.
- (92) Tessarek, C.; Heilmann, M.; Christiansen, S. Whispering Gallery Modes in GaN Microdisks, Microrods and Nanorods Grown by MOVPE. *Phys. Stat. Sol.* **2014**, *11* (3–4), 794–797. <https://doi.org/10.1002/pssc.201>.
- (93) Trichet, a; Médard, F.; Zúñiga-Pérez, J.; Alloing, B.; Richard, M. From Strong to Weak Coupling Regime in a Single GaN Microwire up to Room Temperature. *New J. Phys.* **2012**, *14* (7), 073004. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/14/7/073004>.
- (94) Baek, H.; Hyun, J. K.; Chung, K.; Oh, H.; Yi, G.-C. Selective Excitation of Fabry-Perot or Whispering-Gallery Mode-Type Lasing in GaN Microrods. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105* (20), 201108. <https://doi.org/10.1063/1.4902373>.
- (95) Gong, S.-H.; Ko, S.-M.; Jang, M.-H.; Cho, Y.-H. Giant Rabi Splitting of Whispering Gallery Polaritons in GaN/InGaN Core-Shell Wire. *Nano Lett.* **2015**, *15* (7), 4517–4524. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01023>.
- (96) Zhuang, D.; Edgar, J. H. Wet Etching of GaN, AlN, and SiC: A Review. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2005**, *48* (1), 1–46. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2004.11.002>.
- (97) Alloing, B.; Vézian, S.; Tottreau, O.; Vennéguès, P.; Beraudo, E.; Zuniga-Pérez, J. On the Polarity of GaN Micro- and Nanowires Epitaxially Grown on Sapphire (0001) and Si(111) Substrates by Metal Organic Vapor Phase Epitaxy and Ammonia-Molecular Beam Epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98* (1). <https://doi.org/10.1063/1.3525170>.
- (98) Labat, S.; Richard, M.-I.; Dupraz, M.; Gailhanou, M.; Beutier, G.; Verdier, M.; Mastropietro, F.; Cornelius, T. W.; Schüllli, T. U.; Eymery, J.; Thomas, O. Inversion Domain Boundaries in GaN Wires Revealed by Coherent Bragg. *ACS Nano* **2015**, *9*, 9210–9216.
- (99) Zhao, B.; Lockrey, M. N.; Caroff, P.; Wang, N.; Li, L.; Wong-Leung, J.; Tan, H. H.; Jagadish, C. The Effect of Nitridation on the Polarity and Optical Properties of GaN Self-Assembled Nanorods. *Nanoscale* **2018**, *10* (23), 11205–11210. <https://doi.org/10.1039/c8nr00737c>.
- (100) Song, J.; Han, J. Nitrogen-Polar (0001) GaN Grown on c-Plane Sapphire with a High-Temperature AlN Buffer. *Materials (Basel)*. **2017**, *10* (3), 1–7. <https://doi.org/10.3390/ma10030252>.
- (101) Zúñiga-pérez, J.; Consonni, V.; Lymperakis, L.; Kong, X.; Trampert, A.; Fernández-Garrido, S.; Brandt, O.; Renevier, H.; Keller, S.; Hestroffer, K.; Wagner, M. R.; Sebastián Reparaz, J.; Akyol, F.; Rajan, S.; Rennesson, S.; Palacios, T.; Feuillet, G. Polarity in GaN and ZnO : Theory , Measurement , Growth , and Devices. *Appl. Phys. Rev.* **2016**, *3*, 041303. <https://doi.org/10.1063/1.4963919>.
- (102) Polenta, L.; Castaldini, A.; Cavallini, A. Defect Characterization in GaN: Possible Influence of Dislocations in the Yellow-Band Features. *J. Appl. Phys.* **2007**, *102* (6), 063702. <https://doi.org/10.1063/1.2778736>.
- (103) Shuti, L.; Chunlan, M.; Li, W.; Chuanbing, X.; Xuexin, P.; Fengyi, J.; Zhenbo, D.; Dawei, G. The Influence of Si-Doping on the Growth Rate and Yellow Luminescence of GaN Grown by MOCVD. *J. Lumin.* **2001**, *93* (4), 321–326.
- (104) Salomon, D.; Messanvi, A.; Eymery, J.; Martínez-Criado, G. Silane-Induced N-Polarity in Wires Probed by a

Synchrotron Nanobeam. *Nano Lett.* **2017**, *17* (2), 946–952. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b04291>.

- (105) Guan, N.; Dai, X.; Julien, F. H.; Eymery, J.; Durant, C.; Tchernycheva, M. Nitride Nanowires for Light Emitting Diodes. In *Light-Emitting Diodes*; Zhang, G. Q., Li, J., Eds.; Springer, Cham, 2019; pp 425–484. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-99211-2\\_12](https://doi.org/10.1007/978-3-319-99211-2_12).
- (106) Wang, X.; Li, S.; Mohajerani, M. S.; Ledig, J.; Wehmann, H.; Mandl, M.; Strassburg, M.; Steegmüller, U.; Jahn, U.; Lähnemann, J.; Riechert, H.; Griffiths, I.; Cherns, D.; Waag, A. Continuous-Flow MOVPE of Ga-Polar GaN Submicron Column Arrays and Core-Shell LEDs. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 3475–3480.
- (107) Coulon, P. M.; Alloing, B.; Brändli, V.; Lefebvre, D.; Chenot, S.; Zúñiga-Pérez, J. Selective Area Growth of Ga-Polar GaN Nanowire Arrays by Continuous-Flow MOVPE: A Systematic Study on the Effect of Growth Conditions on the Array Properties. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **2015**, *252* (5), 1096–1103. <https://doi.org/10.1002/pssb.201451589>.
- (108) Mohajerani, M. S.; Khachadorian, S.; Schimpke, T.; Nenstiel, C.; Hartmann, J.; Ledig, J.; Avramescu, A.; Strassburg, M.; Hoffmann, A.; Waag, A. Evaluation of Local Free Carrier Concentrations in Individual Heavily-Doped GaN:Si Micro-Rods by Micro-Raman Spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *108*, 091112. <https://doi.org/10.1063/1.4943079>.
- (109) Schimpke, T.; Mandl, M.; Stoll, I.; Pohl-Klein, B.; Bichler, D.; Zwaschka, F.; Strube-Knyrim, J.; Huckenbeck, B.; Max, B.; Müller, M.; Veit, P.; Bertram, F.; Christen, J.; Hartmann, J.; Waag, A.; Lugauer, H.-J.; Strassburg, M. Phosphor-Converted White Light from Blue-Emitting InGaN Microrod LEDs. *Phys. status solidi* **2016**, *213* (6), 1577–1584. <https://doi.org/10.1002/pssa.201532904>.
- (110) Coulon, P.; Alloing, B.; Brändli, V.; Vennéguès, P.; Leroux, M.; Zúñiga-pérez, J. Dislocation Filtering and Polarity in the Selective Area Growth of GaN Nanowires by Continuous-Flow Metal Organic Vapor Phase Epitaxy. *Appl. Phys. Express* **2016**, *9*, 015502.
- (111) Kishino, K.; Ishizawa, S. Selective-Area Growth of GaN Nanocolumns on Si (111) Substrates for Application to Nanocolumn Emitters with Systematic Analysis of Dislocation Filtering Effect of Nanocolumns. *Nanotechnology* **2015**, *26*, 225602. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/22/225602>.
- (112) Vennéguès, P.; Beaumont, B.; Bousquet, V.; Vaille, M.; Gibart, P. Reduction Mechanisms for Defect Densities in GaN Using One- or Two-Step Epitaxial Lateral Overgrowth Methods. *J. Appl. Phys.* **2000**, *87* (9), 4175. <https://doi.org/10.1063/1.373048>.
- (113) Li, S.; Waag, A. GaN Based Nanorods for Solid State Lighting. *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 071101. <https://doi.org/10.1063/1.3694674>.
- (114) Kikuchi, A.; Kawai, M.; Tada, M.; Kishino, K. InGaN/GaN Multiple Quantum Disk Nanocolumn Light-Emitting Diodes Grown on (111) Si Substrate. *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* **2004**, *43* (12 A), L1524. <https://doi.org/10.1143/JJAP.43.L1524>.
- (115) Bavencove, A. L.; Tourbot, G.; Pougeoise, E.; Garcia, J.; Gilet, P.; Levy, F.; André, B.; Feuillet, G.; Gayral, B.; Daudin, B.; Dang, L. S. GaN-Based Nanowires: From Nanometric-Scale Characterization to Light Emitting Diodes. *Phys. Status Solidi* **2010**, *207* (6), 1425–1427. <https://doi.org/10.1002/pssa.200983603>.
- (116) Koester, R.; Hwang, J.-S.; Salomon, D.; Chen, X.; Bougerol, C.; Barnes, J.-P.; Dang, D. L. S.; Rigutti, L.; De Luna Bugallo, A.; Jacopin, G.; Tchernycheva, M.; Durand, C.; Eymery, J. M-Plane Core-Shell InGaN/GaN Multiple-Quantum-Wells on GaN Wires for Electroluminescent Devices. *Nano Lett.* **2011**, *11* (11), 4839–4845. <https://doi.org/10.1021/nl202686n>.
- (117) Meier, J.; Bacher, G. Progress and Challenges of InGaN/GaN-Based Core–Shell Microrod LEDs. *Mater. 2022, Vol. 15, Page 1626* **2022**, *15* (5), 1626. <https://doi.org/10.3390/MA15051626>.
- (118) Waag, A.; Wang, X.; Fündling, S.; Ledig, J.; Erenburg, M.; Neumann, R.; Al Suleiman, M.; Merzsch, S.; Wei, J.; Li, S.; Wehmann, H. H.; Bergbauer, W.; Straßburg, M.; Trampert, A.; Jahn, U.; Riechert, H. The Nanorod Approach: GaN NanoLEDs for Solid State Lighting. *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* **2011**, *8* (7–8), 2296–2301. <https://doi.org/10.1002/pssc.201000989>.
- (119) Hong, Y. J.; Lee, C.-H.; Yoon, A.; Kim, M.; Seong, H.-K.; Chung, H. J.; Sone, C.; Park, Y. J.; Yi, G.-C. Visible-Color-Tunable Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (29), 3284–3288. <https://doi.org/10.1002/adma.201100806>.
- (120) Yeh, T.-W.; Lin, Y.-T.; Stewart, L. S.; Dapkus, P. D.; Sarkissian, R.; O'Brien, J. D.; Ahn, B.; Nutt, S. R. InGaN/GaN Multiple Quantum Wells Grown on Nonpolar Facets of Vertical GaN Nanorod Arrays. *Nano Lett.* **2012**, *12* (6),

3257–3262. <https://doi.org/10.1021/nl301307a>.

- (121) Robin, Y.; Bae, S. Y.; Shubina, T. V.; Pristovsek, M.; Evropeitsev, E. A.; Kirilenko, D. A.; Yu Davydov, V.; Smirnov, A. N.; Toropov, A. A.; Jmerik, V. N.; Kushimoto, M.; Nitta, S.; Ivanov, S. V.; Amano, H. Insight into the Performance of Multi-Color InGaN/GaN Nanorod Light Emitting Diodes. *Sci. Rep.* **2018**, *8* (January), 7311. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25473-x>.
- (122) Conroy, M. A.; Li, H.; Kusch, G.; Zhao, C.; Ooi, B. S.; Paul, E.; Martin, R.; Holmes, J. D.; Parbrook, P. Site Controlled Red-Yellow-Green Light Emitting InGaN Quantum Discs on Nano-Tipped GaN Rods. *Nanoscale* **2016**, *8*, 11019–11026. <https://doi.org/10.1039/C6NR00116E>.
- (123) Ra, Y. H.; Wang, R.; Woo, S. Y.; Djavid, M.; Sadaf, S. M.; Lee, J.; Botton, G. A.; Mi, Z. Full-Color Single Nanowire Pixels for Projection Displays. *Nano Lett.* **2016**, *16* (7), 4608–4615. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01929>.
- (124) Keller, S.; Keller, B. P.; Kapolnek, D.; Abare, A. C.; Masui, H.; Coldren, L. A.; Mishra, U. K.; Baars, S. P. Den. Growth and Characterization of Bulk InGaN Films and Quantum Wells. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68* (22), 3147. <https://doi.org/10.1063/1.115806>.
- (125) Iida, D.; Ohkawa, K. Recent Progress in Red Light-Emitting Diodes by III-Nitride Materials. *Semicond. Sci. Technol.* **2021**, *37* (1), 013001. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/AC3962>.
- (126) Riley, J. R.; Padalkar, S.; Li, Q.; Lu, P.; Koleske, D. D.; Wierer, J. J.; Wang, G. T.; Lauhon, L. J. Three-Dimensional Mapping of Quantum Wells in a GaN / InGaN Core-Shell Nanowire Light-Emitting Diode Array. *Nano Lett.* **2013**, *13* (9), 4317.
- (127) Ra, Y.; Navamathavan, R.; Kang, S.; Lee, C. Different Characteristics of InGaN/GaN Multiple Quantum Well Heterostructures Grown on m- and r-Planes of a Single n-GaN Nanowire Using Metalorganic Chemical Vapor Deposition. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 2692–2701. <https://doi.org/10.1039/c3tc32212b>.
- (128) Chang, J.; Chang, S.; Li, Y.; Cheng, Y.; Sou, K. Fabrication and Luminescent Properties of Core-Shell InGaN / GaN Multiple Quantum Wells on GaN Nanopillars Fabrication and Luminescent Properties of Core-Shell InGaN / GaN Multiple Quantum Wells on GaN Nanopillars. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 261103. <https://doi.org/10.1063/1.4731629>.
- (129) Tu, C.-G.; Su, C.-Y.; Liao, C.-H.; Hsieh, C.; Yao, Y.-F.; Chen, H.-T.; Lin, C.-H.; Chen, H.-S.; Kiang, Y.-W.; Yang, C. C. Regularly-Patterned Nanorod Light-Emitting Diode Arrays Grown with Metalorganic Vapor-Phase Epitaxy. *Superlattices Microstruct.* **2015**, *83*, 329–341. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.03.050>.
- (130) Jung, B. O.; Bae, S.-Y.; Kim, S. Y.; Lee, S.; Lee, J. Y.; Lee, D.-S.; Kato, Y.; Honda, Y.; Amano, H. Highly Ordered Catalyst-Free InGaN / GaN Core – Shell Architecture Arrays with Expanded Active Area Region. *Nano Energy* **2015**, *11*, 294–303. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.11.003>.
- (131) Tchernycheva, M.; Lavenus, P.; Zhang, H.; Babichev, a. V.; Jacopin, G.; Shahmohammadi, M.; Julien, F. H.; Ciechonski, R.; Vescovi, G.; Kryliouk, O. InGaN/GaN Core – Shell Single Nanowire Light Emitting Diodes with Graphene-Based P - Contact. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 2456–2465.
- (132) Shahmohammadi, M.; Ganière, J. D.; Zhang, H.; Ciechonski, R.; Vescovi, G.; Kryliouk, O.; Tchernycheva, M.; Jacopin, G. Excitonic Diffusion in InGaN/GaN Core-Shell Nanowires. *Nano Lett.* **2016**, *16* (1), 243–249. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03611>.
- (133) Jung, B. O.; Bae, S.-Y.; Kim, S. Y.; Lee, S.; Lee, J. Y.; Lee, D.-S.; Kato, Y.; Honda, Y.; Amano, H. Highly Ordered Catalyst-Free InGaN/GaN Core-Shell Architecture Arrays with Expanded Active Area Region. *Nano Energy* **2015**, *11*, 294–303. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.11.003>.
- (134) Liao, C.; Chang, W.; Chen, H.; Chen, C.; Yao, Y.; Chen, H.; Su, C.; Ting, S.; Kiang, Y.; Yang, C. C. InGaN / GaN Quantum Wells in a Nitride Nanorod. *Opt. Express* **2012**, *20* (14), 15859–15871.
- (135) Liao, C.-H.; Chang, W.-M.; Yao, Y.-F.; Chen, H.-T.; Su, C.-Y.; Chen, C.-Y.; Hsieh, C.; Chen, H.-S.; Tu, C.-G.; Kiang, Y.-W.; Yang, C. C.; Hsu, T.-C. Cross-Sectional Sizes and Emission Wavelengths of Regularly Patterned GaN and Core-Shell InGaN/GaN Quantum-Well Nanorod Arrays. *J. Appl. Phys.* **2013**, *113* (5), 054315. <https://doi.org/10.1063/1.4790710>.
- (136) Liu, W.; Mounir, C.; Rossbach, G.; Schimpke, T.; Avramescu, A.; Lugauer, H. J.; Strassburg, M.; Schwarz, U.; Deveaud, B.; Jacopin, G. Spatially Dependent Carrier Dynamics in Single InGaN/GaN Core-Shell Microrod by Time-Resolved Cathodoluminescence. *Appl. Phys. Lett.* **2018**, *112* (5), 052106. <https://doi.org/10.1063/1.5009728>.

- (137) Müller, M.; Veit, P.; Krause, F. F.; Schimpke, T.; Metzner, S.; Bertram, F.; Mehrstens, T.; Müller-Caspary, K.; Avramescu, A.; Strassburg, M.; Rosenauer, A.; Christen, J. Nanoscopic Insights into InGaN/GaN Core-Shell Nanorods: Structure, Composition, and Luminescence. *Nano Lett.* **2016**, *16* (9), 5340–5346. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01062>.
- (138) Mounir, C.; Schimpke, T.; Rossbach, G.; Avramescu, A.; Strassburg, M.; Schwarz, U. T. Optical Properties and Internal Quantum Efficiency of InGaN/GaN Core-Shell Microrods for Solid State Lighting. *J. Appl. Phys.* **2016**, *120* (15), 155702. <https://doi.org/10.1063/1.4964871>.
- (139) Lu, W.; Ito, K.; Sone, N.; Okuda, R.; Miyamoto, Y.; Iwaya, M.; Tekeuchi, T.; Kamiyama, S.; Akasaki, I. Color-Tunable Emission in Coaxial GaInN/GaN Multiple Quantum Shells Grown on Three-Dimensional Nanostructures. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *539*, 148279. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148279>.
- (140) Jacopin, G.; Bugallo, D. L. A.; Lavenus, P.; Rigutti, L.; Julien, F. H.; Zagonel, L. F.; Kociak, M.; Durand, C.; Salomon, D.; Chen, X. J.; Eymey, J.; Tchernycheva, M. Single-Wire Light-Emitting Diodes Based on GaN Wires Containing Both Polar and Nonpolar InGaN/GaN Quantum Wells. *Appl. Phys. Express* **2012**, *5*, 014101. <https://doi.org/10.1143/APEX.5.014101>.
- (141) Dai, X.; Messanvi, A.; Zhang, H.; Durand, C.; Eymery, J.; Bougerol, C.; Julien, F. H.; Tchernycheva, M. Flexible Light-Emitting Diodes Based on Vertical Nitride Nanowires. *Nano Lett.* **2015**, *15* (10), 6958–6964. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02900>.
- (142) Dühn, J.; Tessarek, C.; Schowalter, M.; Coenen, T.; Gerken, B.; Müller-Caspary, K.; Mehrstens, T.; Heilmann, M.; Christiansen, S.; Rosenauer, A.; Gutowski, J.; Sebald, K. Spatially Resolved Luminescence Properties of Non- and Semi-Polar InGaN Quantum Wells on GaN Microrods. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2018**, *51* (35), 355102. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aad4e6>.
- (143) Ledig, J.; Wang, X.; Fündling, S.; Schuhmann, H.; Seibt, M.; Jahn, U.; Wehmann, H. H.; Waag, A. Characterization of the Internal Properties of InGaN/GaN Core-Shell LEDs. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **2016**, *213* (1), 11–18. <https://doi.org/10.1002/pssa.201532485>.
- (144) Li, S.; Wang, X.; Fündling, S.; Erenburg, M.; Ledig, J.; Wei, J.; Wehmann, H. H.; Waag, A.; Bergbauer, W.; Mandl, M.; Strassburg, M.; Trampert, A.; Jahn, U.; Riechert, H.; Jönen, H.; Hangleiter, A. Nitrogen-Polar Core-Shell GaN Light-Emitting Diodes Grown by Selective Area Metalorganic Vapor Phase Epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 032103. <https://doi.org/10.1063/1.4737395>.
- (145) Fichtenbaum, N. A.; Neufeld, C. J.; Schaake, C.; Wu, Y.; Wong, M. H.; Grundmann, M.; Keller, S.; DenBaars, S. P.; Speck, J. S.; Mishra, U. K. Metalorganic Chemical Vapor Deposition Regrowth of InGaN and GaN on N-Polar Pillar and Stripe Nanostructures. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, *46*, L230. <https://doi.org/10.1143/JJAP.46.L230>.
- (146) Kapoor, A.; Grenier, V.; Robin, E.; Bougerol, C.; Jacopin, G.; Gayral, B.; Tchernycheva, M.; Eymery, J.; Durand, C. Dual-Color Emission from Monolithic m-Plane Core-Shell InGaN/GaN Quantum Wells. *Adv. Photonics Res.* **2021**, *3*, 2000148. <https://doi.org/10.1002/adpr.202000148>.
- (147) Robin, Y.; Evropeitsev, E. A.; Shubina, T. V.; Kirilenko, D. A.; Davydov, V. Y.; Smirnov, A. N.; Toropov, A. A.; Eliseyev, I. A.; Bae, S. Y.; Kushimoto, M.; Nitta, S.; Ivanov, S. V.; Amano, H. Localization and Transient Emission Properties in InGaN/GaN Quantum Wells of Different Polarities within Core-Shell Nanorods. *Nanoscale* **2019**, *11*, 193–199. <https://doi.org/10.1039/c8nr05863f>.
- (148) Salomon, D. Croissance, Propriétés Optiques et Intégration d'hétérostructures Radiales InGaN/GaN Autour de Fils Auto-Assemblés de GaN Crûs Sur Saphir et Silicium, Université de Grenoble-Alpes, 2013.
- (149) Kapoor, A.; Guan, N.; VALLO, M.; Messanvi, A.; Mancini, L.; Gautier, E.; Bougerol, C.; Gayral, B.; Julien, F. H.; Vurpillot, F.; Rigutti, L.; Tchernycheva, M.; Eymery, J.; Durand, C. Green Electroluminescence from Radial M-Plane InGaN Quantum Wells Grown on GaN Wire Sidewalls by MOVPE. *ACS Photonics* **2018**, *5*, 4330–4337. <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.8b00520>.
- (150) Kapoor, A.; Finot, S.; Grenier, V.; Robin, E.; Bougerol, C.; Bleuse, J.; Jacopin, G.; Eymery, J.; Durand, C. Role of Underlayer for Efficient Core-Shell InGaN QWs Grown on m-Plane GaN Wire Sidewalls. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 19092. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b19314>.
- (151) Mandl, M.; Wang, X.; Schimpke, T.; Kölper, C.; Binder, M.; Ledig, J.; Waag, A.; Kong, X.; Trampert, A.; Bertram, F.; Christen, J.; Barbagini, F.; Calleja, E.; Strassburg, M. Group III Nitride Core-Shell Nano- and Microrods for Optoelectronic Applications. *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* **2013**, *7* (10), 800–814. <https://doi.org/10.1002/pssr.201307250>.
- (152) Messanvi, A.; Zhang, H.; Neplokh, V.; Julien, F. H.; Bayle, F.; Foldyna, M.; Bougerol, C.; Gautier, E.; Babichev, A.;

- Durand, C.; Eymery, J.; Tchernycheva, M. Investigation of Photovoltaic Properties of Single Core-Shell GaN/InGaN Wires. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (39), 21898–21906. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b06473>.
- (153) Gilet, P.; Dussaigne, A.; Salomon, D.; Eymery, J.; Durand, C. Optoelectronic Device Comprising Three-Dimensional Semiconductor Elements, and Method for Manufacturing Said Device, 2019.
- (154) Kappers, M. J.; Datta, R.; Oliver, R. A.; Rayment, F. D. G.; Vickers, M. E.; Humphreys, C. J. Threading Dislocation Reduction in (0 0 01) GaN Thin Films Using SiNx Interlayers. *J. Cryst. Growth* **2007**, *300* (1), 70–74. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.10.205>.
- (155) Hartmann, J.; Wang, X.; Schuhmann, H.; Dziony, W.; Caccamo, L.; Ledig, J.; Mohajerani, M. S.; Schimpke, T.; Bähr, M.; Lilienkamp, G.; Daum, W.; Seibt, M.; Straßburg, M.; Wehmann, H. H.; Waag, A. Growth Mechanisms of GaN Microrods for 3D Core-Shell LEDs: The Influence of Silane Flow. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **2015**, *212* (12), 2830–2836. <https://doi.org/10.1002/pssa.201532316>.
- (156) Sone, N.; Lu, W.; Miyamoto, Y.; Okuda, R.; Ito, K.; Okuno, K.; Mizutani, K.; Iida, K.; Ohya, M.; Han, D. P.; Iwaya, M.; Takeuchi, T.; Kamiyama, S.; Akasaki, I. Influence of Silane Flow Rate on the Structural and Optical Properties of GaN Nanowires with Multiple-Quantum-Shells. *J. Cryst. Growth* **2021**, *570*, 126201. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2021.126201>.
- (157) Zhang, H.; Jacopin, G.; Neplokh, V.; Largeau, L.; Julien, F. H.; Kryliouk, O.; Tchernycheva, M. Color Control of Nanowire InGaN/GaN Light Emitting Diodes by Post-Growth Treatment. *Nanotechnology* **2015**, *26*, 465203. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/46/465203>.
- (158) Schimpke, T.; Avramescu, A.; Koller, A.; Fernando-Saavedra, A.; Hartmann, J.; Ledig, J.; Waag, A.; Strassburg, M.; Lugauer, H. The Influence of MOVPE Growth Conditions on the Shell of Core-Shell GaN Microrod Structures. *J. Cryst. Growth* **2017**, *465*, 34–42.
- (159) Schimpke, T.; Lugauer, H.-J.; Avramescu, A.; Varghese, T.; Koller, A.; Hartmann, J.; Ledig, J.; Waag, A.; Strassburg, M. Position-Controlled MOVPE Growth and Electro-Optical Characterization of Core-Shell InGaN/GaN Microrod LEDs. In *Proc.SPIE*; 2016; Vol. 9768. <https://doi.org/10.1117/12.2214122>.
- (160) Rishinaramangalam, A. K.; Nami, M.; Shima, D. M.; Balakrishnan, G.; Brueck, S. R. J.; Feezell, D. F. Reduction of Reverse-Leakage Current in Selective-Area-Grown GaN-Based Core-Shell Nanostructure LEDs Using AlGaIn Layers. *Phys. status solidi* **2017**, *214* (5), 1600776. <https://doi.org/10.1002/PSSA.201600776>.
- (161) Guan, N.; Dai, X.; Messanvi, A.; Zhang, H.; Yan, J.; Gautier, E.; Bougerol, C.; Julien, F. H.; Durand, C.; Eymery, J.; Tchernycheva, M. Flexible White Light Emitting Diodes Based on Nitride Nanowires and Nanophosphors. *ACS Photonics* **2016**, *3*, 597–603. <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.5b00696>.
- (162) Zhang, H.; Dai, X.; Guan, N.; Messanvi, A.; Neplokh, V.; Piazza, V.; Vallo, M.; Bougerol, C.; Julien, F. H.; Babichev, A.; Cavassilas, N.; Bescond, M.; Michelini, F.; Foldyna, M.; Gautier, E.; Durand, C.; Eymery, J.; Tchernycheva, M. Flexible Photodiodes Based on Nitride Core/Shell p-n Junction Nanowires. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 26198–26206. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b06414>.
- (163) Lavenus, P.; Messanvi, a; Rigutti, L.; De Luna Bugallo, a; Zhang, H.; Bayle, F.; Julien, F. H.; Eymery, J.; Durand, C.; Tchernycheva, M. Experimental and Theoretical Analysis of Transport Properties of Core-Shell Wire Light Emitting Diodes Probed by Electron Beam Induced Current Microscopy. *Nanotechnology* **2014**, *25* (25), 255201. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/25/255201>.
- (164) Tchernycheva, M.; Neplokh, V.; Zhang, H.; Lavenus, P.; Rigutti, L.; Bayle, F.; Julien, F. H.; Babichev, A.; Jacopin, G.; Largeau, L.; Ciechonski, R.; Vescovi, G.; Kryliouk, O. Core-Shell InGaN/GaN Nanowire Light Emitting Diodes Analyzed by Electron Beam Induced Current Microscopy and Cathodoluminescence Mapping. *Nanoscale* **2015**. <https://doi.org/10.1039/C5NR00623F>.
- (165) Lassiaz, T.; Tchoulfian, P.; Donatini, F.; Brochet, J.; Parize, R.; Jacopin, G.; Pernot, J. Nanoscale Dopant Profiling of Individual Semiconductor Wires by Capacitance-Voltage Measurement. *Nano Lett.* **2021**, *21* (8), 3372–3378. [https://doi.org/10.1021/ACS.NANOLETT.0C04491/ASSET/IMAGES/LARGE/NL0C04491\\_0005.JPEG](https://doi.org/10.1021/ACS.NANOLETT.0C04491/ASSET/IMAGES/LARGE/NL0C04491_0005.JPEG).
- (166) Ra, Y.-H.; Navamathavan, R.; Park, J.-H.; Lee, C.-R. Coaxial In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN Multiple Quantum Well Nanowire Arrays on Si(111) Substrate for High-Performance Light-Emitting Diodes. *Nano Lett.* **2013**, *13* (8), 3506–3516. <https://doi.org/10.1021/nl400906r>.
- (167) Hong, Y. J.; Lee, C. H.; Yoon, A.; Kim, M.; Seong, H. K.; Chung, H. J.; Sone, C.; Park, Y. J.; Yi, G. C. Visible-Color-Tunable Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (29), 3284–3288. <https://doi.org/10.1002/adma.201100806>.

- (168) Jung, B. O.; Bae, S.-Y.; Lee, S.; Kim, S. Y.; Lee, J. Y.; Honda, Y.; Amano, H. Emission Characteristics of InGaN/GaN Core-Shell Nanorods Embedded in a 3D Light-Emitting Diode. *Nanoscale Res. Lett.* **2016**, *11* (1), 215. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1441-6>.
- (169) Meier, J.; Kahl, J.; Avramescu, A.; Strassburg, M.; Bacher, G. On-Chip 3D Confocal Optical Study of an InGaN/GaN Microrod LED in the Low Excitation Regime. *J. Appl. Phys.* **2021**, *130* (2), 024505. <https://doi.org/10.1063/5.0049886>.
- (170) Chen, H.-S.; Yao, Y.-F.; Liao, C.-H.; Tu, C.-G.; Su, C.-Y.; Chang, W.-M.; Kiang, Y.-W.; Yang, C. C. Light-Emitting Device with Regularly Patterned Growth of an InGaN/GaN Quantum-Well Nanorod Light-Emitting Diode Array. *Opt. Lett.* **2013**, *38* (17), 3370–3373. <https://doi.org/10.1364/OL.38.003370>.
- (171) Tzou, A. J.; Hsieh, D. H.; Hong, K. Bin; Lin, D. W.; Huang, J. K.; Chen, T. P.; Kao, T. S.; Chen, Y. F.; Lu, T. C.; Chen, C. H.; Kuo, H. C.; Chang, C. Y. High-Efficiency InGaN/GaN Core-Shell Nanorod Light-Emitting Diodes with Low-Peak Blueshift and Efficiency Droop. *IEEE Trans. Nanotechnol.* **2017**, *16* (2), 355–358. <https://doi.org/10.1109/TNANO.2016.2642146>.
- (172) Zhang, H.; Jacopin, G.; Neplokh, V.; Largeau, L.; Julien, F. H.; Kryliouk, O.; Tchernycheva, M. Color Control of Nanowire InGaN/GaN Light Emitting Diodes by Post-Growth Treatment. *Nanotechnology* **2015**, *26* (46), 465203. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/46/465203>.
- (173) Kapoor, A. Core-Shell InGaN/GaN Wires for Flexible LEDs, Université Grenoble Alpes, 2020.
- (174) Jeong, J.; Jeong, J.; Wang, Q.; Cha, J.; Cha, J.; Jin, D. K.; Jin, D. K.; Shin, D. H.; Kwon, S.; Kang, B. K.; Jang, J. H.; Yang, W. S.; Choi, Y. S.; Yoo, J.; Kim, J. K.; Lee, C. H.; Lee, S. W.; Zakhidov, A.; Hong, S.; Hong, S.; Kim, M. J.; Kim, M. J.; Kim, M. J.; Hong, Y. J.; Hong, Y. J. Remote Heteroepitaxy of GaN Microrod Heterostructures for Deformable Light-Emitting Diodes and Wafer Recycle. *Sci. Adv.* **2020**, *6* (23). [https://doi.org/10.1126/SCIADV.AAZ5180/SUPPL\\_FILE/AAZ5180\\_SM.PDF](https://doi.org/10.1126/SCIADV.AAZ5180/SUPPL_FILE/AAZ5180_SM.PDF).
- (175) Lee, C.; Kim, Y.; Hong, Y. J.; Jeon, S.; Bae, S.; Hong, B. H.; Yi, G. Flexible Inorganic Nanostructure Light-Emitting Diodes Fabricated on Graphene Films. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4614–4619. <https://doi.org/10.1002/adma.201102407>.
- (176) Chung, K.; Beak, H.; Tchoe, Y.; Oh, H.; Yoo, H.; Kim, M.; Yi, G.-C. Growth and Characterizations of GaN Micro-Rods on Graphene Films for Flexible Light Emitting Diodes. *APL Mater.* **2014**, *2*, 092512. <https://doi.org/10.1063/1.4894780>.
- (177) Lai, Y.-L.; Liu, C.-P.; Lin, Y.-H.; Hsueh, T.-H.; Lin, R.-M.; Lyu, D.-Y.; Peng, Z.-X.; Lin, T.-Y. Origins of Efficient Green Light Emission in Phase-Separated InGaN Quantum Wells. *Nanotechnology* **2006**, *17* (15), 3734–3739. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/15/020>.
- (178) Peng, H. Y.; McCluskey, M. D.; Gupta, Y. M.; Kneissl, M.; Johnson, N. M. Shock-Induced Band-Gap Shift in GaN: Anisotropy of the Deformation Potentials. *Phys. Rev. B* **2005**, *71* (11), 115207. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.115207>.
- (179) Mancini, L.; Lefebvre, W.; Houard, J.; Blum, I.; Vurpillot, F.; Eymery, J.; Durand, C.; Rigutti, L. Multi-Microscopy Study of the Influence of Stacking Faults and Three-Dimensional In Distribution on the Optical Properties of m-Plane InGaN Quantum Wells Grown on Microwire Sidewalls. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *108*, 042102. <https://doi.org/10.1063/1.4940748>.
- (180) Rigutti, L.; Blum, I.; Shinde, D.; Hernández-Maldonado, D.; Lefebvre, W.; Houard, J.; Vurpillot, F.; Vella, A.; Tchernycheva, M.; Durand, C.; Eymery, J.; Deconihout, B. Correlation of Microphotoluminescence Spectroscopy, Scanning Transmission Electron Microscopy, and Atom Probe Tomography on a Single Nano-Object Containing an InGaN/GaN Multiquantum Well System. *Nano Lett.* **2014**, *14* (1), 107–114. <https://doi.org/10.1021/nl4034768>.
- (181) Hsu, P. S.; Hardy, M. T.; Young, E. C.; Romanov, A. E.; Denbaars, S. P.; Nakamura, S.; Speck, J. S. Stress Relaxation and Critical Thickness for Misfit Dislocation Formation in (10-10) and (30-3-1) InGaN / GaN Heteroepitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 171917. <https://doi.org/10.1063/1.4707160>.
- (182) Holec, D. Ā.; Costa, P. M. F. J.; Kappers, M. J.; Humphreys, C. J. Critical Thickness Calculations for InGaN / GaN. *J. Cryst. Growth* **2007**, *303*, 314–317. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.12.054>.
- (183) Guan, N.; Amador-Mendez, N.; Wang, J.; Das, S.; Kapoor, A.; Julien, F. H.; Gogneau, N.; Foldyna, M.; Som, S.; Eymery, J.; Durand, C.; Tchernycheva, M. Colour Optimization of Phosphor-Converted Flexible Nitride Nanowire White Light Emitting Diodes. *J. Phys. Photonics* **2019**, *1* (3), 035003. <https://doi.org/10.1088/2515-7647/ab2c84>.

- (184) Damilano, B.; Grandjean, N.; Pernot, C.; Massies, J. Monolithic White Light Emitting Diodes Based on InGaN/GaN Multiple-Quantum Wells. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2001**, *40* (9 A/B), L918–L920. <https://doi.org/10.1143/jjap.40.1918>.
- (185) Poyiatzis, N.; Athanasiou, M.; Bai, J.; Gong, Y.; Wang, T. Monolithically Integrated White Light LEDs on (11–22) Semi-Polar GaN Templates. *Sci. Rep.* **2019**, *9* (1), 1383. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37008-5>.
- (186) Shei, S. C.; Sheu, J. K.; Tsai, C. M.; Lai, W. C.; Lee, M. L.; Kuo, C. H. Emission Mechanism of Mixed-Color InGaN/GaN Multi-Quantum-Well Light-Emitting Diodes. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45* (4 A), 2463–2466. <https://doi.org/10.1143/JJAP.45.2463>.
- (187) Meng, Y.; Wang, L.; Li, F.; Zhao, G.; Yao, W.; Yang, S.; Wang, Z. Growth and Characterization of Amber Light-Emitting Diodes with Dual-Wavelength InGaN/GaN Multiple-Quantum-Well Structures. *Mater. Res. Express* **2019**, *6*, 0850c8. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab256d>.
- (188) El-Ghoroury, H. S.; Yeh, M.; Chen, J. C.; Li, X.; Chuang, C. L. Growth of Monolithic Full-Color GaN-Based LED with Intermediate Carrier Blocking Layers. *AIP Adv.* **2016**, *6*, 075316. <https://doi.org/10.1063/1.4959897>.
- (189) Lin, H. W.; Lu, Y. J.; Chen, H. Y.; Lee, H. M.; Gwo, S. InGaN/GaN Nanorod Array White Light-Emitting Diode. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 073101. <https://doi.org/10.1063/1.3478515>.
- (190) Gauvin, R.; Rudinsky, S. A Universal Equation for Computing the Beam Broadening of Incident Electrons in Thin Films. *Ultramicroscopy* **2016**, *167*, 21–30. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2016.04.007>.
- (191) Qi, Y. D.; Liang, H.; Tang, W.; Lu, Z. D.; Lau, K. M. Dual Wavelength InGaN/GaN Multi-Quantum Well LEDs Grown by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy. *J. Cryst. Growth* **2004**, *272* (1-4 SPEC. ISS.), 333–340. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.08.097>.
- (192) Ra, Y.-H.; Lee, C.-R. Core-Shell Tunnel Junction Nanowire White-Light-Emitting Diode. *Nano Lett.* **2020**, *20* (6), 4162–4168. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c00420>.
- (193) Nami, M.; Stricklin, I. E.; Davico, K. M.; Mishkat-ul-masabih, S.; Rishinaramangalam, A. K.; Brueck, S. R. J.; Brener, I.; Feezell, D. F. Carrier Dynamics and Electro-Optical Characterization of High-Performance GaN/InGaN Core-Shell Nanowire Light-Emitting Diodes. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 501. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18833-6>.
- (194) Schimpke, T.; Lugauer, H.-J.; Avramescu, A.; Varghese, T.; Koller, A.; Hartmann, J.; Ledig, J.; Waag, A.; Strassburg, M. Position-Controlled MOVPE Growth and Electro-Optical Characterization of Core-Shell InGaN/GaN Microrod LEDs. *Proc.SPIE* **2016**, *9768*, 71–78. <https://doi.org/10.1117/12.2214122>.
- (195) Koester, R.; Sager, D.; Quitsch, W. A.; Pflingsten, O.; Poloczek, A.; Blumenthal, S.; Keller, G.; Prost, W.; Bacher, G.; Tegude, F. J. High-Speed GaN/GaN Nanowire Array Light-Emitting Diode on Silicon(111). *Nano Lett.* **2015**, *15* (4), 2318–2323. [https://doi.org/10.1021/NL504447J/SUPPL\\_FILE/NL504447J\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/NL504447J/SUPPL_FILE/NL504447J_SI_001.PDF).
- (196) Nami, M.; Rashidi, A.; Monavarian, M.; Mishkat-Ul-Masabih, S.; Rishinaramangalam, A. K.; Brueck, S. R. J.; Feezell, D. Electrically Injected GHz-Class GaN/InGaN Core-Shell Nanowire-Based MLEDs: Carrier Dynamics and Nanoscale Homogeneity. *ACS Photonics* **2019**, *6* (7), 1618–1625. [https://doi.org/10.1021/ACSPHOTONICS.9B00639/SUPPL\\_FILE/PH9B00639\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/ACSPHOTONICS.9B00639/SUPPL_FILE/PH9B00639_SI_001.PDF).
- (197) Wasisto, H. S.; Prades, J. D.; Gülink, J.; Waag, A. Beyond Solid-State Lighting: Miniaturization, Hybrid Integration, and Applications of GaN Nano-and Micro-LEDs. *Appl. Phys. Rev.* **2019**, *6*, 041315. <https://doi.org/10.1063/1.5096322>.
- (198) Tchernycheva, M.; Messanvi, A.; de Luna Bugallo, A.; Jacopin, G.; Lavenus, P.; Rigutti, L.; Zhang, H.; Halioua, Y.; Julien, F. H.; Eymery, J.; Durand, C. Integrated Photonic Platform Based on InGaN/GaN Nanowire Emitters and Detectors. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 3515. <https://doi.org/10.1021/nl501124s>.
- (199) [http://www.semiconductor-today.com/news\\_items/2020](http://www.semiconductor-today.com/news_items/2020).
- (200) Kneissl, M.; Seong, T. Y.; Han, J.; Amano, H. The Emergence and Prospects of Deep-Ultraviolet Light-Emitting Diode Technologies. *Nat. Photonics* **2019**, *13* (4), 233–244. <https://doi.org/10.1038/s41566-019-0359-9>.
- (201) Nam, K. B.; Nakarmi, M. L.; Li, J.; Lin, J. Y.; Jiang, H. X. Mg Acceptor Level in AlN Probed by Deep Ultraviolet Photoluminescence. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83* (5), 878–880. <https://doi.org/10.1063/1.1594833>.
- (202) Ban, K.; Yamamoto, J. I.; Takeda, K.; Ide, K.; Iwaya, M.; Takeuchi, T.; Kamiyama, S.; Akasaki, I.; Amano, H. Internal Quantum Efficiency of Whole-Composition-Range AlGaIn Multi-Quantum Wells. *Appl. Phys. Express*



2011, 4 (5), 052101. <https://doi.org/10.1143/APEX.4.052101>.

- (203) Bryan, Z.; Bryan, I.; Xie, J.; Mita, S.; Sitar, Z.; Collazo, R. High Internal Quantum Efficiency in AlGa<sub>N</sub> Multiple Quantum Wells Grown on Bulk AlN Substrates. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106* (14), 142107. <https://doi.org/10.1063/1.4917540>.
- (204) Zhang, L.; Guo, Y.; Yan, J.; Wu, Q.; Lu, Y.; Wu, Z.; Gu, W.; Wei, X.; Wang, J.; Li, J. Deep Ultraviolet Light-Emitting Diodes Based on a Well-Ordered AlGa<sub>N</sub> Nanorod Array. *Photonics Res.* **2019**, *7* (9), B66. <https://doi.org/10.1364/prj.7.000b66>.
- (205) Zhao, S.; Lu, J.; Hai, X.; Yin, X. AlGa<sub>N</sub> Nanowires for Ultraviolet Light-Emitting: Recent Progress, Challenges, and Prospects. *Micromachines*. MDPI AG February 1, 2020, p 125. <https://doi.org/10.3390/mi11020125>.
- (206) Renard, J.; Songmuang, R.; Bougerol, C.; Daudin, B.; Gayral, B. Exciton and Biexciton Luminescence from Single GaN/AlN Quantum Dots in Nanowires. *Nano Lett.* **2008**, *8* (7), 2092–2096. <https://doi.org/10.1021/nl0800873>.
- (207) Gačević, Ž.; Das, A.; Teubert, J.; Kotsar, Y.; Kandaswamy, P. K.; Kehagias, T.; Koukoula, T.; Komninou, P.; Monroy, E. Internal Quantum Efficiency of III-Nitride Quantum Dot Superlattices Grown by Plasma-Assisted Molecular-Beam Epitaxy. In *Journal of Applied Physics*; American Institute of Physics AIP, 2011; Vol. 109, p 103501. <https://doi.org/10.1063/1.3590151>.
- (208) Dimkou, I.; Harikumar, A.; Donatini, F.; Lähnemann, J.; Den Hertog, M. I.; Bougerol, C.; Bellet-Amalric, E.; Mollard, N.; Ajay, A.; Ledoux, G.; Purcell, S. T.; Monroy, E. Assessment of AlGa<sub>N</sub>/AlN Superlattices on GaN Nanowires as Active Region of Electron-Pumped Ultraviolet Sources. *Nanotechnology* **2020**, *31* (20), 204001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab704d>.
- (209) Kent, T. F.; Carnevale, S. D.; Sarwar, A. T. M.; Phillips, P. J.; Klie, R. F.; Myers, R. C. Deep Ultraviolet Emitting Polarization Induced Nanowire Light Emitting Diodes with Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N Active Regions. *Nanotechnology* **2014**, *25* (45), 455201. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/45/455201>.
- (210) Zhao, S.; Woo, S. Y.; Sadaf, S. M.; Wu, Y.; Pofelski, A.; Laleyan, D. A.; Rashid, R. T.; Wang, Y.; Botton, G. A.; Mi, Z. Molecular Beam Epitaxy Growth of Al-Rich AlGa<sub>N</sub> Nanowires for Deep Ultraviolet Optoelectronics. *APL Mater.* **2016**, *4* (8), 086115. <https://doi.org/10.1063/1.4961680>.
- (211) Li, K. H.; Liu, X.; Wang, Q.; Zhao, S.; Mi, Z. Ultralow-Threshold Electrically Injected AlGa<sub>N</sub> Nanowire Ultraviolet Lasers on Si Operating at Low Temperature. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10* (2), 140–144. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.308>.
- (212) Sadaf, S. M.; Zhao, S.; Wu, Y.; Ra, Y. H.; Liu, X.; Vanka, S.; Mi, Z. An AlGa<sub>N</sub> Core-Shell Tunnel Junction Nanowire Light-Emitting Diode Operating in the Ultraviolet-C Band. *Nano Lett.* **2017**, *17* (2), 1212–1218. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b05002>.
- (213) Zhao, S.; Sadaf, S. M.; Vanka, S.; Wang, Y.; Rashid, R.; Mi, Z. Sub-Milliwatt AlGa<sub>N</sub> Nanowire Tunnel Junction Deep Ultraviolet Light Emitting Diodes on Silicon Operating at 242 Nm. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *109* (20), 201106. <https://doi.org/10.1063/1.4967837>.
- (214) Sarwar, A. T. M. G.; May, B. J.; Deitz, J. I.; Grassman, T. J.; McComb, D. W.; Myers, R. C. Tunnel Junction Enhanced Nanowire Ultraviolet Light Emitting Diodes. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *107* (10), 101103. <https://doi.org/10.1063/1.4930593>.
- (215) Zhao, S.; Connie, A. T.; Dastjerdi, M. H. T.; Kong, X. H.; Wang, Q.; Djavaid, M.; Sadaf, S.; Liu, X. D.; Shih, I.; Guo, H.; Mi, Z. Aluminum Nitride Nanowire Light Emitting Diodes: Breaking the Fundamental Bottleneck of Deep Ultraviolet Light Sources. *Sci. Rep.* **2014**, *5*, 8332. <https://doi.org/10.1038/srep08332>.
- (216) Zhao, S.; Djavaid, M.; Mi, Z. A Surface Emitting, High Efficiency near-Vacuum Ultraviolet Light Source with Aluminum Nitride Nanowires Monolithically Grown on Silicon. *Nano Lett.* **2015**, 150930104330003. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03040>.
- (217) Taniyasu, Y.; Kasu, M.; Makimoto, T. An Aluminium Nitride Light-Emitting Diode with a Wavelength of 210 Nanometres. *Nature* **2006**, *441*, 325–328. <https://doi.org/10.1038/nature04760>.
- (218) Liu, X.; Zhao, S.; Le, B. H.; Mi, Z. Molecular Beam Epitaxial Growth and Characterization of AlN Nanowall Deep UV Light Emitting Diodes. *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *111* (10), 101103. <https://doi.org/10.1063/1.4989551>.
- (219) Connie, A. T.; Zhao, S.; Sadaf, S. M.; Shih, I.; Mi, Z.; Du, X.; Lin, J.; Jiang, H. Optical and Electrical Properties of Mg-Doped AlN Nanowires Grown by Molecular Beam Epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106* (21), 213105.

<https://doi.org/10.1063/1.4921626>.

- (220) Tran, N. H.; Le, B. H.; Zhao, S.; Mi, Z. On the Mechanism of Highly Efficient P-Type Conduction of Mg-Doped Ultra-Wide-Bandgap AlN Nanostructures. *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *110* (3), 032102. <https://doi.org/10.1063/1.4973999>.
- (221) Siladie, A. M.; Jacopin, G.; Cros, A.; Garro, N.; Robin, E.; Caliste, D.; Pochet, P.; Donatini, F.; Pernot, J.; Daudin, B. Mg and in Codoped P-Type AlN Nanowires for Pn Junction Realization. *Nano Lett.* **2019**, *19* (12), 8357–8364. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b01394>.
- (222) Brochen, S.; Brault, J.; Chenot, S.; Dussaigne, A.; Leroux, M.; Damilano, B. Dependence of the Mg-Related Acceptor Ionization Energy with the Acceptor Concentration in p-Type GaN Layers Grown by Molecular Beam Epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103* (3), 032102. <https://doi.org/10.1063/1.4813598>.
- (223) Liu, Z.; Fu, B.; Yi, X.; Yuan, G.; Wang, J.; Li, J.; Luna, Ferguson, I. Co-Doping of Magnesium with Indium in Nitrides: First Principle Calculation and Experiment. *RSC Adv.* **2016**, *6* (6), 5111–5115. <https://doi.org/10.1039/c5ra24642c>.
- (224) Liu, Z.; Yi, X.; Wang, J.; Ferguson, I.; Lu, N.; Li, J. Theoretical Analysis and Experimental Realization of Highly Effective Acceptor Ionization in GaN via Mg Co-Doped with 4d-Element (In). *ES Mater. Manuf.* **2019**. <https://doi.org/10.30919/esmm5f209>.
- (225) Siladie, A. M.; Amichi, L.; Mollard, N.; Mouton, I.; Bonef, B.; Bougerol, C.; Grenier, A.; Robin, E.; Jouneau, P. H.; Garro, N.; Cros, A.; Daudin, B. Dopant Radial Inhomogeneity in Mg-Doped GaN Nanowires. *Nanotechnology* **2018**, *29* (25), 255706. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aabbd6>.
- (226) McLaurin, M.; Mates, T. E.; Speck, J. S. Molecular-Beam Epitaxy of p -Type m -Plane GaN. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86* (26), 1–3. <https://doi.org/10.1063/1.1977204>.
- (227) Wu, Y.; Laleyan, D. A.; Deng, Z.; Ahn, C.; Aiello, A. F.; Pandey, A.; Liu, X.; Wang, P.; Sun, K.; Ahmadi, E.; Sun, Y.; Kira, M.; Bhattacharya, P. K.; Kioupakis, E.; Mi, Z. Controlling Defect Formation of Nanoscale AlN: Toward Efficient Current Conduction of Ultrawide-Bandgap Semiconductors. *Adv. Electron. Mater.* **2020**, *6* (9), 2000337. <https://doi.org/10.1002/aelm.202000337>.
- (228) Laleyan, D. A.; Zhao, S.; Woo, S. Y.; Tran, H. N.; Le, H. B.; Szkopek, T.; Guo, H.; Botton, G. A.; Mi, Z. AlN/h-BN Heterostructures for Mg Dopant-Free Deep Ultraviolet Photonics. *Nano Lett.* **2017**, *17* (6), 3738–3743. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b01068>.
- (229) Attacalite, C.; Bockstedte, M.; Marini, A.; Rubio, A.; Wirtz, L. Coupling of Excitons and Defect States in Boron-Nitride Nanostructures. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *83* (14), 144115. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.144115>.
- (230) Høiaas, I. M.; Liudi Mulyo, A.; Vullum, P. E.; Kim, D. C.; Ahtapodov, L.; Fimland, B. O.; Kishino, K.; Weman, H. GaN/AlGaN Nanocolumn Ultraviolet Light-Emitting Diode Using Double-Layer Graphene as Substrate and Transparent Electrode. *Nano Lett.* **2019**, *19* (3), 1649–1658. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b04607>.
- (231) Ren, F.; Yin, Y.; Wang, Y.; Liu, Z.; Liang, M.; Ou, H.; Ao, J.; Wei, T.; Yan, J.; Yuan, G.; Yi, X.; Wang, J.; Li, J. Direct Growth Of AlGaN Nanorod LEDs on Graphene-Covered Si. *Materials (Basel)*. **2018**, *11*, 2372. <https://doi.org/10.3390/ma11122372>.
- (232) Wu, Y.; Wang, Y.; Sun, K.; Mi, Z. Molecular Beam Epitaxy and Characterization of AlGaN Nanowire Ultraviolet Light Emitting Diodes on Al Coated Si (001) Substrate. *J. Cryst. Growth* **2019**, *507*, 65–69. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.10.028>.
- (233) Qian, F.; Brewster, M.; Lim, S. K.; Ling, Y.; Greene, C.; Laboutin, O.; Johnson, J. W.; Gradecak, S.; Cao, Y.; Li, Y. Controlled Synthesis of AlN/GaN Multiple Quantum Well Nanowire Structures and Their Optical Properties. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3344–3350.
- (234) Durand, C.; Bougerol, C.; Carlin, J.; Rossbach, G.; Godel, F.; Eymery, J.; Jouneau, P.; Mukhtarova, A.; Butte, R.; Grandjean, N. M-Plane GaN/InAlN Multiple Quantum Wells in Core–Shell Wire Structure for UV Emission. *ACS Photonics* **2014**, *1*, 38–46.
- (235) Durand, C.; Carlin, J.; Bougerol, C.; Gayral, B.; Salomon, D.; Barnes, J.; Eymey, J.; Butté, R.; Grandjean, N. Thin-Wall GaN / InAlN Multiple Quantum Well Tubes. *Nano Lett.* **2017**, *17*, 3347–3355. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b04852>.
- (236) Grenier, V.; Finot, S.; Jacopin, G.; Bougerol, C.; Robin, E.; Mollard, N.; Gayral, B.; Monroy, E.; Eymery, J.; Durand,

- C. UV Emission from GaN Wires with M-Plane Core-Shell GaN/AlGa<sub>N</sub> Multiple Quantum Wells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (39), 44007–44016. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c08765>.
- (237) Tu, C. G.; Zhang, X.; Chou, K. P.; Tse, W. F.; Hsu, Y. C.; Chen, Y. P.; Kiang, Y. W.; Yang, C. C. C. AlGa<sub>N</sub> Nano-Shell Structure on a GaN Nanorod Formed with the Pulsed MOCVD Growth. *Nanotechnology* **2019**, *30* (27), 275201. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab128e>.
- (238) Brubaker, M. D.; Genter, K. L.; Roshko, A.; Blanchard, P. T.; Spann, B. T.; Harvey, T. E.; Bertness, K. A. UV LEDs Based on P-i-n Core-Shell AlGa<sub>N</sub>/GaN Nanowire Heterostructures Grown by N-Polar Selective Area Epitaxy. *Nanotechnology* **2019**, *30* (23), 234001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab07ed>.
- (239) Ra, Y.; Kang, S.; Lee, C. Ultraviolet Light-Emitting Diode Using Nonpolar AlGa<sub>N</sub> Core-Shell Nanowire Heterostructures. *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6* (14), 1701391. <https://doi.org/10.1002/adom.201701391>.
- (240) Kang, S.; Chatterjee, U.; Um, D.-Y.; Yu, Y.-T.; Seo, I.-S.; Lee, C.-R. Ultraviolet-C Photodetector Fabricated Using Si-Doped n-AlGa<sub>N</sub> Nanorods Grown by MOCVD. *ACS Photonics* **2017**, *4* (10), 2595–2603. <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.7b01047>.
- (241) Banal, R. G.; Funato, M.; Kawakami, Y. Surface Diffusion during Metalorganic Vapor Phase Epitaxy of AlN. *Phys. status solidi* **2009**, *6* (2), 599–602. <https://doi.org/10.1002/pssc.200880415>.
- (242) Boughaleb, S.; Martin, B.; Matei, C.; Templier, R.; Borowik, Ł.; Rochat, N.; Gil, B.; Dussaigne, A. Selective Area Growth of AlGa<sub>N</sub> Nanopyramids by Conventional and Pulsed MOVPE. *Nanotechnology* **2021**, *32* (19), 195203. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ABDA73>.
- (243) Tian, Y.; Yan, J.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Chen, X.; Guo, Y.; Wang, J.; Li, J. Formation and Characteristics of AlGa<sub>N</sub>-Based Three-Dimensional Hexagonal Nanopyramid Semi-Polar Multiple Quantum Wells. *Nanoscale* **2016**, *8* (21), 11012–11018. <https://doi.org/10.1039/c5nr09056c>.
- (244) Coulon, P.-M.; Kusch, G.; Fletcher, P.; Chausse, P.; Martin, R.; Shields, P. Hybrid Top-Down/Bottom-Up Fabrication of a Highly Uniform and Organized Faceted AlN Nanorod Scaffold. *Materials (Basel)*. **2018**, *11* (7), 1140. <https://doi.org/10.3390/ma11071140>.
- (245) Coulon, P. M.; Kusch, G.; Martin, R. W.; Shields, P. A. Deep UV Emission from Highly Ordered AlGa<sub>N</sub>/AlN Core-Shell Nanorods. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (39), 33441–33449. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b10605>.
- (246) Coulon, P.-M.; Kusch, G.; Le Boulbar, E. D.; Chausse, P.; Bryce, C.; Martin, R. W.; Shields, P. A. Hybrid Top-Down/Bottom-Up Fabrication of Regular Arrays of AlN Nanorods for Deep-UV Core-Shell LEDs. *Phys. status solidi* **2018**, *255* (5), 1700445. <https://doi.org/10.1002/pssb.201700445>.
- (247) Armstrong, R.; Coulon, P. M.; Bozinakis, P.; Martin, R. W.; Shields, P. A. Creation of Regular Arrays of Faceted AlN Nanostructures via a Combined Top-down, Bottom-up Approach. *J. Cryst. Growth* **2020**, *548*, 125824. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125824>.
- (248) Miller, M. A.; Crawford, M. H.; Allerman, A. A.; Cross, K. C.; Banas, M. A.; Shul, R. J.; Stevens, J.; Bogart, K. H. A. Smooth and Vertical Facet Formation for AlGa<sub>N</sub>-Based Deep-UV Laser Diodes. In *Journal of Electronic Materials*; Springer, 2009; Vol. 38, pp 533–537. <https://doi.org/10.1007/s11664-009-0670-1>.
- (249) Kim, J.; Choi, U.; Pyeon, J.; So, B.; Nam, O. Deep-Ultraviolet AlGa<sub>N</sub>/AlN Core-Shell Multiple Quantum Wells on AlN Nanorods via Lithography-Free Method. *Sci. Rep.* **2018**, *8* (1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-19047-6>.
- (250) Walde, S.; Hagedorn, S.; Coulon, P. M.; Mogilatenko, A.; Netzel, C.; Weinrich, J.; Susilo, N.; Ziffer, E.; Matiwe, L.; Hartmann, C.; Kusch, G.; Alasmari, A.; Naresh-Kumar, G.; Trager-Cowan, C.; Wernicke, T.; Straubinger, T.; Bickermann, M.; Martin, R. W.; Shields, P. A.; Kneissl, M.; Weyers, M. AlN Overgrowth of Nano-Pillar-Patterned Sapphire with Different Offcut Angle by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy. *J. Cryst. Growth* **2020**, *531*, 125343. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.125343>.
- (251) Conroy, M.; Zubialevich, V. Z.; Li, H.; Petkov, N.; O'Donoghue, S.; Holmes, J. D.; Parbrook, P. J. Ultra-High-Density Arrays of Defect-Free AlN Nanorods: A “Space-Filling” Approach. *ACS Nano* **2016**, *10* (2), 1988–1994. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b06062>.
- (252) Nicolay, S.; Carlin, J.; Feltin, E.; Butté, R.; Mosca, M.; Grandjean, N.; Ilegems, M. Midinfrared Intersubband Absorption in Lattice-Matched AlInN/GaN Multiple Quantum Wells. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 111106. <https://doi.org/10.1063/1.2045559>.

- (253) Durand, C.; Bougerol, C.; Carlin, J. F.; Rossbach, G.; Godel, F.; Eymery, J.; Jouneau, P. H.; Mukhtarova, A.; Butté, R.; Grandjean, N. M-Plane GaN/InAlN Multiple Quantum Wells in Core-Shell Wire Structure for UV Emission. *ACS Photonics* **2014**, *1* (1), 38–46. <https://doi.org/10.1021/ph400031x>.
- (254) Durand, C.; Carlin, J.-F.; Bougerol, C.; Gayral, B.; Salomon, D.; Barnes, J.-P.; Eymery, J.; Butté, R.; Grandjean, N. Thin-Wall GaN/InAlN Multiple Quantum Well Tubes. *Nano Lett.* **2017**, *17* (6). <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b04852>.
- (255) Butté, R.; Carlin, J.-F.; Feltin, E.; Gonschorek, M.; Nicolay, S.; Christmann, G.; Simeonov, D.; Castiglia, A.; Dorsaz, J.; Buehlmann, H. J.; Christopoulos, S.; Baldassarri Höger von Högersthal, G.; Grundy, A. J. D.; Mosca, M.; Pinquier, C.; Py, M. A.; Demangeot, F.; Frandon, J.; Lagoudakis, P. G.; Baumberg, J. J.; Grandjean, N. Current Status of AlInN Layers Lattice-Matched to GaN for Photonics and Electronics. *J. Phys. D Appl. Phys.* **2007**, *40*, 6328–6344. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/20/S16>.
- (256) Sköld, N.; Wagner, J. B.; Karlsson, G.; Hernán, T.; Seifert, W.; Pistol, M.-E.; Samuelson, L. Phase Segregation in AlInP Shells on GaAs Nanowires. *Nano Lett.* **2006**, *6* (12), 2743–2747. <https://doi.org/10.1021/nl061692d>.
- (257) Heiss, M.; Fontana, Y.; Gustafsson, A.; Wüst, G.; Magen, C.; O'Regan, D. D.; Luo, J. W.; Ketterer, B.; Conesa-Boj, S.; Kuhlmann, a V; Houel, J.; Russo-Averchi, E.; Morante, J. R.; Cantoni, M.; Marzari, N.; Arbiol, J.; Zunger, A.; Warburton, R. J.; Fontcuberta I Morral, A. Self-Assembled Quantum Dots in a Nanowire System for Quantum Photonics. *Nat. Mater.* **2013**, *12* (5), 439–444. <https://doi.org/10.1038/nmat3557>.
- (258) Biasiol, G.; Kapon, E. Mechanisms of Self-Ordering of Quantum Nanostructures Grown on Nonplanar Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81* (14), 2962. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.2962>.
- (259) Mancini, L.; Amirifar, N.; Shinde, D.; Blum, I.; Gilbert, M.; Vella, A.; Vurpillot, F.; Lefebvre, W.; Lardé, R.; Talbot, E.; Pareige, P.; Portier, X.; Ziani, A.; Davesne, C.; Durand, C.; Eymery, J.; Butté, R.; Carlin, J.-F.; Grandjean, N.; Rigutti, L. Composition of Wide Bandgap Semiconductor Materials and Nanostructures Measured by Atom Probe Tomography and Its Dependence on the Surface Electric Field. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (41), 24136–24151. <https://doi.org/10.1021/jp5071264>.
- (260) Arita, M.; Kako, S.; Iwamoto, S.; Arakawa, Y. Fabrication of AlGaIn Two-Dimensional Photonic Crystal Nanocavities by Selective Thermal Decomposition of GaN. *Appl. Phys. Express* **2012**, *5* (12), 126502. <https://doi.org/10.1143/APEX.5.126502>.
- (261) Maier, D.; Alomari, M.; Grandjean, N.; Carlin, J. F.; Diforte-Poisson, M. A.; Dua, C.; Delage, S.; Kohn, E. InAlN/GaN HEMTs for Operation in the 1000 °C Regime: A First Experiment. *IEEE Electron Device Lett.* **2012**, *33* (7), 985–987. <https://doi.org/10.1109/LED.2012.2196972>.
- (262) Grenier, V.; Finot, S.; Jacopin, G.; Bougerol, catherine; Robin, E.; Mollard, N.; Gayral, B.; Monroy, E.; Eymery, J.; Durand, C. UV Emission from GaN Wires with <italic Toggle="yes">m</Italic>-Plane Core-Shell GaN/AlGaIn Multiple Quantum Wells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** (39), 44007–44016. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c08765>.
- (263) Jung, W.-Y.; Kwak, C.-M.; Seol, J.-B.; Park, J. K.; Park, C.-G.; Jeong, Y. K. Observation of Anisotropic Growth and Compositional Discontinuity in AlGaIn Electron-Blocking Layers on GaN Microrods. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18* (3), 1593–1597. <https://doi.org/10.1021/ACS.CGD.7B01554>.
- (264) Zubialevich, V. Z.; Pampili, P.; Parbrook, P. J. Fast Growth of Smooth AlN in a 3 × 2" Showerhead-Type Vertical Flow MOVPE Reactor. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **2018**, *255* (5), 2–7. <https://doi.org/10.1002/pssb.201700472>.
- (265) Michele Conroy; Z. Zubialevich, V.; Haoning Li; Nikolay Petkov; D. Holmes, J.; J. Parbrook, P. Epitaxial Lateral Overgrowth of AlN on Self-Assembled Patterned Nanorods. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *3* (2), 431–437. <https://doi.org/10.1039/C4TC01536C>.
- (266) Finot, S.; Grenier, V.; Zubialevich, V.; Bougerol, C.; Pampili, P.; Eymery, J.; Parbrook, P. J.; Durand, C.; Jacopin, G. Carrier Dynamics near a Crack in GaN Microwires with AlGaIn Multiple Quantum Wells. *Appl. Phys. Lett.* **2020**, *117* (22), 221105. <https://doi.org/10.1063/5.0023545>.
- (267) Grenier, V.; Finot, S.; Gayral, B.; Bougerol, C.; Jacopin, G.; Eymery, J.; Durand, C. Toward Crack-Free Core-Shell GaN/AlGaIn Quantum Wells. *Cryst. Growth Des.* **2021**, *21* (11), 6504–6511. [https://doi.org/10.1021/ACS.CGD.1C00943/SUPPL\\_FILE/CG1C00943\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/ACS.CGD.1C00943/SUPPL_FILE/CG1C00943_SI_001.PDF).
- (268) Einfeldt, S.; Kirchner, V.; Heinke, H.; Dießelberg, M.; Figge, S.; Vogeler, K.; Hommel, D. Strain Relaxation in AlGaIn under Tensile Plane Stress. *J. Appl. Phys.* **2000**, *88* (12), 7029. <https://doi.org/10.1063/1.1326852>.

- (269) Liudi Mulyo, A.; Mukherjee, A.; Høiaas, I. M.; Ahtapodov, L.; Nilsen, T. A.; Toftevaag, H. H.; Vullum, P. E.; Kishino, K.; Weman, H.; Fimland, B. O. Graphene-Based Transparent Conducting Substrates for GaN/AlGaIn Nanocolumn Flip-Chip Ultraviolet Light-Emitting Diodes. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4* (9), 9653–9664. [https://doi.org/10.1021/ACSANM.1C02050/ASSET/IMAGES/LARGE/AN1C02050\\_0006.JPEG](https://doi.org/10.1021/ACSANM.1C02050/ASSET/IMAGES/LARGE/AN1C02050_0006.JPEG).
- (270) Hartensveld, M.; Melanson, B.; Liu, C.; Zhang, J. AlGaIn Nanowires with Inverse Taper for Flexible DUV Emitters. *J. Phys. Photonics* **2021**, *3* (2), 024016. <https://doi.org/10.1088/2515-7647/ABF6BE>.
- (271) Jmerik, V.; Toropov, A.; Davydov, V.; Ivanov, S. Monolayer-Thick GaN/AlN Multilayer Heterostructures for Deep-Ultraviolet Optoelectronics. *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* **2021**, *15* (2100242). <https://doi.org/10.1002/PSSR.202100242>.
- (272) Kamiya, K.; Ebihara, Y.; Shiraishi, K.; Kasu, M. Structural Design of AlN/GaN Superlattices for Deep-Ultraviolet Light-Emitting Diodes with High Emission Efficiency. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99* (15), 151108. <https://doi.org/10.1063/1.3651335>.
- (273) Taniyasu, Y.; Kasu, M. Polarization Property of Deep-Ultraviolet Light Emission from C-Plane AlN/GaN Short-Period Superlattices. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99* (25), 251112. <https://doi.org/10.1063/1.3671668>.
- (274) Toropov, A. A.; Evropeitsev, E. A.; Nestoklon, M. O.; Smirnov, D. S.; Shubina, T. V.; Kaibyshev, V. K.; Budkin, G. V.; Jmerik, V. N.; Nechaev, D. V.; Rouvimov, S.; Ivanov, S. V.; Gil, B. Strongly Confined Excitons in GaN/AlN Nanostructures with Atomically Thin GaN Layers for Efficient Light Emission in Deep-Ultraviolet. *Nano Lett.* **2019**, *20* (1), 158–165. <https://doi.org/10.1021/ACS.NANOLETT.9B03517>.
- (275) Bayerl, D.; Islam, S.; Jones, C. M.; Protasenko, V.; Jena, D.; Kioupakis, E. Deep Ultraviolet Emission from Ultra-Thin GaN / AlN Heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *109*, 241102. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1063/1.4971968>.
- (276) Bayerl, D.; Kioupakis, E. Room-Temperature Stability of Excitons and Transverse-Electric Polarized Deep-Ultraviolet Luminescence in Atomically Thin GaN Quantum Wells. *Appl. Phys. Lett.* **2019**, *115* (13), 131101. <https://doi.org/10.1063/1.5111546>.
- (277) Rong, X.; Wang, X.; Ivanov, S. V.; Jiang, X.; Chen, G.; Wang, P.; Wang, W.; He, C.; Wang, T.; Schulz, T.; Albrecht, M.; Jmerik, V. N.; Toropov, A. A.; Ratnikov, V. V.; Kozlovsky, V. I.; Martovitsky, V. P.; Jin, P.; Xu, F.; Yang, X.; Qin, Z.; Ge, W.; Shi, J.; Shen, B. High-Output-Power Ultraviolet Light Source from Quasi-2D GaN Quantum Structure. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (36), 7978–7983. <https://doi.org/10.1002/adma.201600990>.
- (278) Aiello, A.; Wu, Y.; Pandey, A.; Wang, P.; Lee, W.; Bayerl, D.; Sanders, N.; Deng, Z.; Gim, J.; Sun, K.; Hovden, R.; Kioupakis, E.; Mi, Z.; Bhattacharya, P. Deep Ultraviolet Luminescence Due to Extreme Confinement in Monolayer GaN/Al(Ga)N Nanowire and Planar Heterostructures. *Nano Lett.* **2019**, *19*, 7852–7858. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b02847>.
- (279) Islam, S. M.; Protasenko, V.; Lee, K.; Rouvimov, S.; Verma, J.; Xing, H. (Grace); Jena, D. Deep-UV Emission at 219 Nm from Ultrathin MBE GaN/AlN Quantum Heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *111*, 091104. <https://doi.org/10.1063/1.5000844>.
- (280) Islam, S. M.; Lee, K.; Verma, J.; Protasenko, V.; Rouvimov, S.; Bharadwaj, S.; Xing, H. (Grace); Jena, D. MBE-Grown 232–270 Nm Deep-UV LEDs Using Monolayer Thin Binary GaN/AlN Quantum Heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *110* (4), 041108. <https://doi.org/10.1063/1.4975068>.
- (281) Kobayashi, H.; Ichikawa, S.; Funato, M.; Kawakami, Y. Self-Limiting Growth of Ultrathin GaN/AlN Quantum Wells for Highly Efficient Deep Ultraviolet Emitters. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 1900860. <https://doi.org/10.1002/ADOM.201900860>.
- (282) Liu, C.; Ooi, Y. K.; Islam, S. M.; Xing, H. (Grace); Jena, D.; Zhang, J. 234 Nm and 246 Nm AlN-Delta-GaN Quantum Well Deep Ultraviolet Light-Emitting Diodes. *Appl. Phys. Lett.* **2018**, *112*, 011101. <https://doi.org/10.1063/1.5007835>.
- (283) Shan, M.; Zhang, Y.; Tran, T. B.; Jiang, J.; Long, H.; Zheng, Z.; Wang, A.; Guo, W.; Ye, J.; Chen, C.; Dai, J.; Li, X. Deep UV Laser at 249 Nm Based on GaN Quantum Wells. *ACS Photonics* **2019**, *6*, 2387–2391. <https://doi.org/10.1021/ACSPHOTONICS.9B00882>.
- (284) Shan, M.; Zhang, Y.; Tian, M.; Lin, R.; Jiang, J.; Zheng, Z.; Zhao, Y.; Lu, Y.; Feng, Z.; Guo, W.; Dai, J.; Chen, C.; Wu, F.; Li, X. Transverse Electric Lasing at a Record Short Wavelength 244.63 Nm from GaN Quantum Wells with Weak Exciton Localization. *ACS Photonics* **2021**, *8*, 1264–1270. <https://doi.org/10.1021/ACSPHOTONICS.1C00090>.

- (285) Lutsenko, E. V.; Rzhetski, M. V.; Nagorny, A. V.; Danilchuk, A. V.; Nechaev, D. V.; Jmerik, V. N.; Ivanov, S. V. Stimulated Emission, Photoluminescence, and Localisation of Nonequilibrium Charge Carriers in Ultrathin (Monolayer) GaN/AlN Quantum Wells. *Quantum Electron.* **2019**, *49*, 535. <https://doi.org/10.1070/QEL17035>.
- (286) Wu, Y.; Liu, X.; Wang, P.; Laleyan, D. A.; Sun, K.; Sun, Y.; Ahn, C.; Kira, M.; Kioupakis, E.; Mi, Z. Monolayer GaN Excitonic Deep Ultraviolet Light Emitting Diodes. *Appl. Phys. Lett.* **2020**, *116*, 013101. <https://doi.org/10.1063/1.5124828>.
- (287) Aiello, A.; Wu, Y.; Mi, Z.; Bhattacharya, P. Deep Ultraviolet Monolayer GaN/AlN Disk-in-Nanowire Array Photodiode on Silicon. *Appl. Phys. Lett.* **2020**, *116* (061104). <https://doi.org/10.1063/1.5135570>.
- (288) Mukhtarova, A.; Valdueza-Felip, S.; Redaelli, L.; Durand, C.; Bougerol, C.; Monroy, E.; Eymery, J. Dependence of the Photovoltaic Performance of Pseudomorphic InGaN/GaN Multiple-Quantum-Well Solar Cells on the Active Region Thickness. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *108* (16). <https://doi.org/10.1063/1.4947445>.
- (289) Chung, K.; Lee, C. H.; Yi, G.-C. Transferable GaN Layers Grown on ZnO-Coated Graphene Layers for Optoelectronic Devices. *Science (80-. )*. **2010**, *330*, 655–657.
- (290) Yoo, H.; Chung, K.; Choi, Y. S.; Kang, C. S.; Oh, K. H.; Kim, M.; Yi, G. C. Microstructures of GaN Thin Films Grown on Graphene Layers. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (4), 515–518. <https://doi.org/10.1002/adma.201103829>.
- (291) Gupta, P.; Rahman, A. A.; Hatui, N.; Gokhale, M. R.; Deshmukh, M. M. MOVPE Growth of Semipolar III-Nitride Semiconductors on CVD Graphene. *J. Cryst. Growth* **2013**, *372*, 105–108.
- (292) Ke, W. C.; Liang, Z. Y.; Tesfay, S. T.; Chiang, C. Y.; Yang, C. Y.; Chang, K. J.; Lin, J. C. Epitaxial Growth and Characterization of GaN Thin Films on Graphene/Sapphire Substrate by Embedding a Hybrid-AlN Buffer Layer. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *494* (July), 644–650. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.211>.
- (293) Li, T.; Liu, C.; Zhang, Z.; Yu, B.; Dong, H.; Jia, W.; Jia, Z.; Yu, C.; Gan, L.; Xu, B. GaN Epitaxial Layers Grown on Multilayer Graphene by MOCVD. *AIP Adv.* **2018**, *8* (4). <https://doi.org/10.1063/1.5025899>.
- (294) Heilmann, M.; Munshi, A. M.; Sarau, G.; Göbelt, M.; Tessarek, C.; Fauske, V. T.; Van Helvoort, A. T. J.; Yang, J.; Latzel, M.; Hoffmann, B.; Conibeer, G.; Weman, H.; Christiansen, S. Vertically Oriented Growth of GaN Nanorods on Si Using Graphene as an Atomically Thin Buffer Layer. *Nano Lett.* **2016**, *16* (6), 3524–3532. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00484>.
- (295) Sarau, G.; Heilmann, M.; Latzel, M.; Tessarek, C.; Christiansen, S. GaN-Based Nanorods / Graphene Heterostructures for Optoelectronic Applications. *Phys. Status Solidi* **2019**, *1800454*, 1–12. <https://doi.org/10.1002/pssb.201800454>.
- (296) Kim, J.; Bayram, C.; Park, H.; Cheng, C. W.; Dimitrakopoulos, C.; Ott, J. A.; Reuter, K. B.; Bedell, S. W.; Sadana, D. K. Principle of Direct van Der Waals Epitaxy of Single-Crystalline Films on Epitaxial Graphene. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1–7. <https://doi.org/10.1038/ncomms5836>.
- (297) Liu, Y.; Xu, Y.; Cao, B.; Li, Z.; Zhao, E.; Yang, S.; Wang, C.; Wang, J.; Xu, K. Transferable GaN Films on Graphene/SiC by van Der Waals Epitaxy for Flexible Devices. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **2019**, *216* (11), 1–6. <https://doi.org/10.1002/pssa.201801027>.
- (298) Zhao, E.; Xu, Y.; Cao, B.; Li, Z.; Yang, S.; Wang, J.; Wang, C.; Xu, K. Microstructural and Optical Properties of GaN Buffer Layers Grown on Graphene. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2018**, *57*, 085502.
- (299) Heilmann, M.; Sarau, G.; Göbelt, M.; Latzel, M.; Sadhujan, S.; Tessarek, C.; Christiansen, S. Growth of GaN Micro- and Nanorods on Graphene-Covered Sapphire: Enabling Conductivity to Semiconductor Nanostructures on Insulating Substrates. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15* (5), 2079–2086. <https://doi.org/10.1021/cg5015219>.
- (300) Chung, K.; Yoo, H.; Hyun, J. K.; Oh, H.; Tchoe, Y.; Lee, K.; Baek, H.; Kim, M.; Yi, G.-C. Flexible GaN Light-Emitting Diodes Using GaN Microdisks Epitaxially Laterally Overgrown on Graphene Dots. *Adv. Mater.* **2016**. <https://doi.org/10.1002/adma.201601894>.
- (301) Baek, H.; Lee, C. H.; Chung, K.; Yi, G. C. Epitaxial GaN Microdisk Lasers Grown on Graphene Microdots. *Nano Lett.* **2013**, *13* (6), 2782–2785. <https://doi.org/10.1021/nl401011x>.
- (302) Yoo, D.; Lee, K.; Tchoe, Y.; Guha, P.; Ali, A.; Saroj, R. K.; Lee, S.; Islam, A. B. M. H.; Kim, M.; Yi, G. C. Dimension- and Position-Controlled Growth of GaN Microstructure Arrays on Graphene Films for Flexible Device Applications. *Sci. Reports 2021 111* **2021**, *11* (1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-97048-2>.

- (303) Journot, T.; Okuno, H.; Mollard, N.; Michon, A.; Dagher, R.; Gergaud, P.; Dijon, J.; Kolobov, A. V.; Hyot, B. Remote Epitaxy Using Graphene Enables Growth of Stress-Free GaN. *Nanotechnology* **2019**, *30*, 505603. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab4501>.
- (304) Barbier, C. Epitaxie de GaN Sur Substrat de Graphène, Sorbonne Université, 2021.
- (305) Kumaresan, V.; Largeau, L.; Madouri, A.; Glas, F.; Zhang, H.; Oehler, F.; Cavanna, A.; Babichev, A.; Travers, L.; Gogneau, N.; Tchernycheva, M.; Harmand, J. C. Epitaxy of GaN Nanowires on Graphene. *Nano Lett.* **2016**, *16* (8), 4895–4902. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01453>.
- (306) Babichev, A. V.; Zhang, H.; Guan, N.; Egorov, A. Y.; Julien, F. H.; Messanvi, A.; Durand, C.; Eymery, J.; Tchernycheva, M. Optical Properties of Photodetectors Based on Single GaN Nanowires with a Transparent Graphene Contact. *Semiconductors* **2016**, *50* (8), 1097–1101. <https://doi.org/10.1134/S106378261608008X>.
- (307) Morassi, M.; Guan, N.; Dubrovskii, V. G.; Berdnikov, Y.; Barbier, C.; Mancini, L.; Largeau, L.; Babichev, A. V.; Kumaresan, V.; Julien, F. H.; Travers, L.; Gogneau, L.; Harmand, J.-C.; Tchernycheva, M.; Gobert, T. Selective Area Growth of GaN Nanowires on Graphene Nanodots. **2019**. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00556>.
- (308) Dussaigne, A.; Le Maitre, P.; Haas, H.; Pillet, J.-C.; Barbier, F.; Grenier, A.; Michit, N.; Jannaud, A.; Templier, R.; Vautrey, D.; Rol, F.; Ledoux, O.; Sotta, D. Full InGaN Red (625 Nm) Micro-LED (10 Mm) Demonstration on a Relaxed Pseudo-Substrate. **2021**. <https://doi.org/10.35848/1882-0786/ac1b3e>.
- (309) Li, X.; Jordan, M. B.; Ayari, T.; Sundaram, S.; Gmili, Y. El; Alam, S.; Alam, M.; Patriarche, G.; Voss, P. L.; Salvestrini, J. P.; Ougazzaden, A. Flexible Metal-Semiconductor-Metal Device Prototype on Wafer-Scale Thick Boron Nitride Layers Grown by MOVPE OPEN. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 786. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-00865-7>.
- (310) Karrakchou, S.; Sundaram, S.; Gujrati, R.; Vuong, P.; Mballo, A.; Adjmi, H. E.; Ottapilakkal, V.; El Huni, W.; Bouzid, K.; Patriarche, G.; Ahaitouf, A.; Voss, P. L.; Salvestrini, J. P.; Ougazzaden, A. Monolithic Free-Standing Large-Area Vertical III-N Light-Emitting Diode Arrays by One-Step h-BN-Based Thermomechanical Self-Lift-Off and Transfer. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2021**, *3* (6), 2614–2621. <https://doi.org/10.1021/ACSaelm.1c00206>. SUPPL\_FILE/EL1C00206\_SI\_001.PDF.
- (311) Karrakchou, S.; Sundaram, S.; Ayari, T.; Mballo, A.; Vuong, P.; Srivastava, A.; Gujrati, R.; Ahaitouf, A.; Patriarche, G.; Leichlé, T.; Gautier, S.; Moudakir, T.; Voss, P. L.; Salvestrini, J. P.; Ougazzaden, A. Effectiveness of Selective Area Growth Using van Der Waals H-BN Layer for Crack-Free Transfer of Large-Size III-N Devices onto Arbitrary Substrates. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 21709. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-77681-z>.
- (312) Ayari, T.; Sundaram, S.; Li, X.; El Gmili, Y.; Voss, P. L.; Salvestrini, J. P.; Ougazzaden, A. Wafer-Scale Controlled Exfoliation of Metal Organic Vapor Phase Epitaxy Grown InGaN/ GaN Multi Quantum Well Structures Using Low-Tack Two-Dimensional Layered h-BN. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *108*, 171106. <https://doi.org/10.1063/1.4948260>.
- (313) Singh, D. K.; Pant, R. K.; Nanda, K. K.; Krupanidhi, S. B. Differentiation of Ultraviolet/Visible Photons from near Infrared Photons by MoS<sub>2</sub>/GaN/Si-Based Photodetector. *Appl. Phys. Lett.* **2021**, *119* (12), 121102. <https://doi.org/10.1063/5.0060403>.
- (314) Butanovs, E.; Kadiwala, K.; Gopejenko, A.; Bocharov, D.; Piskunov, S.; Polyakov, B. Different Strategies for GaN-MoS<sub>2</sub> and GaN-WS<sub>2</sub> Core-Shell Nanowire Growth. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *590*, 153106. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153106>.

