

Université de Montréal

**Modification des propriétés optiques de nanofils à base de  
GaN par plasma  $N_2/O_2$**

par

Jason Afonso Ferreira

Département de Physique, Université de Montréal

Faculté des Arts et Sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)  
en Physique

Juillet 2014

© Jason Afonso Ferreira, 2014

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures et postdoctorales

Ce mémoire intitulé :  
**Modification des propriétés optiques de nanofils à base de GaN par plasma N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>**

Présenté par :  
Jason Afonso Ferreira

A été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Michel Moisan, président-rapporteur  
Luc Stafford, directeur de recherche  
Richard Leonelli, co-directeur de recherche  
Carlos Silva, membre du jury



## Résumé

Une sonde électrostatique de Langmuir cylindrique a été utilisée pour caractériser une post-décharge d'un plasma d'ondes de surface de  $N_2-O_2$  par la mesure de la densité des ions et électrons ainsi que la température des électrons dérivée de la fonction de distribution en énergie des électrons (EEDF). Une densité maximale des électrons au centre de la *early afterglow* de l'ordre de  $10^{13} \text{ m}^{-3}$  a été déterminée, alors que celle-ci a chuté à  $10^{11} \text{ m}^{-3}$  au début de la *late afterglow*. Tout au long du profil de la post-décharge, une densité des ions supérieure à celle des électrons indique la présence d'un milieu non macroscopiquement neutre. La post-décharge est caractérisée par une EEDF quasi maxwellienne avec une température des électrons de  $0.5 \pm 0.1 \text{ eV}$ , alors qu'elle grimpe à  $1.1 \pm 0.2 \text{ eV}$  dans la *early afterglow* due à la contribution des collisions vibrationnelles-électroniques (V-E) particulièrement importantes. L'ajout d' $O_2$  dans la décharge principale entraîne un rehaussement des espèces chargées et de la température des électrons suivi d'une chute avec l'augmentation de la concentration d' $O_2$ . Le changement de la composition électrique de la post-décharge par la création de  $NO^+$  au détriment des ions  $N_2^+$  est à l'origine du phénomène. Le recours à cette post-décharge de  $N_2$  pour la modification des propriétés d'émission optique de nanofils purs de GaN et avec des inclusions d'InGaN a été étudié par photoluminescence (PL). Bien que l'émission provenant des nanofils de GaN et de la matrice de GaN recouvrant les inclusions diminue suite à la création de sites de recombinaison non radiatifs, celle provenant des inclusions d'InGaN augmente fortement. Des mesures de PL par excitation indiquent que cet effet n'est pas attribuable à un changement de l'absorption de la surface de GaN. Ceci suggère un recuit dynamique induit par la désexcitation des métastables de  $N_2$  suite à leur collision à la surface des nanofils et la possibilité de passiver les défauts de surface tels

que des lacunes d'azote par l'action d'atomes de  $N_2$  réactifs provenant de la post-décharge. L'incorporation d' $O_2$  induit les mêmes effets en plus d'un décalage vers le rouge de la bande d'émission des inclusions, suggérant l'action des espèces d' $O_2$  au sein même des nanostructures.

**Mots-clés** : post-décharge, plasma micro-onde, sonde de Langmuir, spectroscopie d'émission optique, semi-conducteurs III-V-N, nanofils, interactions plasma-surface

## Abstract

A cylindrical electrostatic Langmuir probe was used to characterize the flowing afterglow of a N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> surface wave plasma. The spatial distribution of the number density of positive and electrons as well as the EEDF were measured. A maximum of the number density of electrons in the mid 10<sup>13</sup> m<sup>-3</sup> was obtained in the center of the *early afterglow*, while it decreased at 10<sup>11</sup> m<sup>-3</sup> early in the *late afterglow*, thus indicating non-macroscopically neutral media all along the flowing afterglow. It is characterized by an EEDF close to a Maxwellian with an electron temperature of 0.5±0.1 eV, while it increased at 1.1±0.2 eV in the *early afterglow* due to the contribution of important vibration-electron collisions. After addition of small amounts of O<sub>2</sub> in the main N<sub>2</sub> microwave discharge, the charged particles densities and electron temperature first strongly increased then decreased with increasing O<sub>2</sub> concentration. A change in the charged population in the afterglow by the creation of NO<sup>+</sup> to the detriment of the N<sub>2</sub><sup>+</sup> ions is responsible of this phenomenon. This N<sub>2</sub> flowing afterglow was later used for plasma-induced modification of pure GaN nanowires and InGaN/GaN dot-in-a-wire heterostructures and characterized by PL. While the band edge emission from GaN nanowires and the GaN matrix of the InGaN/GaN nanowires strongly decreased due to the creation of non-radiative recombination centers in the near-surface region, the emission from the InGaN inclusions strongly increased. PL excitation measurements show that this increase cannot be explained by a plasma-induced shift of the GaN absorption edge. Instead a dynamical annealing process induced by the desexcitation of N<sub>2</sub> metastables following their collision with the nanowire surface and the passivation of surface defects such as nitrogen vacancies by the highly reactive nitrogen atoms in the afterglow are responsible of the increase of the PL intensity. The addition of O<sub>2</sub> gives the same results as the pure N<sub>2</sub> treatment, but a redshift of

the emission band related to the InGaN inclusions is also observed, suggesting an important contribution of the oxygen species.

**Keywords** : flowing afterglow, microwave plasma, Langmuir probe, emission spectroscopy, nitride semiconductors, nanowires, plasma-surface interactions

# Table des matières

Introduction.....	1
Chapitre 1 : Principes généraux et revue de littérature.....	6
1.1 Introduction.....	6
1.2 Physique des plasmas produits par des champs HF .....	7
1.2.1 Revue des méthodes de production des plasmas de laboratoire.....	7
1.2.2 Propriétés générales des plasmas produits par ondes de surface (POS)....	8
1.2.3 Plasmas POS dans N <sub>2</sub> .....	11
1.2.4 Plasmas POS dans N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> .....	18
1.3 Modification post-croissance de nanofils à base de GaN.....	22
1.3.1 Propriétés générales des semi-conducteurs III-V-N.....	22
1.3.2 Luminescence des nanofils de GaN.....	24
1.3.3 Ajustement de la luminescence des nanofils de GaN.....	27
1.4 Conclusion.....	32
Chapitre 2 : Montage expérimental et diagnostics .....	34
2.1 Introduction.....	34
2.2 Réacteurs à plasma et diagnostics .....	34
2.3 Croissance des échantillons et techniques de caractérisation .....	41
2.4 Conclusion .....	46
Chapitre 3 : Caractérisation de la post-décharge N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> .....	47
3.1 Introduction.....	47
3.2 Caractérisation de la post-décharge .....	47
3.3 Conclusion.....	82
Chapitre 4 : Traitement des nanofils à base de GaN .....	83
4.1 Introduction.....	83
4.2 Modification dans N <sub>2</sub> .....	83
4.3 Modification dans N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> .....	106
4.4 Conclusion.....	111



Conclusion et Perspectives .....	113
Bibliographie.....	117

# Liste des notations et symboles

## Acronymes

EEDF : fonction de distribution des électrons en énergie

FNS : first negative system

FPS : first positive system

GaN : nitrure de gallium

GaN-n : nitrure de gallium dopé type-n

GaN-p : nitrure de gallium dopé type-p

HEMTs : transistors à haute mobilité électronique

HF : haute-fréquence

InGaN : nitrure de gallium-indium

DLs : diodes laser

DELs : diodes électroluminescentes

MBE : épitaxie par jet moléculaire

N<sub>2</sub> : azote

NO : oxyde d'azote

O<sub>2</sub> : oxygène

OES : spectroscopie d'émission optique

OML : Orbital motion limited

PL : photoluminescence

PLE : photoluminescence par excitation

POS : plasma d'ondes de surface

SCCM : standard centimeter cube per minute

SPS : second positive system

UV : ultraviolet

YL : bande d'émission dans le jaune

## Symboles

$\vec{E}$  : champ électrique

$r_p$  : rayon de la sonde

$T_e$  : température électronique

$T_{vib}$  : température vibrationnelle

$V_N$  : lacune de  $N_2$

$V_f$  : potentiel flottant

$V_p$  : potentiel plasma

$\lambda$  : libre parcours moyen

$\lambda_D$  : longueur de Debye

$\omega$  : pulsation du champ électrique appliqué

$\omega_{pe}$  : fréquence plasma

$v$  : niveau vibrationnel de nombre quantique  $v$

$\nu_{en}$  : fréquence de collision pour les collisions électrons-neutres

$\theta_a$  : puissance absorbée en moyenne par électron

$\theta_p$  : puissance dissipée en moyenne par électron

## Liste des figures

Figure 1 : Intensité des composantes axiales (---) et radiales (—) du champ électrique dans un plasma d'ondes de surface de géométrie tubulaire (plasma-diélectrique-air)

Figure 2 : Densité électronique observée le long d'une décharge micro-onde d'argon pour différentes fréquences d'excitation.  $Z=0$  correspond à la fin de la colonne à plasma

Figure 3a) : Diagramme d'énergie potentielle de  $N_2$  et de son ion  $N_2^+$ (B); on y voit les états métastables  $N_2(A)$  et  $N_2(a')$  ainsi que les niveaux excités  $N_2(C)$  et  $N_2(B)$

Figure 3b) : Spectre d'émission d'une décharge de  $N_2$ . On note les bandes du 1<sup>er</sup> et du 2<sup>e</sup> systèmes positifs de  $N_2$  ainsi que la bande du 1<sup>er</sup> système négatif de  $N_2^+$ . Les spectres ne sont pas corrigés par la fonction de réponse.

Figure 4 : Simulation par modèle hydrodynamique de la population des métastables  $N_2(A)$  et  $N_2(a')$  le long de la post-décharge (traits pleins). Les mesures expérimentales sont indiquées par les points. Le début de la post-décharge correspond au  $t = 0$  seconde

Figure 5 : Exemple de spectre d'émission de la décharge micro-onde d'azote, sa *early afterglow* et sa *late afterglow*

Figure 6 : Bandes d'émission  $NO_\beta$  et  $NO_\gamma$  dans la *late afterglow* d'un plasma de  $N_2$  résultant de l'ajout d'impuretés d'oxygène dans le plasma principal

Figure 7 : Largeur du gap de semi-conducteurs et de leurs alliages (ligne pleine) et domaine d'émission optique selon le paramètre de maille. La famille III-V-N (encadrée) couvre une largeur spectrale de 200-2000 nm

Figure 8 : Spectres de photoluminescence d'un nanofil de GaN (ligne pleine), d'une couche de GaN de 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (ligne en traits) et d'une couche de GaN de 0.6  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (en pointillé). Les spectres des couches ont été multipliés par un facteur 50

Figure 9 : Défauts ponctuels (lacunes, interstitiels et substitutions) présents dans le GaN et leur emplacement dans la structure de bande

Figure 10 : a) Image TEM d'un nanofil de GaN contenant trois inclusions (quantum dots) d'InGaN, b) Spectres de photoluminescence de ces nanofils InGaN/GaN pour des concentrations d'indium variant entre 15% et 25%. À ce changement de composition correspond un décalage

de la bande d'émission des inclusions d'InGaN

Figure 11 : Spectres de photoluminescence de nanofils exposés à différentes fluences d'ions  $\text{Ga}^+$ . Un décalage vers le bleu de la bande jaunâtre est observable suite à un accroissement de la fluence

Figure 12 : Spectre de photoluminescence de couches minces de GaN avant et après le traitement plasma d'argon (NBE : Near Band Emission, BL : Blue Band, YL : Yellow Band)

Figure 13 : Intensité normalisée avant traitement au plasma de chlore (as-etched) de l'émission provenant de la transition de la bande interdite, puis évolution selon la dose de radicaux d'hydrogène employée lors de la passivation=

Figure 14 : Montage expérimental de la décharge micro-onde de  $\text{N}_2$  utilisé pour la production de la *early* et *late afterglow* dans la chambre de traitement

Figure 15 : Exemple de caractéristique courant-tension dans la post-décharge en flux d'un plasma micro-onde d'azote

Figure 16 : Exemple de spectre d'émission obtenu dans la *early afterglow* d'un POS dans  $N_2$  ainsi que dans  $N_2-O_2$ . Les spectres ne sont pas corrigés pour la fonction de réponse du monochromateur et du détecteur (CCD)

Figure 17 : Images TEM à différentes échelles de grossissement des nanofils d'InGaN/GaN

Figure 18 : Montage expérimental de spectrophotométrie permettant la caractérisation des nanofils d'InGaN/GaN par photoluminescence

Figure 19 : Montage expérimental de la caractérisation par spectrométrie optique de l'absorption du GaN de nanofils par photoluminescence par excitation

Figure 20 : Photoluminescence des inclusions d'InGaN de nanofils d'InGaN/GaN excitées à 352 nm suite à un traitement dans une *early* et dans une *late afterglow* de  $N_2$

Figure 21 : Photoluminescence des inclusions d'InGaN de nanofils d'InGaN/GaN excitées à 352 nm suite à un traitement dans une *late afterglow* de  $N_2-O_2$

Figure 22 : Photoluminescence par excitation des inclusions d'InGaN de nanofils d'InGaN/GaN à 600 nm suite à un traitement de 90 minutes dans une *late afterglow* de  $N_2-O_2$

*À mon tendre père,  
qui m'a donné tout ce qu'il n'a pas reçu*

# Remerciements

Je remercie Michel Moisan, Carlos Silva, Luc Stafford et Richard Leonelli, membres du jury, qui ont procédé à l'évaluation de ce mémoire de maîtrise. Je tiens à remercier mes directeurs de recherche, Luc Stafford et Richard Leonelli pour m'avoir accordé cette opportunité de projet de maîtrise et de m'avoir attribué leur confiance dans mes capacités à mener à terme ce long travail. Ils ont su m'orienter lors des moments difficiles, me conseiller sur les droits chemins à suivre en recherche et sans oublier me transmettre leur passion de la physique. Leur expertise m'a été cruciale sur l'interprétation physique derrière mes nombreux résultats et leur savoir m'a permis la rédaction de mes articles scientifiques.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude envers tous ceux qui de proche ou loin m'ont soutenu et ont été présents lors de ces trois dernières années. Merci à Richard, Jean-Sébastien et Colin pour leur précieuse aide aux laboratoires tant au niveau logistique que mécanique. À mes collègues de bureau, Georges, Mathieu, Jean-Sébastien et Vincent, merci pour ces conversations divertissantes et de votre écoute sur les divers sujets de mon travail. Merci à Danielle pour son aide logistique qui m'a été d'une grande utilité pour les nombreuses heures que j'ai sauvées en laboratoire. Merci à tous les collègues, Amaury, Nizar, Pierre, Olivier, Sabrina, Antoine, Julien, Reetesh, Lanoir pour les moments agréables passés aussi bien à l'université qu'à ceux lors de diverses sorties. Aux stagiaires qui ont participé à l'avancement de mon projet, je tiens à vous remercier de votre contribution, Vincent et Léonie.

Aux membres de ma famille et amis, merci de votre soutien malgré les difficultés rencontrées à suivre ma maîtrise. Par vos gestes de tous les jours, vous m'avez été d'une précieuse aide sans pour le moins en prendre peut-être conscience. La joie rencontrée d'avoir un petit repas chaud en rentrant à la maison après une longue journée passée à effectuer des mesures expérimentales au laboratoire comme un ermite ne représente que la pointe de l'iceberg.

Tout ce soutien et cette expérience en maîtrise m'ont permis de mûrir et d'acquérir les connaissances pour la poursuite de ma carrière professionnelle. Merci à tous!



# Introduction

Les plasmas font partie intégrante de l'Univers. Selon leur gamme de densités et de températures, nous les retrouvons aussi bien dans le Soleil que dans les étoiles et les aurores qui illuminent le ciel. C'est la présence simultanée d'ions (positifs et négatifs) et d'électrons qui assurent la cohésion de ce 4<sup>e</sup> état de la matière. Au cours de la révolution technologique du siècle dernier, l'Homme a étudié les plasmas sous différentes formes et les a utilisés dans diverses applications. Au début, la motivation première était de pouvoir produire une source d'énergie fiable et efficace à partir de la fusion thermonucléaire contrôlée. Ceci a donné lieu au développement de plusieurs réacteurs à plasma à confinement magnétique et inertiel [1] [2] [3]. Depuis, les plasmas se retrouvent dans une multitude de domaines. Par exemple, pour l'éclairage, la fluorescence s'est parfaitement agencée avec les décharges luminescentes pour créer les ampoules fluo-compactes [4] [5]. Dans la filiale de la microélectronique, les plasmas sont maintenant devenus des outils essentiels pour la synthèse de matériaux de pointe ainsi que pour la reproduction de motifs sous-micrométriques (voire nanométriques) dans ces matériaux afin de réaliser des micro- et nano-dispositifs intégrés [6] [7].

Pour répondre aux divers besoins inhérents à ces applications, il est évidemment primordial de maîtriser parfaitement les propriétés physico-chimiques des plasmas et de leurs interactions avec les matériaux. En effet, selon la nature du gaz à partir duquel le plasma est créé, il est possible d'exposer les matériaux à un apport d'énergie issu d'un bombardement ionique ou électronique (effets physiques) et/ou à des espèces réactives (effets chimiques). C'est le contrôle de la nature, du flux et de l'énergie des ions, des électrons et des espèces réactives dans le plasma qui permet d'ajuster l'importance relative des effets physiques et

chimiques mis en jeu dans un procédé. Par exemple, au cours du dépôt de couches minces par pulvérisation dans un plasma créé dans un gaz rare comme l'argon, des ions positifs  $\text{Ar}^+$  sont accélérés vers une cible formée du matériau que l'on désire déposer et vont engendrer l'éjection d'atomes de la cible par pulvérisation physique. Ces atomes pulvérisés sont ensuite transportés dans le plasma vers un échantillon situé à proximité sur lequel ils vont s'adsorber pour ainsi faire croître le matériau sous la forme d'une couche mince [8]. Pour contrôler le procédé, il suffit donc de maîtriser la cinétique de pulvérisation de la cible ainsi que la dynamique de transport, d'adsorption et de croissance des atomes pulvérisés.

De manière similaire à la pulvérisation, il est aussi possible de générer des couches minces par l'évaporation de matériaux. Par exemple, pour obtenir des structures hautement ordonnées comme des couches minces épitaxiales, on place le matériau que l'on désire déposer dans un creuset situé au sein d'une cellule dite de Knudsen. Selon un choix judicieux de la température de la cellule et de la pression dans le réacteur, il est possible de produire un flux moléculaire d'atomes vers un échantillon situé à proximité. Ce procédé de dépôt est appelé épitaxie par jet moléculaire. Pour obtenir des matériaux binaires, ternaires, ou encore quaternaires, plusieurs jets moléculaires peuvent être utilisés simultanément. Dans certains cas, les jets moléculaires peuvent également être couplés à un plasma permettant la production d'atomes issus de la fragmentation d'un gaz moléculaire (par exemple un plasma de  $\text{N}_2$  pour l'incorporation de N dans la couche mince). Au cours des dernières décennies, cette technique d'épitaxie par jets moléculaires assistée par plasma est devenue l'une des meilleures approches pour la synthèse de couches minces épitaxiales de semi-conducteurs III-V-N comme le GaN, l'InN, l'AlN ainsi que leurs alliages. Pour ces matériaux, les atomes du groupe III (Ga, In ou

Al) sont insérés dans des cellules de Knudsen alors que le plasma fournit les atomes de N par la dissociation du  $N_2$  dans un plasma [9].

Depuis plusieurs années, la famille des semi-conducteurs III-V-N et leurs alliages suscitent un grand intérêt pour plusieurs applications électroniques, optoélectroniques et photoniques de pointe. Étant des matériaux à bande interdite directe et variable selon la composition chimique de la couche mince, ils constituent d'excellentes sources de lumière dotées d'une bande spectrale pouvant aller de l'ultraviolet à l'infrarouge. De plus, par leur forte teneur en porteurs de charge, ils possèdent d'excellentes propriétés électroniques. Ainsi, ces semi-conducteurs III-V-N sous forme de couches minces représentent des matériaux de choix pour la fabrication de diodes électroluminescentes (DELs) [10], de diodes laser (DLs) [11] et de transistors à haute mobilité électronique (HEMTs) [12].

Dans la course à la miniaturisation des micro- et nano-dispositifs intégrés, les recherches sur la famille des semi-conducteurs III-V-N s'articulent maintenant autour de structures nanométriques, en particulier les nanofils [13]. Vu leur rapport surface/volume très élevé et l'apparition de phénomènes quantiques à cette échelle, les nanofils de GaN, d'InN, d'AlN ou encore formés d'hétérostructures de ces matériaux offrent plusieurs nouvelles possibilités au niveau des applications. En effet, le passage de la forme couche mince à des nanomatériaux « unidimensionnel » comme les nanofils permet d'obtenir des structures plus rigides et un meilleur transport des porteurs de charge, ce qui est fort intéressant pour plusieurs applications, dont la fabrication de dispositifs électroniques ultrarapides. De plus, comme la surface joue un rôle dominant dans les nanofils, ces structures permettent aussi une sensibilité accrue par rapport à des couches minces traditionnelles [14].

Pour certaines applications, il est néanmoins de grande importance d'ajuster finement les propriétés physiques de ces nanostructures. Ceci pourrait permettre, par exemple, de les doper pour la formation de jonctions p-n (région dopée p et région dopée n) ou encore de modifier leur composition chimique pour ajuster leur émission optique. Comme pour les couches minces, ces modifications peuvent être réalisées pendant leur croissance [15], mais aussi par des techniques post-croissance comme l'implantation [16]. Dans le cas particulier des nanofils à base de GaN, seulement quelques études ont été publiées dans la littérature scientifique sur la fonctionnalisation post-croissance de sorte que l'état des connaissances dans ce domaine demeure à un niveau embryonnaire [17] [18] [19] [20] [21].

Dans ce travail de maîtrise, nous avons exploré une nouvelle approche basée sur la post-décharge en flux d'un plasma micro-onde à pression réduite pour fonctionnaliser, après croissance, des nanofils à base de GaN. Comme nous le verrons dans ce mémoire, ce type de plasmas constitue une approche très prometteuse pour ajuster finement les propriétés d'émission optique de ces nanostructures sans introduire de manière excessive des modifications néfastes comme dans les autres procédés conventionnels (faisceaux d'ions et plasmas).

Dans ce contexte, nous présenterons tout d'abord au Chapitre 1 une revue de la littérature sur la physique des post-décharges en flux dans des mélanges  $N_2/O_2$ . Nous discuterons également de l'état des connaissances dans le domaine de la modification par plasma des semi-conducteurs III-V-N. Au chapitre 2, nous décrivons les grandes lignes du montage expérimental que nous avons mis au point ainsi que les principaux diagnostics utilisés pour la caractérisation du plasma, mais aussi des propriétés optiques des nanostructures avant et après traitement par plasma. Dans le chapitre 3, nous incluons un

article sur la caractérisation par sonde de Langmuir et par spectroscopie optique d'émission de ce réacteur à plasma dans une chimie du gaz plasmagène pertinente pour la modification des nanofils à base de GaN, à savoir,  $N_2/O_2$ . Au chapitre 4, un second article consacré à la modification des nanofils à base de GaN dans ces post-décharges  $N_2/O_2$  sera présenté. Finalement après une conclusion, nous présenterons quelques perspectives de recherche qui pourraient faire suite à ces travaux.

# Chapitre 1 : Principes généraux et revue de littérature

## 1.1 Introduction

Tel que mentionné précédemment, les technologies faisant appel aux plasmas créés en laboratoire se sont imposées au cours des dernières décennies dans nombre de procédés industriels. Dans bien des cas, l'intérêt croissant suscité par l'utilisation des plasmas tient à ce qu'ils mettent en présence une grande variété de particules et de rayonnements pouvant réagir de manière sélective avec la matière organique et inorganique. Ce milieu souvent hors-équilibre thermodynamique (température des électrons largement supérieure à celles des ions et des neutres) représente ainsi un outil très attrayant, procurant une solution économique et écologique à divers problèmes difficiles, voire impossibles, à résoudre par les approches physiques ou chimiques traditionnelles.

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord une revue de la littérature sur les diverses techniques de production de plasmas de laboratoire par des champs électromagnétiques de haute fréquence (HF). Nous discutons ensuite des propriétés de la post-décharge en flux des plasmas HF dans  $N_2$  ainsi que dans des mélanges  $N_2/O_2$  pertinents pour la modification des semi-conducteurs III-V-N. Par la suite, nous exposons un aperçu des propriétés physiques des nanostructures à base de semi-conducteurs III-V-N, plus particulièrement l'émission optique des nanofils à base de GaN. Nous présentons finalement une revue critique des différentes approches de modification post-croissance utilisées jusqu'ici dans la littérature pour ajuster les propriétés de ces nanomatériaux.

## 1.2 Physique des plasmas produits par des champs HF

### 1.2.1 Revue des méthodes de production des plasmas de laboratoire

L'un des plus moyens les plus simples de produire un plasma de laboratoire repose sur l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes. Si la tension appliquée est suffisante pour enclencher le processus d'ionisation primaire et d'avalanche électronique (ionisation secondaire), il y a création d'une très grande quantité de paires électrons-ions et donc circulation d'un courant continu entre les deux électrodes. De manière similaire, il est possible de produire des plasmas au moyen de champs électriques oscillants de pulsation  $\omega$ . Dans le cas de champs dits de basse fréquence (c'est-à-dire des pulsations  $\omega$  largement inférieures à la fréquence de collisions pour les collisions électron-neutres,  $\nu_{en}$ ), les électrons subissent plusieurs collisions sur l'échelle de temps du champ électrique instantané. Ceci permet d'établir un état « quasi-stationnaire » en tout temps de la période d'oscillation du champ, donnant ainsi lieu à un plasma à chaque instant  $t$  similaire à celui des plasmas en courant continu. Au contraire, lorsque  $\omega$  devient plus élevé, les électrons ne peuvent plus suivre les variations temporelles du champ électrique appliqué de sorte qu'ils vont plutôt répondre au champ moyen (moyenne sur plusieurs oscillations du champ HF). Si le milieu est suffisamment collisionnel, c'est-à-dire si  $\nu_{en}$  est de l'ordre de  $\omega$ , il y a transfert d'énergie du champ électrique oscillant vers les électrons du plasma, un mécanisme couramment appelé chauffage collisionnel ou encore chauffage ohmique. Dans de tels cas, la puissance absorbée en moyenne par électron,  $\theta_a$ , est donnée par [22]

$$\theta_a = \frac{e^2 E_o^2}{2m_e} \frac{\nu_{en}}{\nu_{en}^2 + \omega^2} \quad (1)$$

Dans l'équation (1), l'intensité du champ électrique  $E_0$  n'est pas celle du champ électrique appliqué, mais bien celle du champ d'entretien du plasma. Celle-ci est déterminée, à l'état stationnaire, par l'équilibre entre la puissance absorbée en moyenne par électron,  $\theta_a$ , et la puissance dissipée en moyenne par électron via les collisions élastiques et inélastiques,  $\theta_p$  [22]. Au cours des dernières années, ces paramètres  $\theta_a$  et  $\theta_p$  sont devenus des incontournables pour décrire l'efficacité des plasmas produits par des champs HF.

### **1.2.2 Propriétés générales des plasmas produits par ondes de surface (POS)**

Parmi l'éventail des plasmas HF, ceux produits par des ondes électromagnétiques de surface (POS) possèdent l'avantage de ne pas nécessiter d'électrodes à l'intérieur de l'enceinte contenant le plasma, évitant ainsi les problèmes de contamination par l'érosion des électrodes. De plus, les recherches des dernières décennies sur le développement de lanceurs d'ondes électromagnétiques de surface ont fait en sorte que ce type de plasmas permet maintenant un excellent couplage entre la source d'énergie HF et le plasma, c'est-à-dire des niveaux de puissance réfléchi pratiquement nuls [23]. Par ailleurs, les POS sont caractérisés par une extraordinaire souplesse en termes de paramètres opératoires (fréquence d'excitation, dimension du réacteur, nature et pression du gaz plasmagène). Ceci constitue un attrait considérable non seulement pour des études fondamentales de l'influence de ces paramètres sur l'évolution des propriétés physico-chimiques du plasma, mais aussi pour le développement de nouvelles technologies basées sur de tels plasmas.

De manière générale, les POS peuvent être produits dans des configurations tubulaires ou planaires. Dans les systèmes tubulaires, un lanceur d'onde situé autour d'un long tube



diélectrique (par exemple de la silice fondue) permet de convertir un rayonnement électromagnétique issu d'un générateur de puissance en une onde guidée se propageant le long du tube. Les caractéristiques de propagation et d'atténuation de cette onde guidée peuvent être obtenues par la résolution des équations de Maxwell dans le milieu dissipatif en appliquant les conditions aux limites aux interfaces plasma-diélectrique et diélectrique-air [24]. La figure 1 présente un exemple de distribution du champ électrique dans un POS pour le mode à symétrie azimutale. L'intensité du champ est maximale à la surface du diélectrique, d'où l'appellation onde de surface.

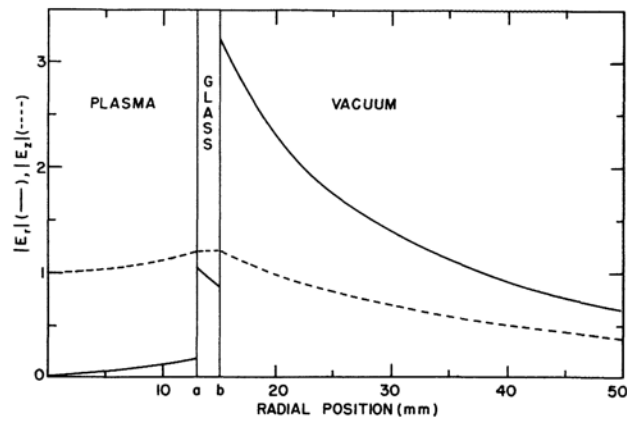


Figure 2 : Intensité des composantes axiales (---) et radiales (—) du champ électrique dans un plasma d'ondes de surface de géométrie tubulaire (plasma-diélectrique-air) [24]

Tout au long de son parcours dans le plasma, l'onde peut déposer de l'énergie par chauffage collisionnel par les électrons primaires. Les propriétés physico-chimiques d'un POS comme la densité et la température des électrons, ou encore la densité d'espèces neutres réactives dans les plasmas réactifs, deviennent alors régies par la distribution axiale du dépôt

de puissance de l'onde vers les électrons du plasma. Dans bien des cas, la densité d'électrons diminue quasi-linéairement avec la position axiale par rapport à l'excitateur de l'onde de surface tel qu'illustré à la figure 2 pour plusieurs fréquences d'excitation dans un plasma d'argon. Lorsque la densité d'électrons s'approche de la densité « critique » (c'est-à-dire lorsque la pulsation des électrons  $\omega_{pe}$  devient comparable à la pulsation de l'onde  $\omega$ ), l'onde électromagnétique ne peut plus se propager de sorte que le dépôt de puissance cesse et le plasma s'arrête brusquement. À titre d'exemple, pour une fréquence d'excitation de 2.45 GHz ( $\omega=15.4 \times 10^9$  rad/s), la densité critique dans un tube de silice fondue est autour de  $3.4 \times 10^{11}$  cm<sup>-3</sup>. Dans certains cas, le plasma peut toutefois s'étendre légèrement au-delà de cette valeur critique à cause de phénomènes de diffusion et de convection [25] [26].

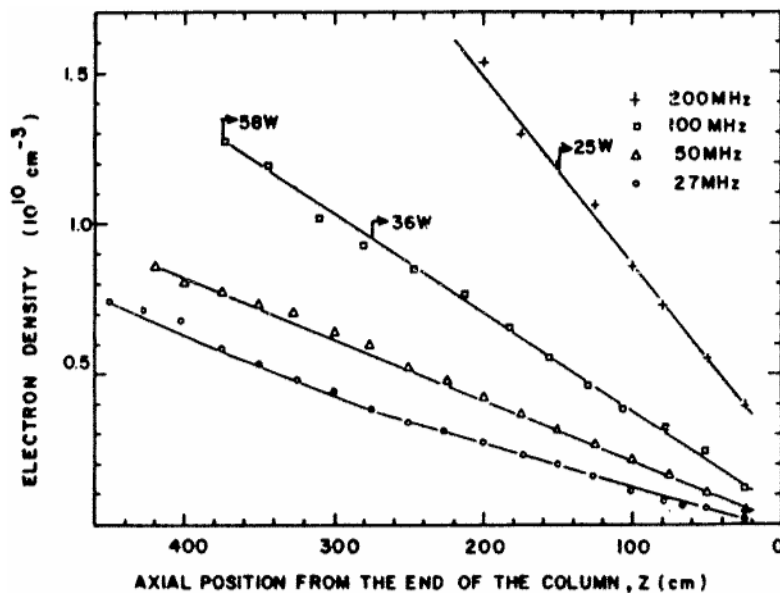


Figure 2 : Densité électronique observée le long d'une décharge micro-onde d'argon pour différentes fréquences d'excitation.  $Z=0$  correspond à la fin de la colonne à plasma [27].

### 1.2.3 Plasmas POS dans N<sub>2</sub>

Dans les plasmas moléculaires comme l'azote, les électrons sont non seulement impliqués dans la formation de paires électrons-ions et dans la création d'atomes d'azote par dissociation de la molécule de N<sub>2</sub>, ils sont aussi responsables de l'excitation du N<sub>2</sub> dans les niveaux électroniques, vibrationnels et rotationnels illustrés à la figure 3a). C'est la désexcitation radiative de ces niveaux qui donne lieu aux bandes ro-vibrationnelles des plasmas de N<sub>2</sub>. Par exemple, c'est de la désexcitation du N<sub>2</sub>(C) vers le N<sub>2</sub>(B) que résulte l'émission du second système positif (SPS, 280 nm - 500 nm) et c'est la désexcitation du N<sub>2</sub>(B) vers le N<sub>2</sub>(A) qui mène à l'émission du premier système positif (FPS, 500 nm -1000 nm). Une fois la molécule ionisée, c'est la désexcitation du niveau excité N<sub>2</sub><sup>+</sup>(B) vers l'état fondamental N<sub>2</sub><sup>+</sup>(X) qui explique l'émission du premier système négatif (FNS) dont la plus intense tête de bande ro-vibrationnelle est à 391 nm (tête de bande). Il est important de préciser que les niveaux N<sub>2</sub>(A) et N<sub>2</sub>(a') à la figure 3a) sont dits métastables puisque leur probabilité de désexcitation radiative est extrêmement faible. La désexcitation de ces niveaux s'effectue ainsi majoritairement par des processus collisionnels, par exemple, par collision avec les parois du réacteur ou encore avec des atomes et molécules en phase gazeuse. Un exemple de spectre comprenant les émissions du SPS, FPS et FNS est illustré à la figure 3b).

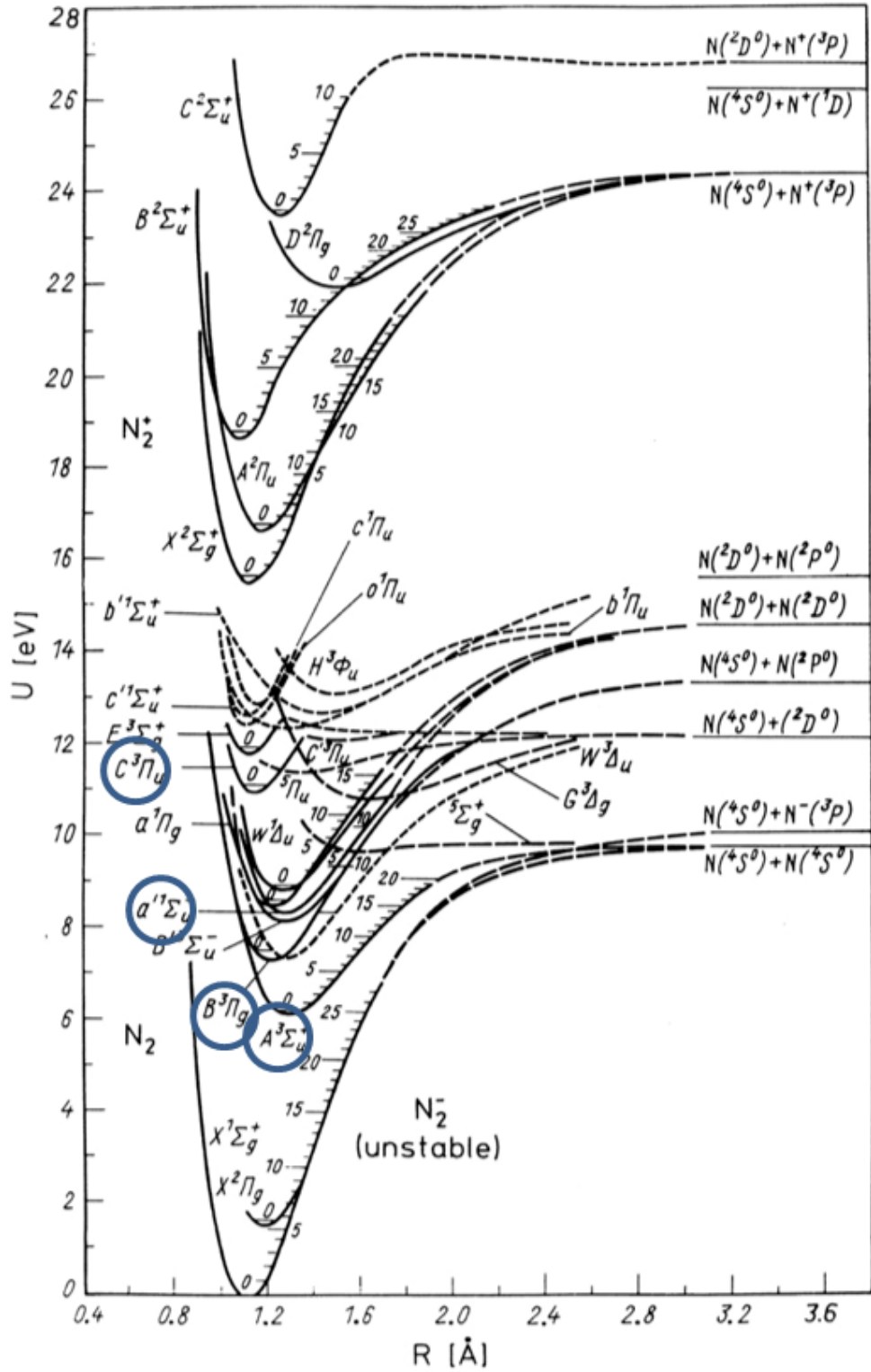


Figure 3a) : Diagramme d'énergie potentielle de  $N_2$  et de son ion  $N_2^+(B)$ ; on y voit les états métastables  $N_2(A)$  et  $N_2(a')$  ainsi que les niveaux excités  $N_2(C)$  et  $N_2(B)$ . [28]

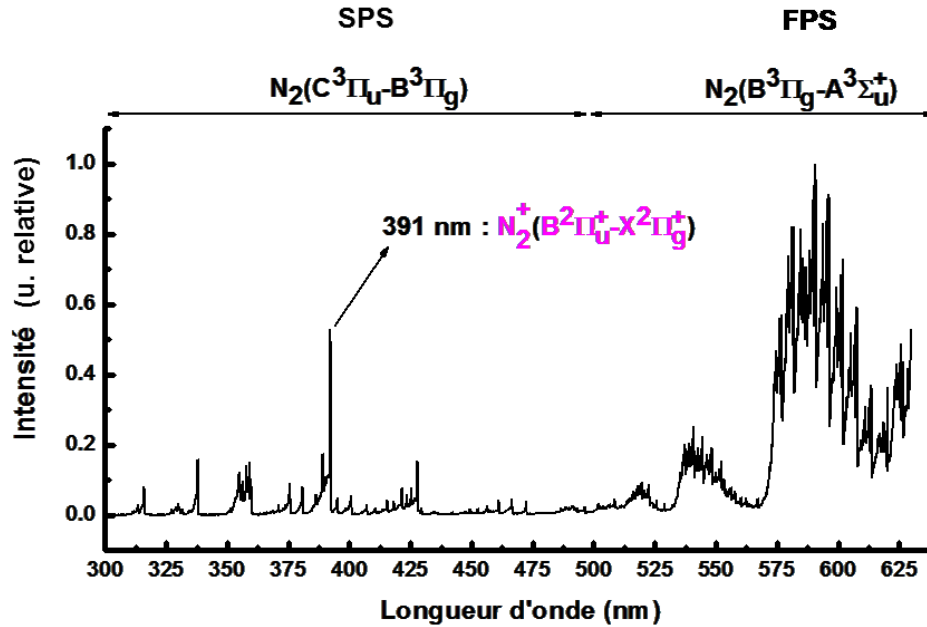
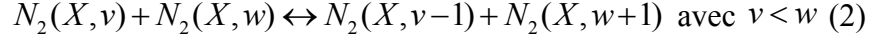
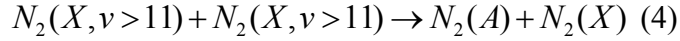
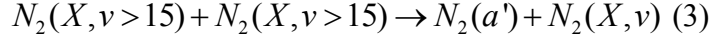


Figure 3b) : Spectre d'émission d'une décharge de N<sub>2</sub>. On note les bandes du 1<sup>er</sup> et du 2<sup>e</sup> systèmes positifs de N<sub>2</sub> ainsi que la bande du 1<sup>er</sup> système négatif de N<sub>2</sub><sup>+</sup>. Les spectres ne sont pas corrigés par la fonction de réponse.

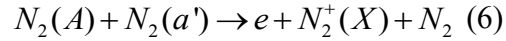
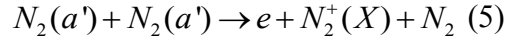
Dans les plasmas de N<sub>2</sub>, les niveaux électroniques, vibrationnels et rotationnels illustrés à la figure 3a) sont majoritairement peuplés par des collisions électroniques sur leur état fondamental N<sub>2</sub>(X). En absence d'électrons énergétiques, par exemple, dans la post-décharge à l'extérieur de la région alimentée par le champ HF, c'est-à-dire dans la zone sombre loin de la zone critique où  $\omega \sim \omega_{pe}$ , certains de ces niveaux peuvent aussi être créés via un mécanisme de pompage vibrationnel-vibrationnel (V-V). En effet, les collisions entre les états vibrationnels N<sub>2</sub>(X,v) et N<sub>2</sub>(X,w) (où v et w sont les nombres vibrationnels des deux niveaux) peuvent donner lieu à des niveaux hautement énergétiques, c'est-à-dire avec des valeurs de nombres vibrationnels élevés [29]



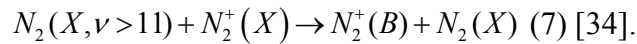
Une fois les proportions d'états  $N_2(X, v)$  et  $N_2(X, w)$  suffisamment élevés, des collisions entre ces niveaux peuvent donner lieu aux métastables  $N_2(A)$  et  $N_2(a')$  par les réactions [30] [31]:



Ces métastables constituent des réservoirs d'énergie importants pour la décharge, mais aussi pour l'interaction plasma-matériau comme nous le verrons au chapitre 4. Par des collisions binaires entre métastables, il est aussi possible de produire des paires électrons-ions via les réactions d'ionisation associative [32] [33]



Contrairement aux post-décharges de gaz rares, cette résurgence de charges électriques loin de la région alimentée par le champ HF offre à la post-décharge d'azote une distribution axiale d'intensité lumineuse bien particulière. En effet, suite à l'émission orangée principale du plasma HF, on retrouve une région sombre (dans laquelle le pompage V-V s'effectue), puis soudainement une région rosée, couramment appelée *early afterglow* (*pink afterglow*), résultant de l'émission du premier système négatif de  $N_2^+$ . Dans cette région, la création des états  $N_2^+(B)$  donnant lieu à l'émission intense du FNS résulte des collisions



L'emplacement précis de la *early afterglow* par rapport au plasma HF principal est étroitement lié aux cinétiques des réactions citées ci-haut, et par conséquent, à la pression d'opération et au débit du gaz dans le tube. À hautes pressions et faibles débits, les collisions étant nombreuses, la *early afterglow* se situe près du plasma principal. Au contraire, à plus faibles pressions et plus forts débits, elle se situe beaucoup plus loin.

Plusieurs auteurs ont effectué des simulations de la post-décharge d'azote afin de mettre en évidence cette formation de la *early afterglow* (proche post-décharge), loin de la zone principale du plasma. La figure 4 présente un exemple de simulations hydrodynamiques des densités de  $N_2(A)$  et de  $N_2(a')$  telles qu'obtenues par Guerra *et al.* [29]. Dans les deux cas, les données sont rapportées en fonction du temps écoulé dans la post-décharge en flux,  $t=0$  correspondant à la fin du plasma principal. Pour les deux espèces, on note une chute de la densité en aval du plasma alimenté par le champ HF, c'est-à-dire dans la zone sombre. Par la suite, on remarque une augmentation significative des deux densités  $N_2(A)$  et  $N_2(a')$  autour de 10 ms, soit dans la *early afterglow* (proche post-décharge). Dans l'ensemble, la densité de  $N_2(A)$  est nettement plus importante que celle de  $N_2(a')$ . Ceci s'explique par le fait que l'état  $N_2(a')$  se situe plus haut dans le diagramme d'énergie de l'azote (voir Fig. 3a). La création du  $N_2(a')$  nécessite ainsi des niveaux vibrationnels  $N_2(X,v)$  plus énergétiques qui sont évidemment moins peuplés (voir les réactions 3 et 4).

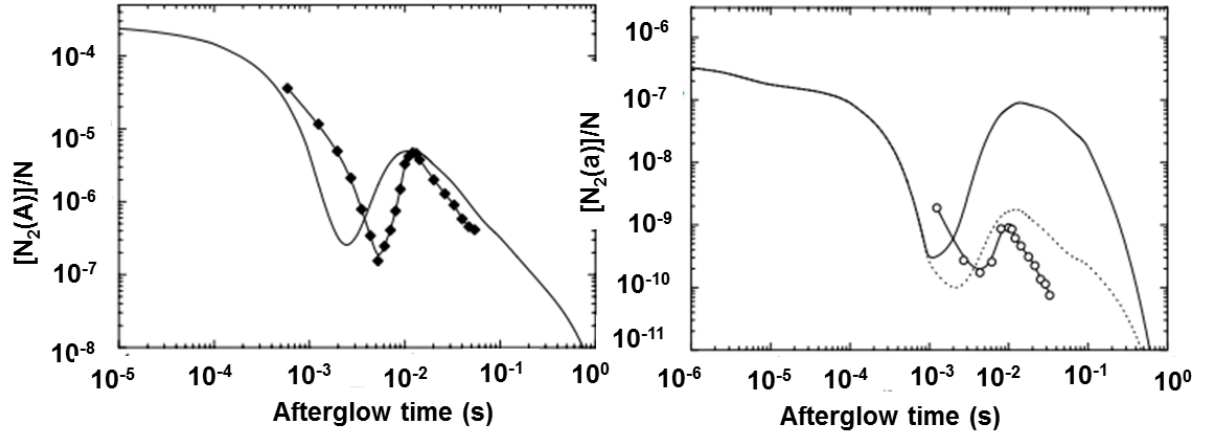
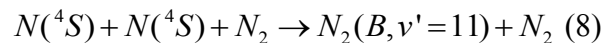


Figure 4 : Simulation par modèle hydrodynamique de la population des métastables  $N_2(A)$  et  $N_2(a')$  le long de la post-décharge (traits pleins). Les mesures expérimentales sont indiquées par les points. Le début de la post-décharge correspond au  $t = 0$  seconde. [29]

La figure 4 indique qu'au-delà de 10 ms, la densité des deux espèces  $N_2(A)$  et  $N_2(a')$  diminue abruptement. Cette baisse considérable des espèces énergétiques (ions, électrons, métastables) donne lieu à une deuxième post-décharge couramment, appelée *late afterglow* (décharge lointaine). Contrairement à la *early afterglow* qui est séparée du plasma principal par une zone sombre, le passage de la *early* à la *late afterglow* est beaucoup moins prononcé. Dans des conditions de *late afterglow* véritables (absence totale de particules chargées), l'émission de la décharge est orangée et résulte presque exclusivement du premier système positif de  $N_2$ . En effet, grâce au long temps de vie des atomes d'azote  $N(^4S)$  créés par dissociation du  $N_2$  par impact électronique dans le plasma principal ainsi que dans la *early afterglow*, les états  $N_2(B)$  donnant lieu à l'émission du FPS peuvent être créés par





Les différentes régions des plasmas d'azote peuvent ainsi être facilement distinguées par leurs spectres d'émission optique. Tel qu'illustré à la figure 5, le plasma principal montre les trois systèmes, SPS (280 nm – 500 nm), FNS (tête de bande principale à 391 nm) et FPS (500 nm – 1000 nm). Dans la *early afterglow*, la bande du  $N_2^+$  prend de l'importance (réaction 7), alors que dans la *late afterglow*, elle a pratiquement disparue. La forme du FPS diffère également grandement entre les trois régions. Dans la décharge, les états vibrationnels de tous les niveaux électroniques sont peuplés par collisions électroniques, de sorte que leur spectre d'émission (dont celui du  $N_2(B)$ ) est analogue à celui d'une fonction de distribution en énergie des niveaux vibrationnels caractérisée par une température,  $T_{vib}$ . Au contraire, dans les deux post-décharges, les distributions énergétiques des niveaux vibrationnels n'obéissent plus nécessairement à une distribution de Maxwell-Boltzmann. En effet, les niveaux de plus haute énergie étant plus peuplés par le pompage V-V (réaction 2), ils joueront un plus grand rôle sur la signature spectrale du FPS (plus faibles longueurs d'onde). Dans la *late afterglow*, c'est l'émission issue du niveau  $N_2(B, v'=11)$  à 580 nm qui devient préminente due à la recombinaison des atomes  $N(^4S)$  (réaction 8).

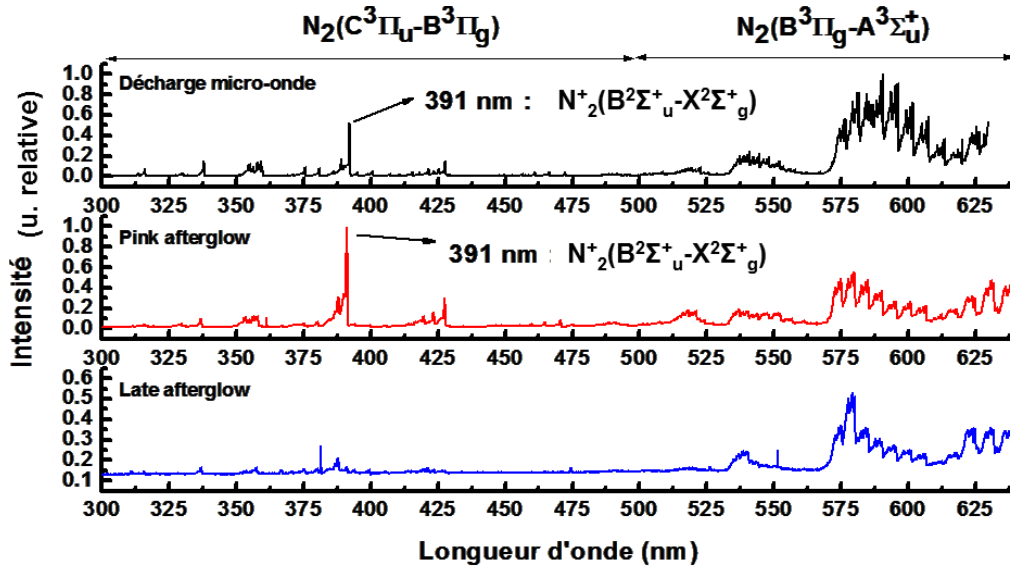


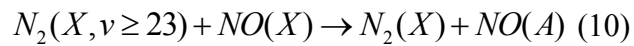
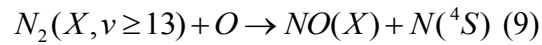
Figure 5 : Exemple de spectre d'émission de la décharge micro-onde d'azote, sa *early afterglow* et sa *late afterglow*.

#### 1.2.4 Plasmas POS dans $N_2-O_2$

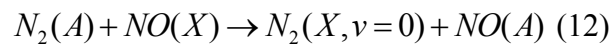
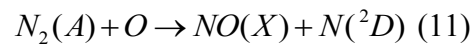
L'incorporation de traces de gaz étrangers au POS d'azote permet d'obtenir de nouvelles propriétés physico-chimiques. À titre d'exemple, l'argon est souvent utilisé pour obtenir des degrés de dissociation de  $N_2$  par impact électronique plus importants [35]. Ceci s'explique par le fait que l'argon est moins gourmand que l'azote d'un point de vue du bilan de puissance (valeurs de  $\theta_p$  plus faibles), offrant ainsi une plus grande densité de charges pour la même puissance absorbée. L'oxygène est aussi fréquemment mélangé à l'azote du fait de la proximité de tels mélanges avec la composition de l'air ambiant. Dans de tels plasmas  $N_2/O_2$ , plusieurs nouvelles particules apparaissent, ce qui influence non seulement l'efficacité de la décharge elle-même comme dans les mélanges  $Ar/N_2$ , mais également les cinétiques réactionnelles des post-décharges. Plus particulièrement, en présence d'oxygène dans le

plasma d'azote, des états vibrationnels  $O_2(X, v' > 0)$ , des niveaux métastables ( $O_2(a)$  et  $O_2(b)$ ), des ions positifs et négatifs ( $O_2^+$ ,  $O^+$  et  $O^-$ ) ainsi que des espèces atomiques  $O(^3P)$  apparaissent dans le plasma et les post-décharges. Le mélange  $N_2/O_2$  entraîne aussi forcément la formation de composés mixtes tels que NO et  $NO_2$ .

Dans le plasma alimenté par le champ HF, l'introduction de traces d' $O_2$  dans  $N_2$  a pour conséquence majeure de changer la structure vibrationnelle du  $N_2(X)$ , et donc la cinétique de formation des post-décharges, via les collisions avec O et NO [36]

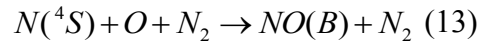


En plus de consommer des niveaux de haute énergie vibrationnelle, l'ajout d' $O_2$  influence également la cinétique réactionnelle des métastables, et par conséquent, la dynamique de création des paires électrons-ions dans la *early afterglow*, via les collisions [36]

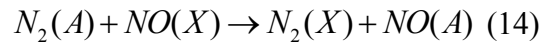


Ainsi, l'introduction d' $O_2$  dans le plasma de  $N_2$  via les collisions 9-12 a pour effet néfaste la destruction de la *early afterglow* en restreignant non seulement la formation de niveaux vibrationnels hautement énergétiques dans le pompage V-V (réaction 2) mais aussi la cinétique de formation des paires électrons-ions par ionisation associative (réactions 5 et 6) [37]. De manière générale, la *early afterglow* perd donc sa luminosité rosée pour finir par disparaître complètement lorsque le pourcentage d' $O_2$  ajouté devient trop important.

Quant à la *late afterglow*, elle est toujours composée en majorité d'espèces d'azote atomique de longue durée de vie comme le  $N(^4S)$ , mais aussi d'espèces d'oxygène atomique et les multiples réactions qui dérivent de leur association en phase gazeuse ainsi que sur les parois du réacteur. En particulier, l'association du N et du O produit l'état NO(B) [38]



Quant à l'état NO(A), il est produit par la réaction [38]



Ce sont ces formes excitées NO(B) et NO(A) qui sont responsables des intenses bandes d'émission UV  $NO_\beta$  (202-527 nm) et  $NO_\gamma$  (196-346 nm) couramment observées dans les *late afterglow* des plasmas HF dans  $N_2/O_2$  (voir exemple de spectre à la figure 6). Ces photons hautement énergétiques (faibles longueurs d'onde) peuvent ainsi être utilisés pour plusieurs applications, dont la stérilisation d'objets médicaux visant à inactiver le matériel génétique des bactéries [39]. Un autre intérêt des post-décharges dans  $N_2/O_2$  est la présence d'une forte concentration d'azote et d'oxygène atomiques à longue durée de vie, offrant ainsi une réactivité notable pour la fonctionnalisation et la gravure de surfaces, en particuliers les matériaux polymères [40] [41].

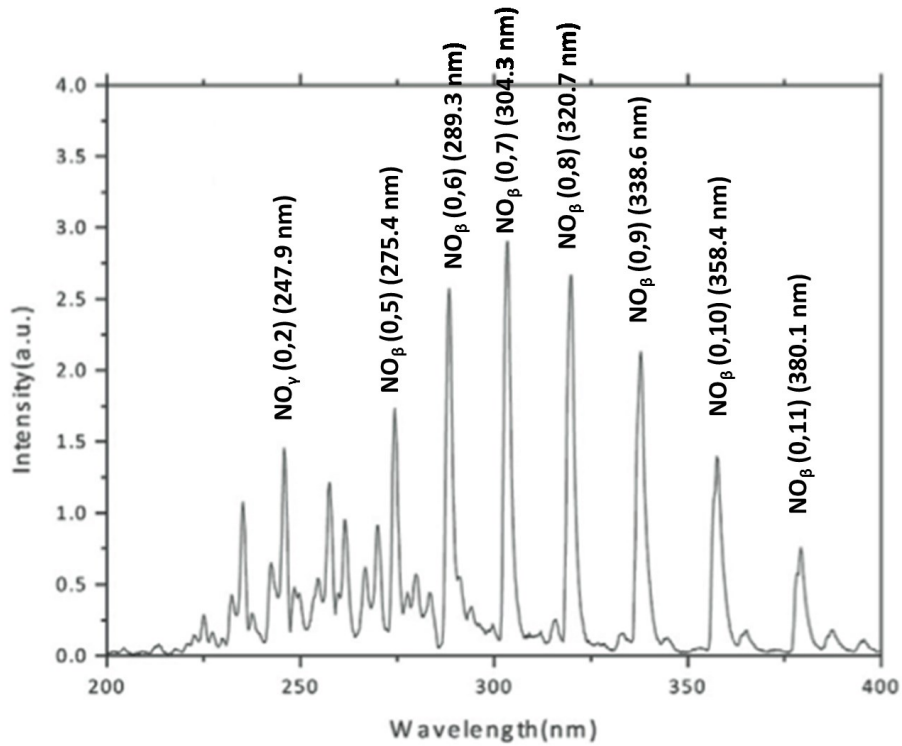


Figure 6 : Bandes d'émission  $\text{NO}_\beta$  et  $\text{NO}_\gamma$  dans la *late afterglow* d'un plasma de  $\text{N}_2$  résultant de l'ajout d'impuretés d'oxygène dans le plasma principal. [42]

L'un des avantages principaux du recours à la post-décharge en flux des plasmas HF plutôt qu'au plasma lui-même pour ces diverses applications repose sur la faible quantité de particules chargées dans les post-décharges, minimisant ainsi la dégradation des matériaux suite au bombardement ionique de la surface. Bien que les mesures présentées dans la littérature sur les populations d'ions et d'électrons dans les post-décharges des plasmas à pression réduite soient peu conséquentes, il est généralement admis que l'ion dominant dans les décharges d'azote est  $\text{N}_2^+(\text{X})$  et que celui-ci est créé par ionisation associative (réactions 5 et 6). Cependant, en présence d'oxygène dans le plasma de  $\text{N}_2$ , les contributions relatives des diverses espèces ioniques n'ont jamais été clairement établies. Certains auteurs ont postulé une

contribution non négligeable des ions  $\text{NO}^+(\text{X})$  dû à des collisions  $\text{N}(^2\text{P}) + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{NO}^+ + e$  [43]. Par contre, l'importance de l'ion  $\text{NO}^+$  n'a pas encore été mise en évidence par des mesures expérimentales. Nous reviendrons sur ce point au chapitre 3.

## **1.3 Modification post-croissance de nanofils à base de GaN**

### **1.3.1 Propriétés générales des semi-conducteurs III-V-N**

Les semi-conducteurs du groupe III à base d'azote et leurs alliages ont été largement étudiés au cours des dernières années en vertu de leurs propriétés uniques qui les distinguent des autres semi-conducteurs conventionnels. Ces matériaux possèdent notamment une haute mobilité électronique ( $<440 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  pour le GaN), une capacité calorifique élevée ( $C_p = 38.1 + 8.96 \times 10^{-3} T$  à pression constante pour le GaN) ainsi qu'une bonne conductivité thermique ( $1.3 \text{ Wcm}^{-1}\text{C}^{-1}$  pour le GaN), les rendant ainsi très intéressants pour des applications électroniques à haute puissance et fonctionnant à haute température. Ils possèdent également une structure de bandes à gap direct de sorte qu'ils sont considérés comme d'excellents émetteurs de lumière [44]. De plus, leur émission couvre une grande portion du spectre électromagnétique avec l'InN à 1.9 eV, le GaN à 3.4 eV et l'AlN à 6.2 eV. En les combinant, il est ainsi possible d'ajuster l'émission de l'infrarouge à l'ultraviolet comme l'indique la figure 7.

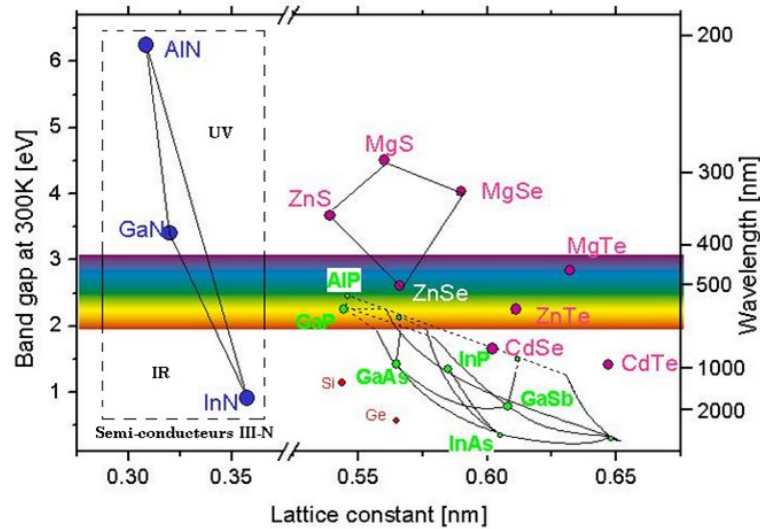


Figure 7 : Largeur du gap de semi-conducteurs et de leurs alliages (ligne pleine) et domaine d'émission optique selon le paramètre de maille. La famille III-V-N (encadrée) couvre une largeur spectrale de 200-2000 nm.

Ces propriétés intrinsèques des semi-conducteurs III-V-N permettent de les exploiter dans plusieurs domaines d'applications, dont les transistors à haute mobilité électronique (HEMTs), les diodes électroluminescentes (DELs) et les diodes lasers (DLs). Par exemple, c'est grâce au GaN et aux alliages InGaN que le marché de l'émission violet-bleu des DELs a vu le jour au début des années 1990. Plus récemment, les DLs à base de GaN sont devenues des éléments clés pour le stockage de données fonctionnant sur le principe du Blu-ray [45]. Par ailleurs, il se produit à la surface de ces matériaux une persistance de la photoconductivité, c'est-à-dire un changement de conductivité électrique qui perdure, et ce, même après l'extinction de l'excitation par les photons incidents. Les photo-capteurs du spectre UV reposent justement sur cette propriété [46]. En combinant cette dynamique de génération de photocourant selon la nature de la surface, il est aussi possible d'utiliser le GaN comme capteur de gaz [47].

### 1.3.2 Luminescence des nanofils de GaN

Tel que mentionné précédemment, le GaN constitue un excellent émetteur de lumière. Pour illustrer ce phénomène, la figure 8 présente un exemple de spectre de photoluminescence du GaN sous différentes formes : couches minces d'épaisseurs variables et nanofils. De manière générale, les spectres indiquent la présence d'une bande d'émission correspondant à la largeur de la bande interdite (3.4 eV ou 365 nm). En effet, si l'énergie du faisceau laser incident utilisée pour les mesures de photoluminescence est supérieure à celle du gap du GaN, l'absorption de l'énergie lumineuse dans le GaN engendre la création d'un exciton (paire électron-trou) par le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Par la suite, le processus de relaxation dû au passage de l'électron de la bande de conduction à la bande de valence (recombinaison de l'exciton) résulte en une émission observée à 3.4 eV, soit exactement la largeur de la bande interdite (figure 9). Si le processus de recombinaison implique des états intermédiaires dans le gap résultant de défauts ponctuels dans le GaN (par exemple des lacunes ou des interstitiels d'azote, des lacunes ou des interstitiels de gallium, ou encore des substitutions d'azote dans des sites de gallium ou l'inverse) plutôt qu'uniquement les bandes de conduction et de valence, l'émission devient alors tributaire du gap d'énergie entre ces états. À titre d'exemple, les lacunes d'azote dans le GaN ( $V_N$ ) donnent lieu à de l'émission dans le jaune comme le montrent les figures 8 et 9.



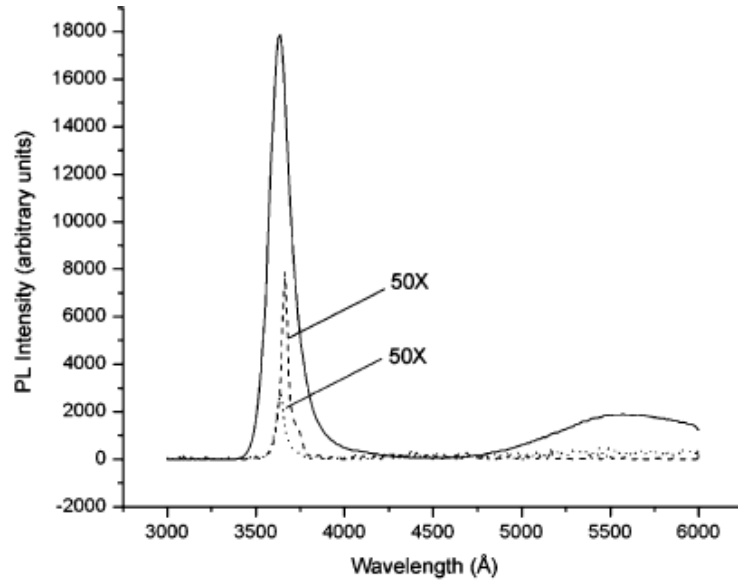


Figure 8 : Spectres de photoluminescence d'un nanofil de GaN (ligne pleine), d'une couche de GaN de 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (ligne en traits) et d'une couche de GaN de 0.6  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (en pointillé). Les spectres des couches ont été multipliés par un facteur 50. [48]

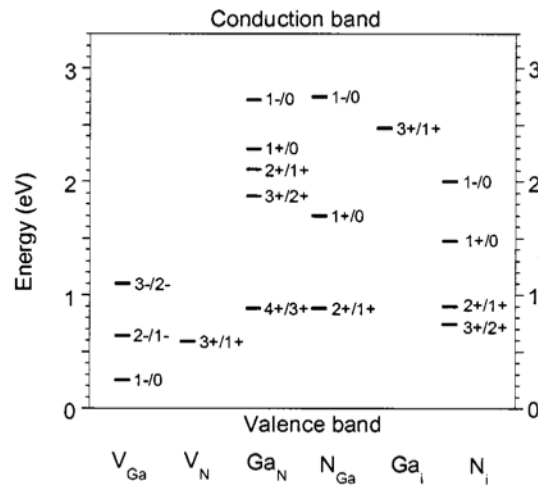


Figure 9 : Défauts ponctuels (lacunes, interstitiels et substitutions) présents dans le GaN et leur emplacement dans la structure de bande. [49]

Dans la plupart des travaux publiés dans la littérature, les spectres de photoluminescence présentés correspondent à ceux de couches minces d'épaisseurs variables. Plus récemment, plusieurs auteurs se sont intéressés aux propriétés optiques de nanostructures de GaN, en particulier les nanofils, des structures colonnaires de diamètre de l'ordre du nanomètre. Tel qu'illustré à la figure 8, Hersee *et al.* [48] ont noté une augmentation significative de l'émission provenant de la bande interdite de nanofils de GaN comparativement à celle de couches minces conventionnelles. Ceci s'explique notamment par la meilleure structure cristalline des nanofils due à une relaxation latérale qui diminue la concentration de défauts et de sites de recombinaison non radiatifs [50] [51]. Le rapport surface/volume des nanofils étant nettement supérieur à celui des couches minces, ces nanostructures permettent également une meilleure extraction lumineuse [48]. De plus, à ces échelles, il est possible de bénéficier d'effets de confinement quantique par l'introduction d'inclusions qui modifient la structure de bande, et par conséquent, le spectre d'émission [52]. Par exemple, Mi *et al.* [52] ont fait croître des inclusions d'InGaN dans des nanofils de GaN par épitaxie par jet moléculaire assistée par plasma (voir image de microscopie électronique en transmission (TEM) à la figure 10a). Selon la concentration d'indium dans les inclusions, ils ont noté un décalage progressif de la photoluminescence du InGaN entre 2 et 2.6 eV, permettant ainsi d'obtenir de l'émission verte, jaune et ambrée (figure 10b)).

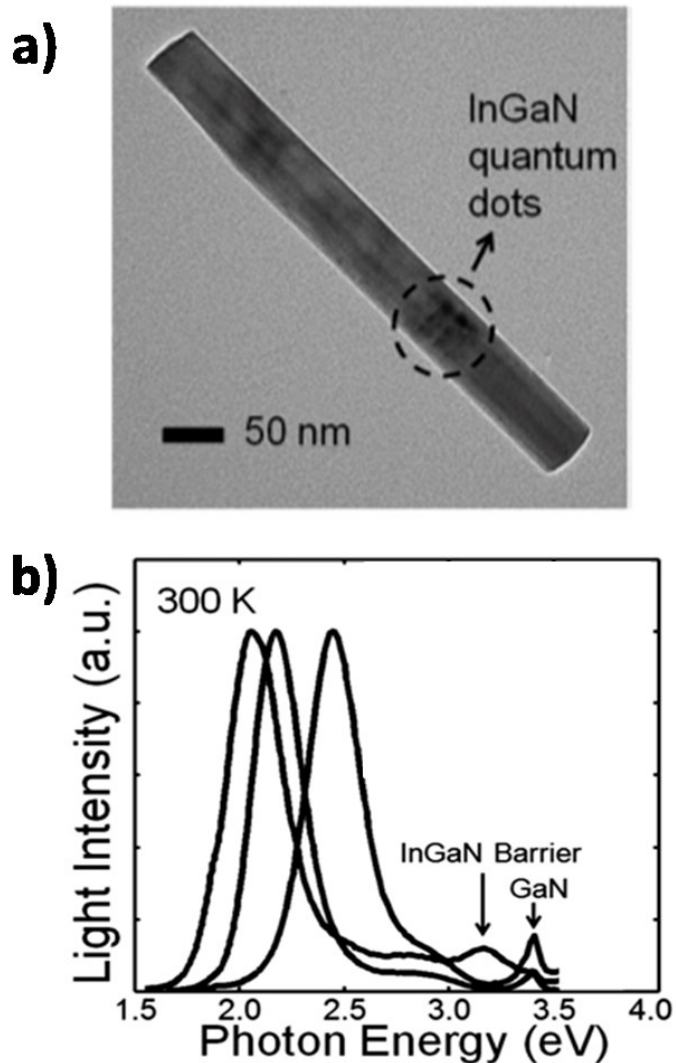


Figure 10 : a) Image TEM d'un nanofil de GaN contenant trois inclusions (quantum dots) d'InGaN, b) Spectres de photoluminescence de ces nanofils InGaN/GaN pour des concentrations d'indium variant entre 15% et 25%. À ce changement de composition correspond un décalage de la bande d'émission des inclusions d'InGaN. [52]

### 1.3.3 Modification post-croissance de la luminescence des nanofils de GaN

Outre la géométrie, la densité et la composition chimique des nanofils obtenus lors de la croissance, qui peuvent directement influencer l'émission des nanofils à base de GaN, il est aussi possible d'apporter des modifications post-croissance pour ajuster finement les

propriétés optiques de ces nanostructures. Plusieurs techniques de fonctionnalisation post-croissance ainsi que leur rôle sur l'émission optique (spectre et intensité) ont été publiées dans la littérature. Par exemple, Fang *et al.* [17] ont montré que la position du pic d'émission du GaN est grandement dépendante du recouvrement de leur surface par des atomes d'hydrogène. Ils attribuent ce changement à la formation de liaisons chimiques entre l'hydrogène et l'azote et/ou à l'hydrogénisation du dimère Ga-N. Dhara *et al.* ont exposé des nanofils de GaN dopés type-n à un faisceau d'ions  $\text{Ga}^+$ . Tel qu'illustré à la figure 11, les auteurs ont noté un décalage progressif vers le bleu de la bande d'émission jaunâtre à 2.2 eV en fonction de la fluence d'ions; ce résultat est attribué à un échange d'électrons entre un donneur hydrogénéoïde créé par les lacunes d'azote et un accepteur profond créé par des interstices de gallium [53]. De plus, ils observent une chute significative de l'intensité de l'émission provenant de la transition de la bande interdite (3.4 eV) due à la formation de sites de recombinaison non radiatifs. Un recuit thermique sous atmosphère d'azote a indiqué qu'il est possible de combler les lacunes d'azote ainsi créées, et par conséquent, de récupérer l'intensité de la bande d'émission jaunâtre originale.

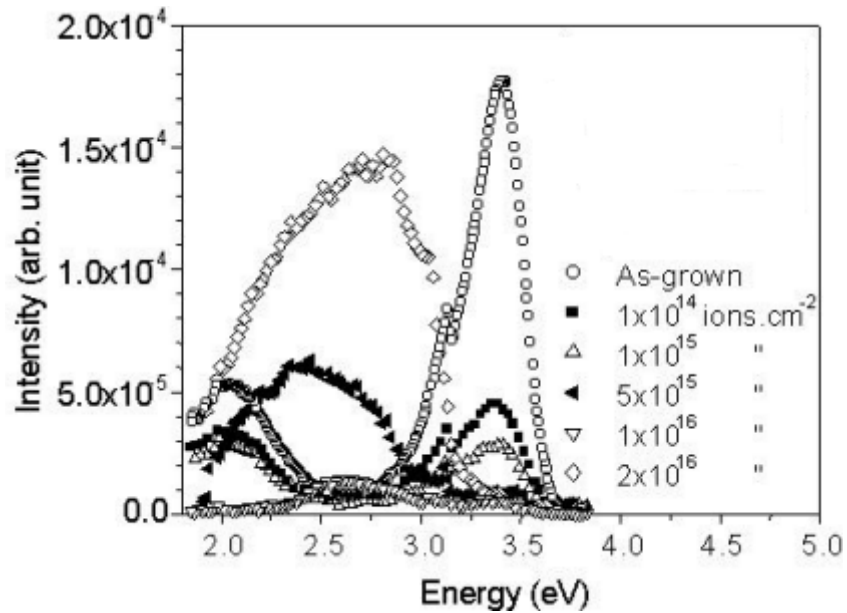


Figure 11 : Spectres de photoluminescence de nanofils exposés à différentes fluences d'ions  $\text{Ga}^+$ . Un décalage vers le bleu de la bande jaunâtre est observable suite à un accroissement de la fluence. [53]

Une autre approche couramment utilisée pour modifier les propriétés physiques et chimiques des semi-conducteurs du groupe III repose sur l'utilisation de plasmas. Si le plasma est produit dans un mélange de gaz rares, les effets engendrés sont purement physiques, par exemple, la pulvérisation d'atomes ou encore le déplacement d'atomes en surface. Si le plasma est créé dans un gaz réactif, les effets peuvent alors devenir chimiques, par exemple, la passivation de défauts ou encore le greffage de nouveaux composés. Ces effets peuvent être couplés à un apport d'énergie externe issu d'un bombardement ionique ou encore, dans certains plasmas, d'un rayonnement UV. À ce jour, aucun article n'a été publié dans la littérature sur le recours aux plasmas pour la modification post-croissance des nanofils de GaN. En ce qui concerne les couches minces de GaN, la littérature est toutefois beaucoup plus substantielle. Par exemple, M. G. Chen *et al.* [20] ont exposé la surface de couches minces de

GaN dopée de type-n à un plasma d'argon de basse pression tout en étudiant de manière *in-situ* (c'est-à-dire sans remise à l'atmosphère) son rôle sur la photoluminescence des couches. Tel qu'illustré à la figure 12, les auteurs ont observé une diminution de l'intensité de l'émission du gap (Near Band Emission : NBE) ainsi que celle dans le jaune issue des défauts (YL). Ils notent cependant une augmentation de l'intensité de l'émission bleutée après traitement dans le plasma d'argon. Tel que mentionné précédemment, les ions énergétiques incidents sur la surface des couches minces de GaN peuvent créer des défauts ponctuels à la surface, en particulier des lacunes d'azote par pulvérisation préférentielle de N par rapport au Ga. Ces défauts peuvent agir comme site de recombinaison non radiatifs, d'où la diminution de l'intensité de la photoluminescence. Selon certains auteurs, les défauts issus du bombardement ionique dans les plasmas ne se limitent pas au voisinage immédiat de la surface mais peuvent s'étendre bien au-delà du parcours des ions dans le matériau dû à des phénomènes de canalisation des ions et/ou de diffusion accélérée par le bombardement ionique [54]. Selon Chen *et al.* [20], l'augmentation de la luminescence de la bande bleue résulte justement de défauts situés plus profondément dans la couche mince.

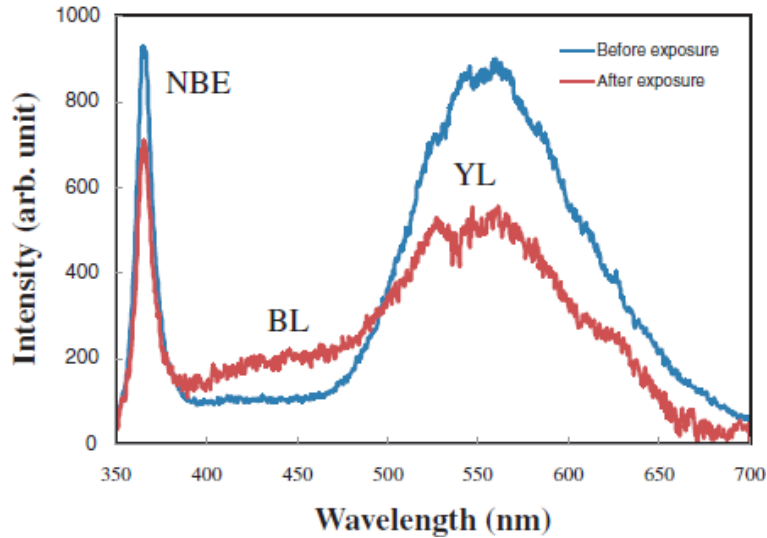


Figure 12 : Spectre de photoluminescence de couches minces de GaN avant et après le traitement plasma d'argon (NBE : Near Band Emission, BL : Blue Band, YL : Yellow Band)

[20]

Pour étudier les dommages lors de la gravure des couches minces de GaN dopée au Si (type-n) dans les plasmas chlorés, S. Chen *et al.* [21] ont fait un usage combiné de deux traitements basés sur les plasmas pour modifier les propriétés optiques du GaN. En premier lieu, les auteurs ont eu recours à un plasma de chlore pour obtenir une irradiation d'ions  $\text{Cl}^-$ . Par la suite, les surfaces irradiées ont été exposées à un plasma d'hydrogène dans l'espoir de passiver les défauts générés. Comme le montre la figure 13, la création de défauts jumelée aux résidus de gravure après exposition aux ions  $\text{Cl}^-$  a engendré une baisse de près de 90% de l'intensité de l'émission provenant de la bande interdite. Les défauts créés se résument à des lacunes d'azote, des atomes interstitiels et des anti sites qui agissent soit comme pièges dans la structure de bandes en capturant les électrons, soit comme centres de recombinaison non radiatifs. Après exposition au plasma d'hydrogène, la passivation des défauts par l'adsorption

de H permet de récupérer jusqu'à 90% de l'émission selon la dose. Des résultats similaires ont été obtenus par Choi *et al.* [55] après traitement dans un plasma de  $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$ .

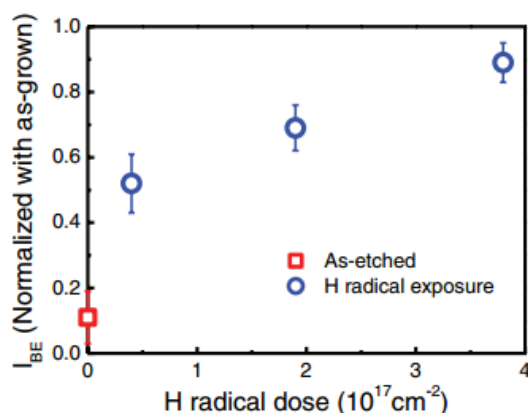


Figure 13 : Intensité normalisée avant traitement au plasma de chlore (as-etched) de l'émission provenant de la transition de la bande interdite, puis évolution selon la dose de radicaux d'hydrogène employée lors de la passivation. [21]

## 1.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons dressé une revue de la littérature sur l'état des connaissances dans le domaine de la modification post-croissance des nanofils de GaN. Bien que non étudiée pour les nanostructures, l'une des techniques couramment utilisée pour fonctionnaliser les couches minces de GaN repose sur le recours à des plasmas permettant de bénéficier d'effets physiques et/ou chimiques selon la nature du gaz plasmagène. Cependant, dans la plupart des cas, le bombardement ionique issu des plasmas engendre des diminutions importantes de l'intensité de la luminescence due à la formation de sites de recombinaison non radiatifs. Une approche « optimale » devrait donc reposer sur des plasmas réactifs pour ajuster les propriétés physiques et chimiques de ces nanostructures sans bombardement excessif du matériau par les



ions du plasma. C'est dans ce contexte que nous avons choisi d'avoir recours à la post-décharge en flux d'un plasma HF dans  $N_2/O_2$ . Selon l'emplacement du substrat que l'on désire traiter par rapport au plasma principal, c'est-à-dire selon que la surface des nanofils est exposée à la *early* ou à la *late afterglow*, il devrait être possible d'ajuster les concentrations relatives d'ions positifs, de métastables, d'atomes de N et de O, ainsi que de photons UV interagissant avec la surface, et par conséquent, d'étudier l'influence de ces espèces sur la dynamique de modification des nanofils. Dans le chapitre suivant, nous présenterons le montage que nous avons mis au point pour étudier la modification des nanofils à base de GaN dans de tels plasmas ainsi que les divers diagnostics que nous avons utilisés pour caractériser le plasma ainsi que pour étudier les propriétés optiques avant et après traitement par plasma.

# Chapitre 2 : Montage expérimental et diagnostics

## 2.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de décrire le montage expérimental que nous avons mis au point pour produire les post-décharges en flux dans des mélanges  $N_2-O_2$  ainsi que les divers diagnostics du plasma permettant de caractériser la distribution spatiale des espèces actives dans la *early* et la *late afterglow*. Par la suite, les montages utilisés pour étudier les propriétés optiques des nanofils à base de GaN sont présentés, en particulier celui pour les études de la photoluminescence (PL) et celui pour la PL par excitation (PLE).

## 2.2 Réacteurs à plasma et diagnostics

Un schéma du réacteur à plasma est illustré à la figure 14. Il se compose d'un long tube de 36 cm en silice fondue ayant pour diamètre interne 0.6 cm et diamètre externe 0.8 cm. Le tube est connecté à une chambre en acier inoxydable dans laquelle s'effectuent les traitements. La chambre est munie d'une fenêtre de silice pour les mesures de spectroscopie optique d'émission de la décharge (voir plus bas). Ce système est évacué par une pompe turbomoléculaire permettant l'obtention d'un vide résiduel de l'ordre de  $10^{-7}$  Torr. Un porte-substrat d'acier inoxydable mis à la terre est inséré dans la chambre. Ce dernier a été utilisé pour la modification de nanostructures à base de semi-conducteurs III-V-N (rapporté au Chapitre 4). À l'autre extrémité du tube, les débits de  $N_2$  et d' $O_2$  peuvent être ajustés au moyen de débitmètres massiques entre 0 et 1000 SCCM pour  $N_2$  et entre 0 et 5 SCCM pour  $O_2$ . La pression totale de fonctionnement, à débit fixe, peut être ajustée par l'ouverture d'une

vanne à plateau située à l'entrée du système de pompage secondaire, soit juste au-dessus de la pompe turbomoléculaire. Elle peut être mesurée à l'aide d'une jauge Baratron (sonde capacitive : l'enceinte pressurisée forme avec le diaphragme de la jauge un condensateur variable dont la capacité dépend de la déformation du diaphragme, qui est elle-même un effet de la pression) disposé en aval de la chambre d'acier inoxydable, c'est-à-dire au-dessus de la vanne à plateau près du système de pompage.

Le plasma est produit dans le tube de silice fondue par la propagation d'une onde électromagnétique de surface à 2.45 GHz. Cette onde guidée a pour origine un surfatron qui agit comme convertisseur du rayonnement électromagnétique issu d'un générateur de puissance. Dans ce travail, la puissance est fournie par un générateur Microtron (Electromedical Supply) pouvant offrir une puissance nominale de 200 W. Celui-ci est relié en sortie à un circulateur (ferrite) permettant de rediriger la puissance réfléchiée par le système en aval vers une charge adaptée, ce qui empêche d'endommager le magnétron du générateur. Les puissances incidentes et réfléchies sont mesurées par un bolomètre connecté à une ligne bidirectionnelle de 20 dB d'atténuation. Nous avons ajouté un atténuateur supplémentaire de 30 dB sur chaque ligne (incidente et réfléchiée) afin de ne pas excéder la puissance maximale de 10 mW pouvant être lue sur le bolomètre avec, le cas échéant 200 W à la sortie du générateur. Pour l'ensemble de nos travaux, nous avons fixé la puissance absorbée (incidente moins réfléchiée) à 30 W, ce qui donne lieu à un plasma d'ondes de surface dans l'azote d'un peu plus de 2 cm dans le tube à décharge à partir de l'interstice de lancement du surfatron.

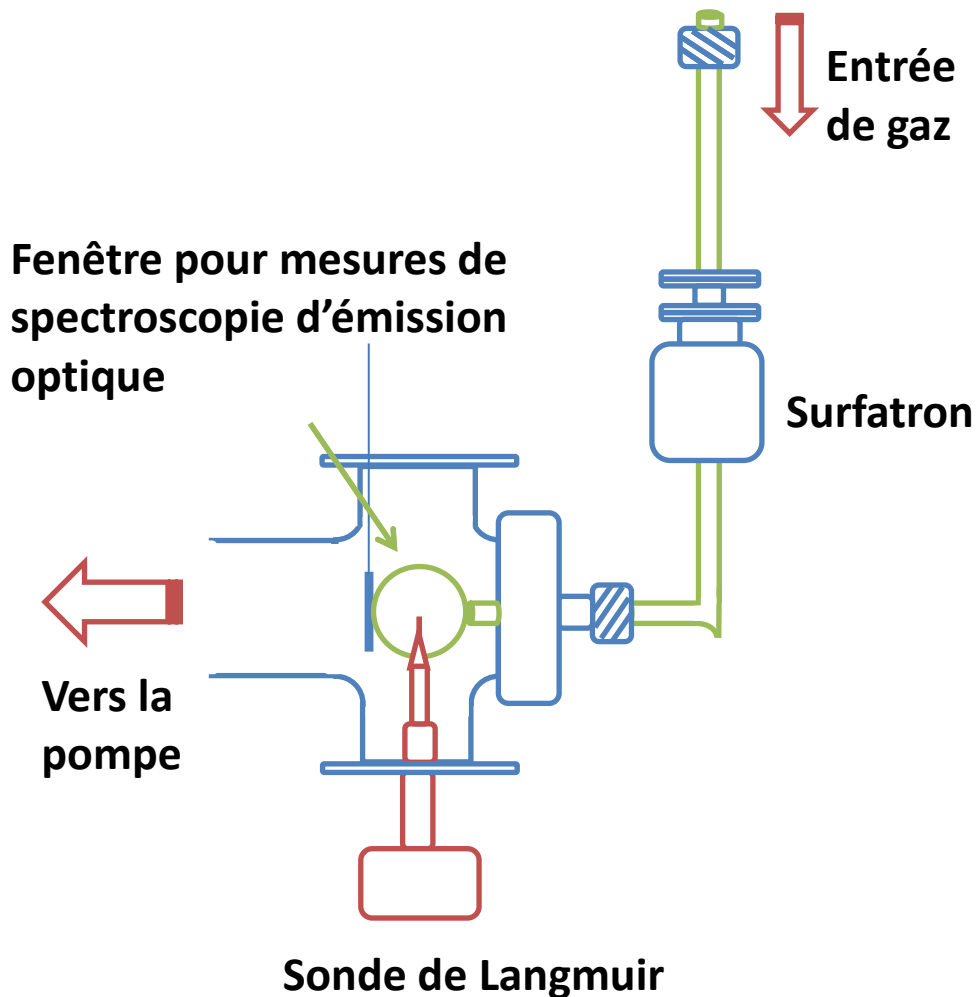


Figure 14 : Montage expérimental de la décharge micro-onde de  $N_2$  utilisé pour la production de la *early* et *late afterglow* dans la chambre de traitement

Tel que décrit au chapitre 1, les plasmas d'azote peuvent donner lieu, selon les conditions opératoires, à des post-décharges en flux (*early* et *late afterglow*). Pour étudier les propriétés physico-chimiques de ces post-décharges destinées à la modification des nanofils à base de GaN, nous avons eu recours à deux principaux diagnostics : la sonde électrostatique de Langmuir et la spectroscopie d'émission optique. Brièvement, la sonde consiste à insérer une

tige métallique à l'intérieur de la décharge comme l'illustre la figure 14 et à récolter une caractéristique courant-tension (I-V). La faible taille de la sonde comparée à celle de la décharge dans laquelle elle est plongée permet de limiter les perturbations dues au drainage par la sonde de trop fortes quantités de courant. En effet, l'application d'une différence de potentiel entre l'extrémité de la sonde et les parois du réacteur contenant la décharge a pour effet de créer localement un bouleversement de l'équilibre des charges. Si ce changement est trop important, par exemple, si les modifications de la distribution spatiale du potentiel s'étendent beaucoup plus loin que le voisinage de la sonde, le diagnostic devient trop perturbateur et donc moins représentatif de la répartition des charges sans la sonde [56].

Dans ce projet, nous avons eu recours au système de sonde de Langmuir commercialisé par *Impedans*. Dans ce système, la sonde est cylindrique et sa tige est formée de platine. Sa longueur est de 0.5 cm et son rayon est de 0.0195 cm. Nous avons placé la sonde à 1.5 cm du porte-substrat, c'est-à-dire à 2 cm de la fin du tube de silice insérée dans la chambre d'acier inoxydable. Les mesures obtenues par la sonde sont donc représentatives des espèces « vues » par l'échantillon au cours du traitement. La figure 15a) illustre un exemple de caractéristique I-V obtenue dans la post-décharge en flux d'un plasma d'azote pur. Pour une différence de potentiel égale à  $V_p$  (potentiel du plasma), la sonde est au même potentiel que le plasma, de sorte qu'il n'existe aucun champ électrique entre la sonde et la décharge. Dans cette situation, seuls les électrons du fait de leur grande agitation thermique par rapport à celle des ions sont captés par la sonde. À ce potentiel, le courant mesuré est alors purement électronique

$$I_e = \frac{1}{4} n_e e v_e A_p \quad (15)$$

où  $n_e$  est la densité des électrons à la lisière de la perturbation du potentiel,  $e$  est la charge élémentaire,  $v_e$  est la vitesse des électrons due à l'agitation thermique et  $A_p$  est l'aire totale de la sonde. Pour des valeurs de potentiel supérieures à  $V_p$ , seuls les électrons sont dirigés vers la sonde, alors que les ions sont repoussés. À ce stade, en supposant que le libre parcours moyen des électrons pour l'ionisation est largement supérieur à la taille de la région de perturbation du potentiel, le courant devrait saturer pour une sonde plane à la valeur donnée par l'équation (15) (hypothèse de conservation du flux pour un fluide d'électrons non collisionnel). Cependant, pour des sondes cylindriques, comme celle utilisée dans ce travail, la géométrie fait en sorte que la taille de la région de perturbation du potentiel augmente avec le potentiel appliqué, ce qui donne lieu à une croissance du courant électronique avec le potentiel [57]. Dans le cas d'un potentiel inférieur à  $V_p$ , ce sont les ions qui sont accélérés vers la sonde. Quant aux électrons, ils sont repoussés selon leur fonction de distribution en énergie (FDEE) jusqu'au point où les courants ioniques et électroniques deviennent égaux (courant total nul). Ce point correspond au potentiel flottant  $V_f$ . Pour des valeurs de potentiel largement inférieures à  $V_p$  et donc à  $V_f$ , le courant devient uniquement ionique. Celui-ci est plus faible que celui des électrons dû à la plus faible mobilité des ions par rapport à celle des électrons. Encore une fois, le courant ionique devrait saturer pour une sonde plane et une région de perturbation non collisionnelle (hypothèse de conservation du flux pour un fluide d'ions non collisionnel). Cependant, comme pour la région de saturation électronique décrite plus haut, le courant dans la région de saturation ionique augmente continûment avec le potentiel appliqué du fait de la géométrie cylindrique de la sonde.

La sonde électrostatique de Langmuir est un outil puissant pour la caractérisation des espèces chargées (ions et électrons) des plasmas. Cependant, bien que les caractéristiques I-V

soient facilement mesurables, la détermination de quantités physiques comme la densité d'ions positifs, la densité d'électrons et la fonction de distribution en énergie des électrons (ou la température des électrons dans le cas d'une distribution de Maxwell-Boltzmann) à partir de telles mesures est souvent complexe. Ceci s'explique par le fait que l'analyse des courbes I-V nécessite d'avoir recours à une théorie adéquate pour décrire la trajectoire des ions et des électrons dans les champs électriques de charge d'espace autour de la sonde. Nous reviendrons sur ce point au chapitre 3. Quant à l'identification précise du  $V_p$  dans la courbe I-V, celle-ci peut être réalisée à partir du point où la dérivée seconde du courant est nulle [57]. Un exemple est illustré à la figure 15. Pour cet exemple,  $V_p=0.8$  V.

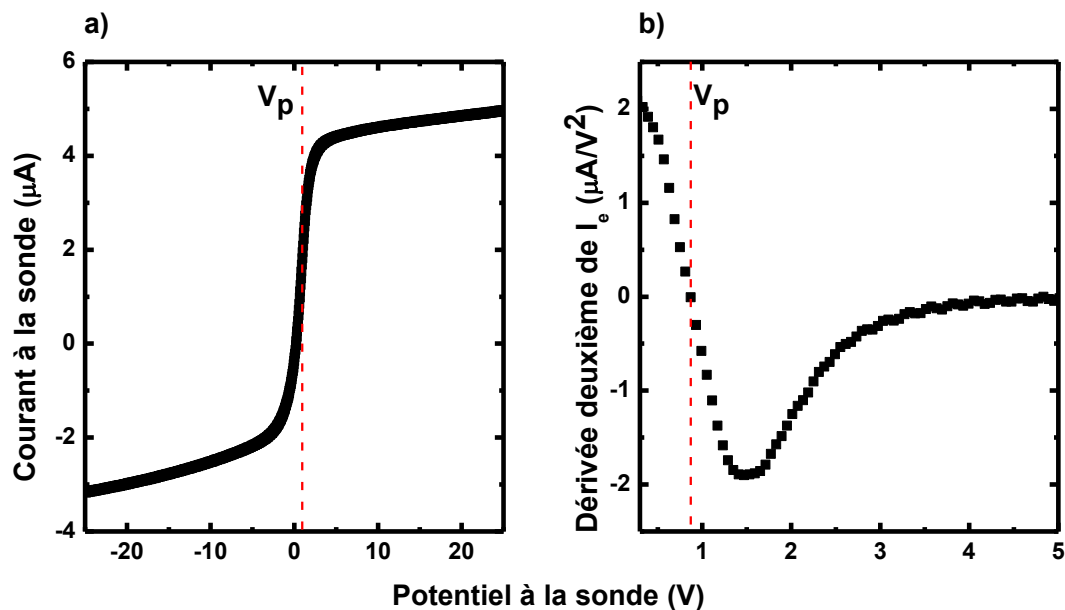


Figure 15 : Exemple de caractéristique courant-tension dans la post-décharge en flux d'un plasma micro-onde d'azote.

Tel que mentionné au chapitre 1, les post-décharges en flux des plasmas micro-ondes possèdent des spectres d'émission bien distincts selon que les photons collectés proviennent de

la *early afterglow* ou de la *late afterglow*. Nous avons mesuré l'évolution du spectre d'émission dans la post-décharge en flux du plasma d'ondes de surface décrit plus haut. Plus précisément, une fibre optique de 100  $\mu\text{m}$  a été utilisée pour collecter la lumière émise à travers le hublot et la rediriger vers un spectromètre de 0.3m de longueur focale (Acton, SP2300). Celui-ci est muni d'une tourelle à trois réseaux [58], offrant ainsi la possibilité d'étudier le spectre avec différentes résolutions spectrales. Les photons sont ensuite acheminés vers un dispositif à transfert de charges (caméra CCD) de 256 x 1024 pixels (Pixis 256E de *Princeton Instruments*). Dans ce travail, pour une largeur de fente de 250  $\mu\text{m}$  et un réseau de 1200 traits par mm, nous obtenons une résolution spectrale (largeur à mi-hauteur) de 0.5 nm à 0.7 nm. La figure 16 présente un exemple de spectre obtenu dans la *early afterglow* d'un POS dans  $\text{N}_2$  ainsi que dans  $\text{N}_2/\text{O}_2$ . On remarque l'ensemble des systèmes décrits au chapitre 1, à savoir le FPS et le SPS de  $\text{N}_2$  ainsi que le FNS de  $\text{N}_2^+$ . En présence d'oxygène, on remarque également les bandes  $\text{NO}_\beta$  et  $\text{NO}_\gamma$ . L'analyse détaillée de ces spectres permet de déduire la population de certaines espèces neutres et ioniques dans la post-décharge. En ayant recours à plusieurs bandes ro-vibrationnelles d'un même système électronique, ces spectres permettent également de mesurer la fonction de distribution vibrationnelle de ces espèces. Nous reviendrons sur ces points au chapitre 3.



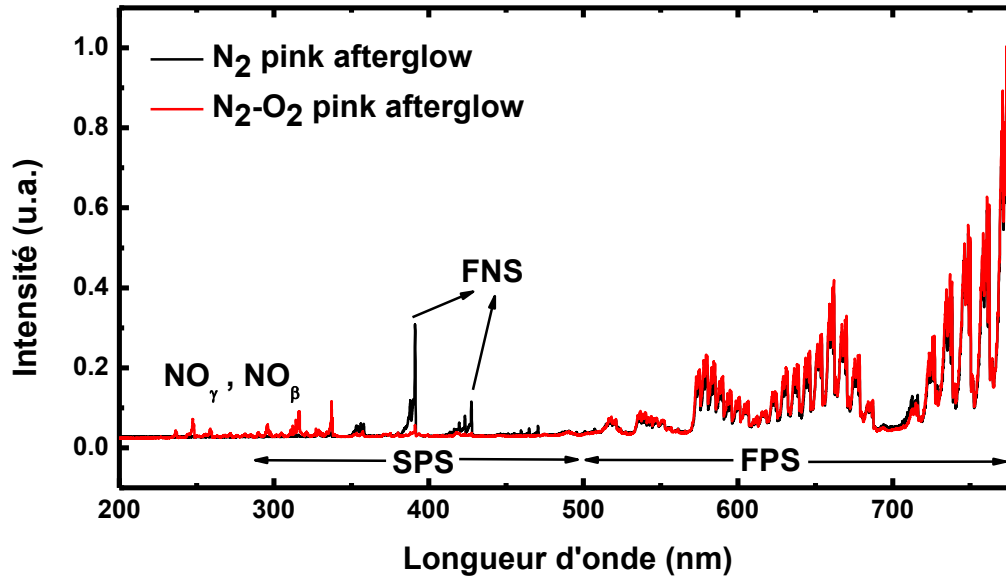


Figure 16 : Exemple de spectre d'émission obtenu dans la *early afterglow* d'un POS dans N<sub>2</sub> ainsi que dans N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>. Les spectres ne sont pas corrigés pour la fonction de réponse du monochromateur et du détecteur (CCD).

### 2.3 Croissance des échantillons et techniques de caractérisation

Les nanofils de GaN avec et sans inclusions d'InGaN ont été déposés sur substrat de Si(111) par l'équipe du professeur Mi de l'université McGill dans un réacteur d'épitaxie par jet moléculaire assisté par plasma [59] [60]. Des mesures de microscopie à force atomique indiquent la présence de nanofils présentant des diamètres variables entre 30 et 50 nm alignés verticalement sur le substrat avec une densité surfacique d'environ  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Les nanofils d'InGaN/GaN comprennent trois inclusions d'InGaN d'une épaisseur de  $\sim 8 \text{ nm}$  situées au centre des nanofils et séparées par une barrière de GaN de 5 nm. Des images TEM de telles

nanostructures illustrant la densité (a), les dimensions (b) et la forme des inclusions (c) sont illustrées à la figure 17. La composition en indium de la portion composant les inclusions se situe aux alentours de  $\sim 20\%$  [52]. Cependant, des mesures en TEM réalisées par l'équipe du professeur Mi révèlent la présence de zones plus riches en indium (dimensions entre 2 et 5 nm à l'intérieur des inclusions) : un effet attribué à une ségrégation de phase lors de la croissance. Selon les auteurs, la concentration d'indium dans ces zones peut aller jusqu'à 30%. Ces échantillons ont été traités à la post-décharge en flux du plasma micro-onde décrit à la section précédente. Pour évaluer l'influence de tels traitements, les échantillons ont été caractérisés par des mesures de photoluminescence et de photoluminescence par excitation (voir détails plus bas).

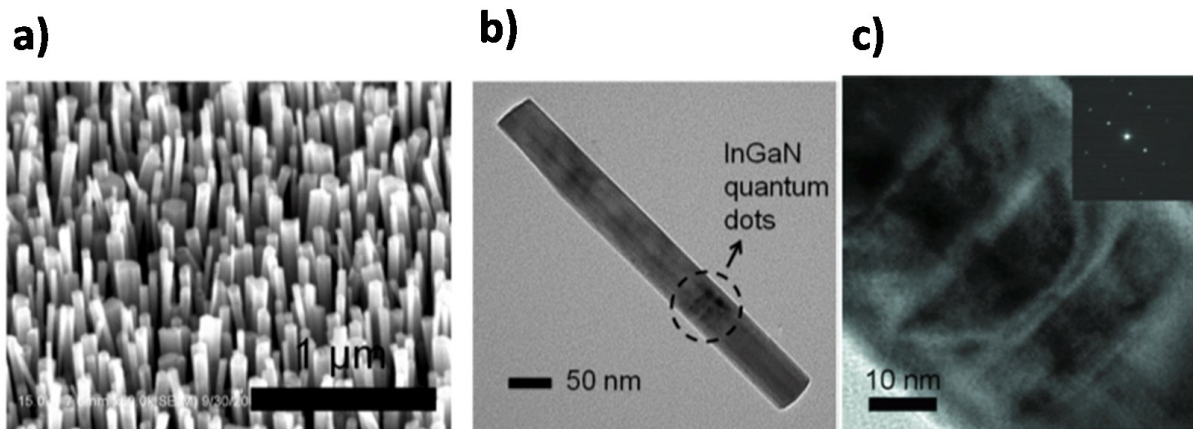


Figure 17 : Images TEM à différentes échelles de grossissement des nanofils d'InGaN/GaN (d'après [52]).

La figure 18 illustre le montage expérimental utilisé pour la caractérisation optique des nanofils par photoluminescence à la température de la pièce. Un laser continu titane:saphir en configuration en anneau (la disposition du chemin optique) *Matisse* de la société *Spectra-Physics* a été choisi comme source excitatrice. Puisque le milieu de gain de ce laser couvre seulement la gamme spectrale allant entre 700 et 1000 nm, un doubleur de fréquence est nécessaire pour obtenir une longueur d'onde plus faible pour l'excitation de la composante GaN des nanofils à 352 nm avec une puissance de sortie de 80-90 mW. Un système de miroirs redirige le faisceau laser sur les échantillons en passant par une lentille qui focalise le laser. La lumière émise par les échantillons est dirigée vers la fente d'entrée d'un spectromètre par deux lentilles. Ce spectromètre consiste en un double monochromateur additif de 1 m de distance focale (U1000) de *Horiba Jobin Yvon* possédant des réseaux de 1800 traits par mm. Les fentes des spectromètres ont été fixées à 2 mm. Le spectromètre éclaire un photomultiplicateur d'InGaAs qui agit comme détecteur. Pour obtenir des mesures moyennées sur la surface complète des échantillons (et donc sur une grande quantité de nanofils), le point focal de la lentille permettant de focaliser le laser sur le substrat a été légèrement décalé du substrat. Dans certains cas, ces mesures ont été comparées à celles obtenues à partir d'un laser d'InGaN à 405nm (Radius 405 de *Coherents*) d'une puissance de 50 mW.

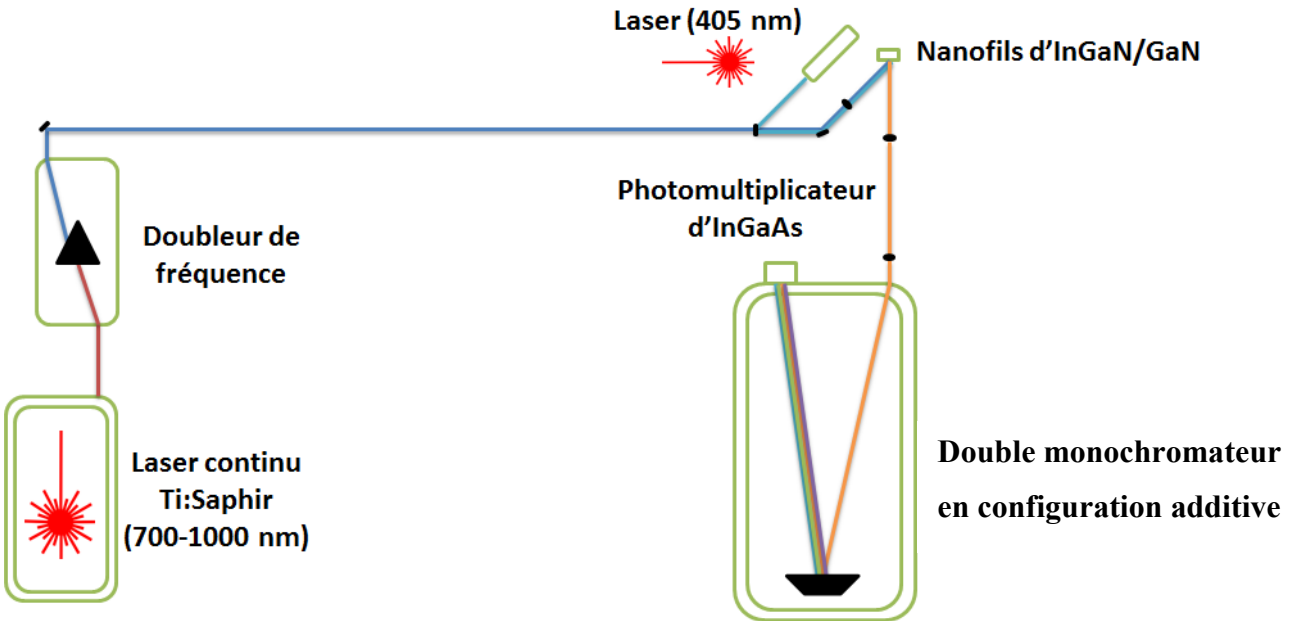


Figure 18 : Montage expérimental de spectrophotométrie permettant la caractérisation des nanofils d'InGaN/GaN par photoluminescence.

La photoluminescence par excitation (PLE) est une technique qui comporte plusieurs points en commun avec la photoluminescence. En effet, lorsqu'une émission de PL est observée, par exemple celle provenant de la bande interdite du semiconducteur, au lieu de toujours faire usage de photons excitateurs plus énergétiques que ceux créés lors de la recombinaison des électrons aux trous de la bande de valence, le spectromètre est fixé à la longueur d'onde correspondant au minimum de la bande d'émission à la largeur du gap et la longueur d'onde d'excitation est balayée. Cette méthode permet de visualiser l'absorption du matériau à condition que le temps de relaxation intra-bande une fois l'électron dans la bande de conduction soit plus petit que le temps pour que se produise la recombinaison électron-trou. Il est possible d'observer une émission provenant d'un échantillon excité par une longueur d'onde plus grande que la largeur de son gap. En effet, l'interaction coulombienne qui existe entre les excitations donne lieu à des niveaux d'énergie discrets dans la structure de bande dont

l'énergie de transition est inférieure à celle du gap. Mais ce phénomène n'est présent qu'à basse température, contrairement à la recombinaison d'électrons et trous libres observée à haute température [61].

Le montage utilisé pour effectuer de la PLE est illustré à la figure 19. Il comprend une lampe au xénon permettant d'obtenir un continuum dans l'ultraviolet. Le premier spectromètre agit comme monochromateur et sépare le continuum en longueurs d'onde pour exciter les nanofils à base de GaN suite à leur passage par un système de miroirs et de lentilles. La lumière émise est par la suite acheminée à un second spectromètre, celui-ci étant fixé à une longueur d'onde bien précise, d'où son utilisation en PLE. Les deux spectromètres de 0.5 m de distance focale avec des réseaux de 600 traits/mm font partie intégrante d'un système à triple spectromètres Trivista dont chacune des composantes est un modèle SP2500i de *Princeton Instruments*.

Dans nos conditions expérimentales, l'objectif a été de mesurer l'absorption du GaN qui recouvre les inclusions d'InGaN et d'observer son impact sur l'émission de celles-ci. Ainsi le second spectromètre a été fixé à 600 nm, longueur d'onde représentant le maximum de bande d'émission des inclusions de InGaN, alors que le premier a permis d'exposer les nanofils à plusieurs longueurs d'onde d'excitation autour de 365 nm (largeur de la bande interdite du GaN). Nous reviendrons sur ces mesures au chapitre 4.

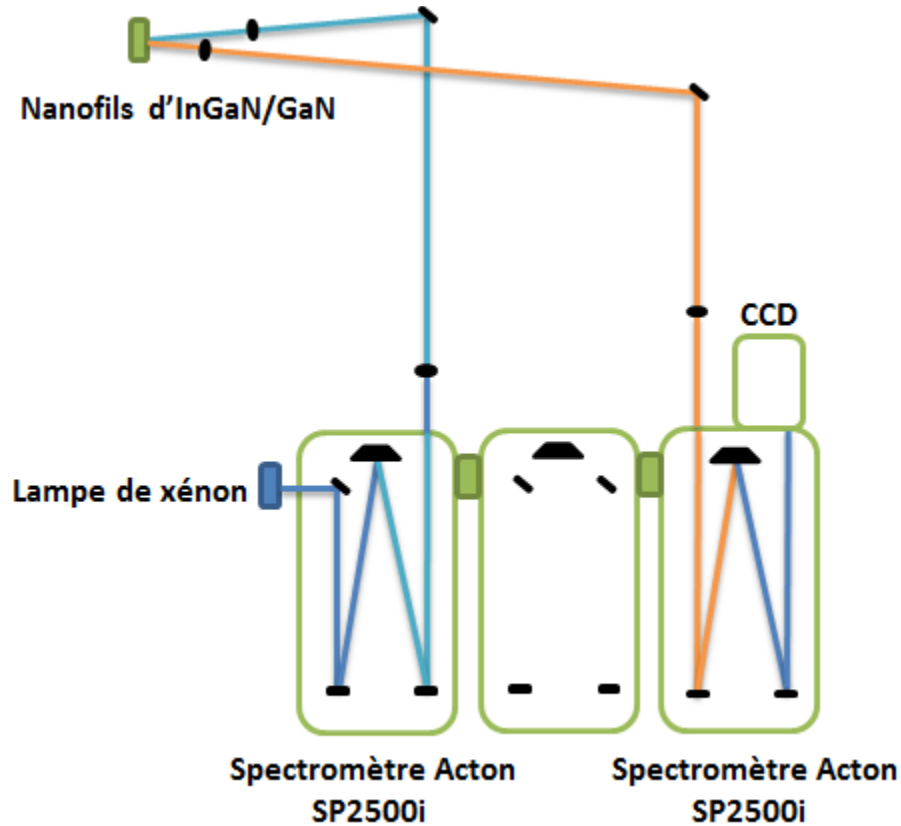


Figure 19 : Montage expérimental de la caractérisation par spectrométrie optique de l'absorption du GaN de nanofils par photoluminescence par excitation.

## 2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit le montage expérimental que nous avons mis au point pour produire et étudier par sonde de Langmuir et par spectroscopie optique d'émission les post-décharges en flux de plasmas HF dans des mélanges de  $N_2/O_2$ . Nous avons ensuite décrit les échantillons de nanofils de GaN, avec et sans inclusions d'InGaN, ainsi que les techniques de caractérisation de leurs propriétés optiques, à savoir la PL et la PLE. Dans le prochain chapitre, nous décrirons la caractérisation de la post-décharge en flux que nous avons réalisée.

## **Chapitre 3 : Caractérisation de la post-décharge N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>**

### **3.1 Introduction**

Les post-décharges des plasmas N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> ont fait l'objet de plusieurs études scientifiques autant expérimentales que théoriques. La majorité des travaux publiés dans la littérature sont basés sur des mesures de spectroscopie optique d'émission afin de mettre en perspective les différents facteurs influençant (i) les distributions spatiales en fonction du temps écoulé au sortir de la décharge de la densité des espèces prédominantes dans les post-décharges, en particulier les métastables N<sub>2</sub>(A) et N<sub>2</sub>(a') ainsi que les atomes de N et de O, (ii) l'étude des fonctions de distribution vibrationnelle et rotationnelle des états du N<sub>2</sub> et du N<sub>2</sub><sup>+</sup>. Cependant, très peu d'efforts ont été consacrés à la détermination des populations ioniques et électroniques dans de telles décharges, de sorte que les connaissances dans ce domaine demeurent fragmentaires.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats d'une caractérisation électrique de la post-décharge en flux d'un plasma micro-onde dans N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>. Pour déterminer les populations d'ions positifs et d'électrons ainsi que la fonction de distribution en énergie des électrons, nous avons eu recours à la sonde de Langmuir. Les résultats obtenus sont également soutenus par des mesures de spectroscopie optique d'émission.

### **3.2 Caractérisation de la post-décharge**

Les pages suivantes présentent un manuscrit publié le 24 avril 2014 dans le Journal of Applied Physics (Vol.115, Issue 16, page 163303). Dans ce travail, J. Afonso Ferreira a mis au

point le montage expérimental ainsi que l'ensemble des diagnostics qui ont été utilisés pour la caractérisation de la post-décharge en flux du plasma micro-onde dans  $N_2-O_2$ . Il a aussi réalisé l'ensemble des mesures, l'analyse des données et la rédaction du premier jet de l'article. Les co-directeurs L. Stafford et R. Leonelli ont participé à l'interprétation des données ainsi qu'au processus de rédaction. A. Ricard a permis de mettre en place le diagnostic de titrage du NO pour la mesure de la densité des atomes d'azote. Il a aussi partiellement contribué à sa rédaction.



# Electrical characterization of the flowing afterglow of N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> microwave plasmas at reduced pressure

J. Afonso Ferreira<sup>1</sup>, L. Stafford<sup>1</sup>, R. Leonelli<sup>1</sup> and A. Ricard<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Département de Physique, Université de Montréal, Montréal, Québec, H3C 3J7, Canada*

<sup>2</sup>*Laboratoire plasma et conversion d'énergie (LAPLACE), Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse, France*

## Abstract

A cylindrical Langmuir probe was used to analyze the spatial distribution of the number density of positive ions and electrons as well as the electron energy distribution function (EEDF) in the flowing afterglow of a 6 Torr N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> plasma sustained by a propagating electromagnetic surface wave in the microwave regime. In pure N<sub>2</sub> discharges, ion densities were in the mid 10<sup>14</sup> m<sup>-3</sup> in the pink afterglow and in the mid 10<sup>12</sup> m<sup>-3</sup> early in the late afterglow. In both pink and late afterglows, the ion population was much higher than the electron population, indicating non-macroscopically neutral media. The EEDF was close to a Maxwellian with an electron temperature of 0.5±0.1 eV, except in the pink afterglow where the temperature rose to 1.1±0.2 eV. This latter behavior is ascribed to N<sub>2</sub> vibration-vibration pumping in the pink afterglow that increases the concentration of high N<sub>2</sub> vibrational states and thus rises the electron temperature by vibration-electron collisions. After addition of small amounts of O<sub>2</sub> in the nominally pure N<sub>2</sub> discharge, the charged particles densities and average electron energy first strongly increased and then decreased with increasing O<sub>2</sub> concentration. Based on these data and the evolution of the N<sub>2</sub><sup>+</sup>(B) band emission intensities, it is concluded

that a significant change in the positive ion composition of the flowing afterglow occurs, going from  $\text{N}_2^+$  in nominally pure  $\text{N}_2$  discharges to  $\text{NO}^+$  after addition of trace amounts of  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$ .

**Keywords:** flowing afterglow, microwave plasma, Langmuir probes, emission spectroscopy

## 1. Introduction

Reduced-pressure nitrogen and oxygen plasmas sustained by electromagnetic surface waves in the microwave regime have been widely studied in view of their wide range of technological applications, including plasma nitriding of steel tools [1] [2], plasma sterilization of medical devices [3], plasma functionalization of carbon nanotubes [4], and plasma-assisted molecular beam epitaxy of nitride semiconductor thin films [5]. In this context, several experimental and modeling studies have been performed to understand the wave-to-plasma power transfer along tubular discharges and the resulting axial distribution of the number density and temperature of active species (ions, electrons, reactive neutrals, and excited species). For example, Tatarova *et al.* [6] have shown that the axial profile of the vibrational energy distribution function (VEDF) of  $N_2(X)$  and the number density of  $N_2(A)$  metastables play an essential role on the local ionization and dissociation kinetics in nominally pure  $N_2$  plasmas. For the high electron densities achieved in surface-wave plasma columns at 2450 MHz, the contribution of exothermic reactions involving excited  $N_2$  molecules was also found to strongly influence neutral gas heating [7] [8] [9].

In  $N_2$  plasmas operated at very low pressure (mTorr range), the electron density generally decreases in a near-linear fashion from the surface wave launcher down to the critical density for surface wave propagation, where the plasma decays abruptly (the critical density for surface wave propagation,  $n_c$ , is approximately given by  $n_c = 1.2 \times 10^{-8} (1 + \epsilon_g) f^2$ , where  $n_c$  is expressed in  $\text{cm}^{-3}$ ,  $f$  is the wave frequency in Hz,  $\epsilon_g$  is the relative permittivity of the discharge tube; for example,  $n_c = 3.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  for a fused silica tube ( $\epsilon_g = 3.7$ ) at  $f = 2.45$  GHz). Such linear fall-off in electron density is typical for long surface-wave plasma columns and can be explained by assuming that the number of electrons produced over a given axial

length is proportional to the wave power absorbed over that same length [10]. In some cases, the plasma can nonetheless extend beyond this critical point as a result of diffusion and/or convection [11] [12].

For pressures in the 1-10 Torr range and relatively high gas flow rates (>100-1000 Standard Cubic Centimeters per Minute (SCCM)), two relatively distinct regions appear in the N<sub>2</sub> flowing afterglow (far from the critical point): the early afterglow (also called pink afterglow because the emission essentially results from first negative system (FNS) of N<sub>2</sub><sup>+</sup> in the 325-590 nm range) and the late afterglow (characterized by an orange-yellow color coming from the first positive system (FPS) of N<sub>2</sub> in the 0.5-1 μm range). Both afterglows are linked to the N<sub>2</sub> vibration-vibration (V-V) pumping mechanism which creates highly energetic vibrational states N<sub>2</sub>(X, ν ≥ 15) that are pushed downstream by the high gas flows. These highly energetic N<sub>2</sub>(X) states can collide together to form N<sub>2</sub>(A) and N<sub>2</sub>(a') metastables which then produce ion-electron pairs by associative ionization reactions [13]. Such increase of the population of charged particles beyond the main discharge region characterizes the pink afterglow; a medium where ions, electrons, and metastables coexist. In this pink afterglow, creation of the N<sub>2</sub><sup>+</sup>(B) states giving rise to the strong emission from the FNS is generally attributed to  $N_2(X, \nu > 11) + N_2^+(X) \rightarrow N_2^+(B) + N_2(X)$  [13]. On the other hand, in the late afterglow, the emission from N<sub>2</sub><sup>+</sup>(B) states drops significantly, indicating an important decrease of the number density of charged species. In this region, the creation of excited and charged states is ensured not only by the remaining N<sub>2</sub>(X), N<sub>2</sub>(A), and N<sub>2</sub>(a') states, but also by the long-lived N(<sup>4</sup>S) atoms. For example, the unique collisional route to the N<sub>2</sub>(B) states giving rise to the emission from the FPS in the late afterglow is

$N(^4S) + N(^4S) + N_2(X) \rightarrow N_2(B, \nu' = 11) + N_2(X)$  [13]. In presence of  $O_2$  in nominally pure  $N_2$ , the kinetics driving both afterglows is considerably modified due to the presence of additional species, in particular O,  $O_2$ , and NO [14].

In recent years, many authors have examined the physics driving the flowing afterglows of  $N_2/O_2$  plasmas using both experimental and modeling approaches. [3] [15] [16] [17] [18] [19] [20] [21] [22]. While most studies reported axial distributions of the UV photons (in particular those from  $NO_\gamma$  and  $NO_\beta$  systems in the UV and VUV range),  $N_2$  vibrational and rotational energy distribution functions as well as the number density of N and O atoms obtained by optical emission spectroscopy (see, for examples refs. [23] [24]), much less efforts were devoted to the characterization of charged species in the two afterglows. Some authors have reported electron densities obtained by Langmuir probes [25] [26] [27] [28], microwave interferometry [29], and electron plasma resonance [30], but measurements of ion densities are scarce. In this work, a cylindrical Langmuir probe was used to examine the ion and electron populations as well as the electron energy distribution function (EEDF) in the flowing afterglow of  $N_2$  and  $N_2/O_2$  plasmas sustained by a propagating electromagnetic surface wave in the microwave regime. In selected conditions, the results are also correlated with the VEDF of  $N_2(B)$  and  $N_2^+(B)$  states as well as with the number densities of  $N_2^+$ ,  $N(^4S)$ , and  $N_2(A)$  obtained by optical emission spectroscopy.

## 2. Experimental set-up and diagnostics

A schematic of the experimental apparatus used in this work is presented in Fig. 1. It consists of a 0.6 cm inner diameter (0.8 cm outer diameter), 36 cm long fused silica tube connected to a stainless steel processing chamber with a quartz viewport. The whole system is

evacuated by a turbomolecular pump, yielding a base pressure in the  $10^{-7}$  Torr range. A 3 cm by 3 cm grounded substrate holder made of stainless steel is inserted in the processing chamber. This substrate holder was used for plasma-induced modification of nitride semiconductor nanostructures as reported elsewhere [31]. The mass flow rate of  $N_2$  can be varied between 0 and 1000 SCCM while the mass flow rate of  $O_2$  can be varied between 0 and 5 SCCM. For all experiments, the total gas pressure, adjusted using a throttle valve located at the entrance of the pumping system and measured with a capacitance manometer placed downstream of the stainless steel processing chamber, is fixed to 6 Torr.

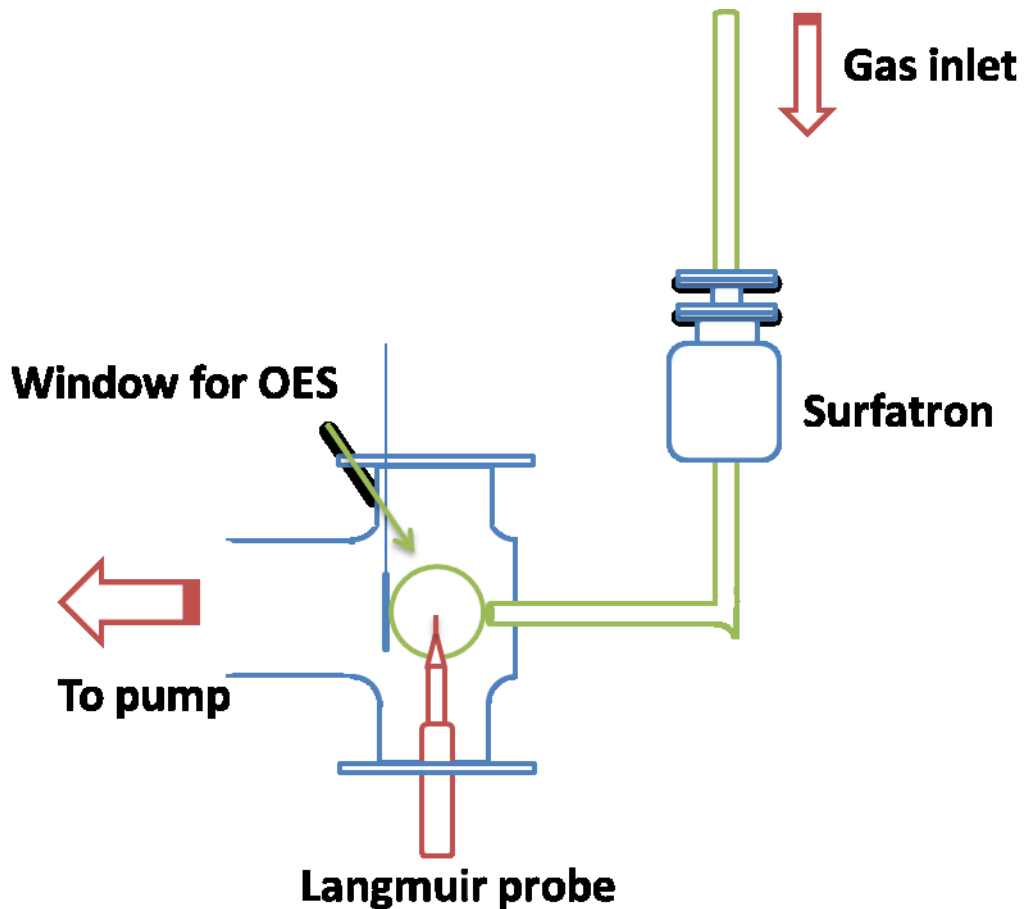


Figure 1 : Schematic drawing of the  $N_2/O_2$  plasma sustained by an electromagnetic surface wave used to obtain the pink and late afterglows in the stainless steel processing chamber. The

tube is bent to prevent emission from the main plasma (close to the wave launcher) to reach the flowing afterglow region.

The plasma is generated by the propagation of an electromagnetic surface wave at 2450 MHz. The wave is launched using a gap-type wave launcher, namely a surfatron [32], located at 25 cm from the end of the discharge tube (18 cm from the tube entrance in the processing chamber). Microwave power is supplied by a Microtron (Electromedical supply) generator equipped with a ferrite circulator terminated on the reflected-power port by a matched load to prevent this power from going back into the magnetron of the power generator. The incident and reflected powers are monitored using a bolometer connected to a -20 dB bidirectional line with an additional -30 dB attenuation, not to exceed 10 mW at the power meter input with possibly 200 W incident power to the launcher. In this work, the absorbed (incident minus reflected power) is set to 30 W, producing a surface-wave plasma column (without the afterglows) with a length in front of the wave launcher of about 2 cm.

Charged particles in the flowing afterglow is characterized using the Advanced Langmuir Probe system from Impedans. The cylindrical probe is made of platinum with a radius of 0.0195 cm and a length of 0.5 cm. The probe tip is located 1.5 cm in front of the substrate holder and 2 cm from the end of the discharge tube inside the processing chamber. The applied voltage presented below is referred to the grounded walls of the chamber. Current-voltage characteristics obtained from the Langmuir probe are used to extract the ion and electron number densities as well as the EEDF (see below).

The light emitted from the microwave afterglow is collected by a 100  $\mu\text{m}$  optical fiber placed in front of the quartz viewport in the processing chamber. Through the use of a

collimator, the spatial resolution of the system is about 5 mm. The output of the fiber is collected onto a 300 mm monochromator (Acton, SP2300) attached to a charged-coupled device (CCD) camera (Princeton Instruments, Pixis 256E). For all measurements reported below, a visible-blazed 1200 groove/mm grating is used. For a slit width of 250  $\mu\text{m}$ , the spectral resolution (full width at half maximum, FWHM) of this system is about 0.5 nm. Emission spectra are collected from 200 to 900 nm. As detailed below, optical emission spectra corrected for the optical response of the quartz viewport, optical fiber, monochromator, and CCD detector are used to extract the VEDF of  $\text{N}_2(\text{B})$  and  $\text{N}_2^+(\text{B})$  states as well as the number densities of  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{N}_2(\text{A})$ , and  $\text{N}(^4\text{S})$  atoms (see below).

To characterize different regions of the microwave flowing afterglow without moving the electrical and optical diagnostics located near the substrate in the processing chamber region (see Fig. 1), the gas flow rates is adjusted at fixed pressure as presented in Fig. 2. At high gas flows, given the collisional times required for the formation of  $\text{N}_2$  metastables (by association of  $\text{N}_2(\text{X})$  in high vibrational states) and ion-electron pairs (by associative ionization reactions), the pink afterglow appears well-beyond the substrate region. The region diagnosed by Langmuir probe and optical emission spectroscopy in front of the substrate thus corresponds to the dark region between the microwave plasma sustained by the propagating surface wave and the pink afterglow. As the gas flow decreases, the pink afterglow maximum is moved progressively towards the substrate region. At much lower gas flows, the collisional times for association of  $\text{N}_2(\text{X})$  and associative ionization reactions are much shorter than the gas residence time such that the substrate and discharge diagnostics become exposed to the late afterglow. In many papers published in literature, experimental and modeling data in the flowing afterglow are reported as a function of time after the discharge instead of the gas flow



rate. In the present work, however, given the complexity of the set-up with the long, tubular discharge tube expanding into a larger processing chamber and with possible pressure gradient along the tube because of the high gas flows, precise determination of the mean gas velocity is difficult. Nonetheless, a crude approximation for a gas flow rate of 550 SCCM at 6 Torr in 6 mm i.d. tube gives a mean gas velocity of  $4 \times 10^3$  cm/s. At 25 cm from the end of the discharge tube, the dark zone thus corresponds to a time after the discharge of 6 ms. As for the pink and late afterglows, they appear at longer times, for example 10 ms for the pink afterglow (300 SCCM) and 30 ms for the late afterglow (100 SCCM). Similar times for each of these zones were reported in ref. [23].

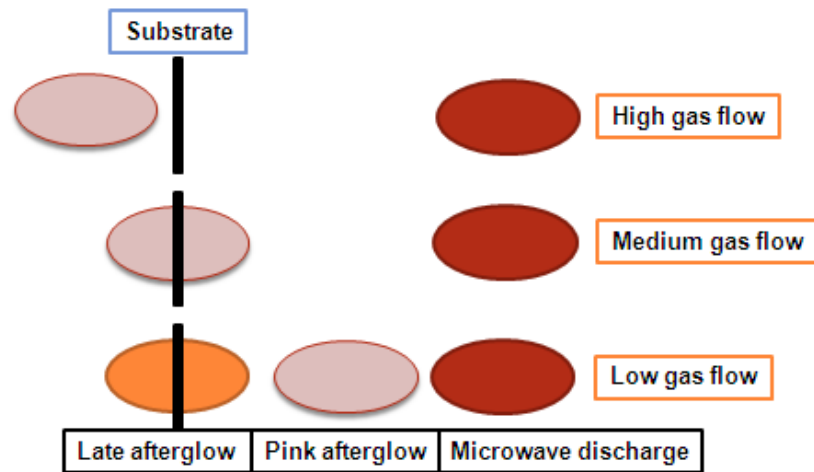


Figure 2 : Schematic representation of the influence of the gas flow on the nature of the afterglow exposed to the substrate (and thus to the electrical and optical diagnostics) in the processing chamber.

Late and pink afterglows are not always completely separated and can therefore overlap in selected regions of the flowing afterglow. To estimate the portion of “late-like” afterglow in the region probed by Langmuir probe and optical emission spectroscopy, the

approach described by Ricard *et al.* [20] was used. This method relies on a detailed analysis of the emission from the FPS of  $N_2$  to determine the VEDF of  $N_2(B)$  states. Figure 3 shows the evolution of the VEDF for the flowing afterglow of nominally pure  $N_2$  plasma. For low vibrational numbers, data for all gas flows examined can be fitted on a semi-logarithmic scale by a straight line, yielding a “vibrational temperature” of about 0.5 eV. Similar values were reported by Blois *et al.* [33]. A similar temperature can also be found from the analysis of the VEDF of  $N_2^+(B)$  states as shown in Fig. 3. When N-atoms recombination  $N(^4S) + N(^4S) + N_2(X) \rightarrow N_2(B, \nu' = 11) + N_2(X)$  becomes important, a rise at  $\nu' = 11$  arises in the VEDF of  $N_2(B)$ . As described in ref. [34], this N-atoms recombination yields emission at 580 nm through  $N_2(B, \nu' = 11) \rightarrow N_2(A, \nu'' = 7) + \lambda_{580nm}$ . Based on this feature, the portion of “late-like” afterglow,  $a$  (where  $a=1$  refers to a pure late afterglow), can be determined using the measured population number density ratios  $[N_2(B, \nu' = 11)]/[N_2(B, \nu' = 9)]$  and  $[N_2(B, \nu' = 11)]/[N_2(B, \nu' = 12)]$ , as described in [20].  $a$  values obtained for the various gas flows in the nominally pure  $N_2$  afterglow are presented in Fig. 4. While  $a$  is highest at low and high gas flows, it goes through a minimum of  $\sim 0.1$  at intermediate gas flows, which confirms the dominance of the pink afterglow in this region. However,  $a$  remains lower than 1 (pure late afterglow) even at 100 sccm. This specific region is nonetheless identified as late afterglow since its overall characteristics (in particular the dominant emission from the FPS of  $N_2$  rather than the FNS of  $N_2^+$ ) are closer to those from a late afterglow than those from a pink afterglow.

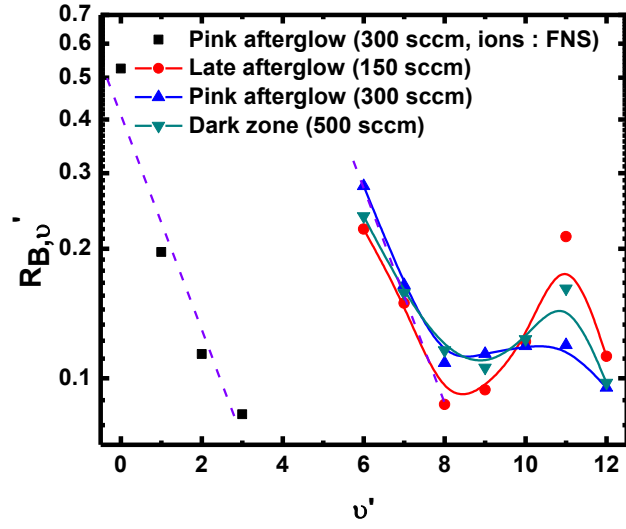


Figure 3: Normalized vibrational energy distribution function of  $N_2^+(B), v'=0-4$ , and  $N_2(B), v'=6-12$ , in the dark-zone, pink afterglow, and late afterglow of a microwave  $N_2$  plasma. Dashed lines represent a vibrational temperature of 0.5 eV. Full lines are to guide the eye only.

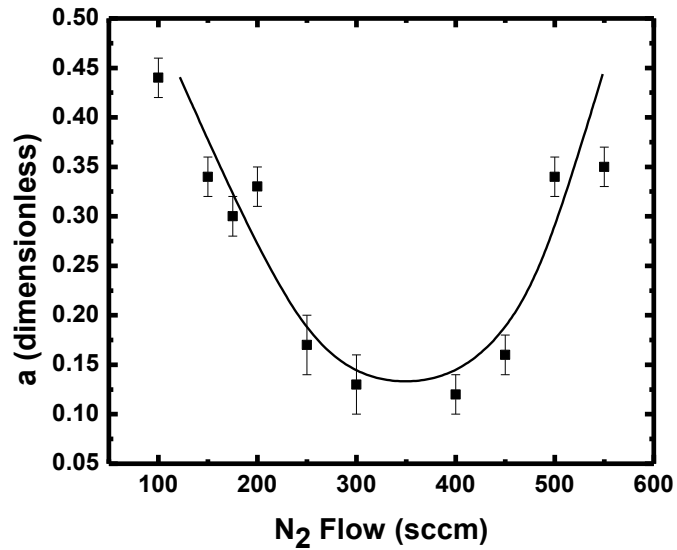


Figure 4 : Portion of “late-like” afterglow described by the parameter  $a$  in the microwave flowing afterglow of a microwave  $N_2$  plasma. Here,  $a=1$  denotes a pure late afterglow. Full line is to guide the eye only.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1 Characterization by Langmuir probe of the microwave afterglow in pure $N_2$

Typical current-voltage characteristics obtained from Langmuir probe measurements are shown in Fig. 5a. At a point  $V_p$  identified in Fig. 5a, the probe is at the same potential as the discharge (space potential). Here  $V_p$  was determined from the point where the second derivative of the current goes through zero as described by Chen [35]. Since there are no electric fields at this specific point, fast electrons migrate to the probe because of their much higher thermal velocity  $v_e$  with respect to the ones of ions and neutrals, giving rise to a current at  $V_p$

$$I_e = \frac{1}{4} n_e e v_e A_p, \quad (1)$$

where  $n_e$  is the electron number density at the probe vicinity,  $e$  is the absolute value of the electron charge, and  $A_p$  is the probe area. When the probe is made positive with respect to the discharge, electrons are accelerated towards the surface whereas positive ions are repelled. In this regime, the current tend to saturate at the electron saturation current. However, for the cylindrical probe geometry used in this study, the current increases slightly due to increasing effective collection area [35]. On the other hand, when the probe is made negative with respect to  $V_p$ , electrons are repelled according to their EEDF, until at the floating potential  $V_f$  it becomes sufficiently negative that the electron and ion currents are equal (total current is 0).

For probe voltages lower than  $V_f$ , the current is increasingly ion current, tending to an ion saturation current that again varies with applied voltage due to a change in the effective collection area [35].

To extract the electron current related to the EEDF from the total measured current presented in Fig. 5a, it is essential to use an appropriate theory to describe the voltage dependence of the ion saturation current which is linked to the trajectory of positive ions in the central force field. Many theories have been proposed over the years to describe the trajectories of charged particles in positively- and negatively-biased sheaths. When the probe radius  $r_p$  is much smaller than the sheath thickness  $s$  (a few times the Debye length), not all particles entering the sheath will hit the probe because of possible orbital motions. In the Orbital Motion Limited (OML) model derived for thick ( $s \gg r_p$ ) and collisionless sheaths, the ion saturation current can be written as [35]

$$I_i = A_p n_i e \frac{\sqrt{2}}{\pi} \left( -\frac{e(V - V_p)}{m_i} \right)^{1/2} \quad (2)$$

where  $n_i$  is the number density of positive ions near the probe,  $V$  is the probe voltage, and  $m_i$  is the ion mass. In the present work, only  $N_2^+$  ions were considered (ion mass of 28 a.m.u.). Other ions such as  $N_3^+$  and  $N_4^+$  are also produced in the flowing afterglow of  $N_2$  plasmas but in quantities still speculative as discussed by Sadegui *et al.* [29]. The reaction  $N_4^+ + N_2 = N_2^+ + 2N_2$  is also expected to be important in our conditions, enhancing the production rate of  $N_2^+$ .

For typical electron temperatures of 1 eV and an electron number densities of  $10^{12} \text{ m}^{-3}$  in the microwave afterglow investigated (see below), the electron Debye length (7 mm) is much larger than the probe radius ( $r_p = 0.195 \text{ mm}$ ), which is consistent with the OML theory. In

this context, the measured currents for probe voltages lower than  $V_f$  were fitted with a square root dependence on applied voltage according to Eq. (2) (see example in Fig. 5a).

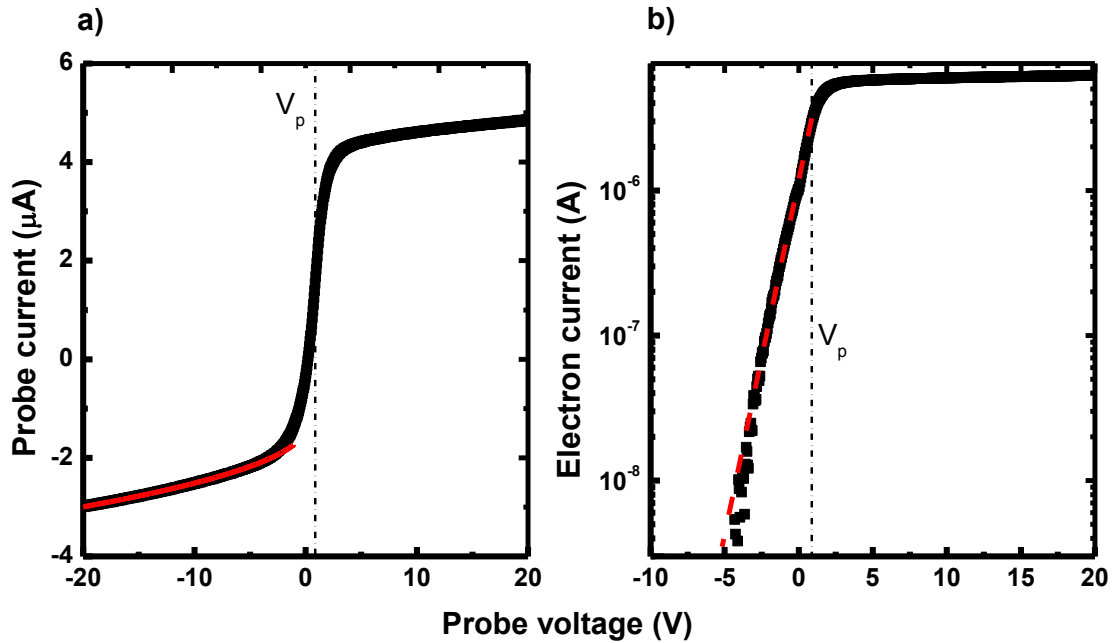


Figure 5 : (a) Typical current-voltage characteristics from a discharge operated in pure  $N_2$ . Measurements were obtained at a mass flow rate of 300 sccm, i.e. with the probe exposed to the pink afterglow. Fitting of the ion saturation current with the OML model is also shown (dashed line). (b) Electron current obtained from the measured current after removal of the ion contribution. Fitting of the electron current with an exponential (straight line in a semilog scale) allows determination of the electron temperature in the case of a Maxwellian EEDF (dashed line). In both figures, the plasma potential determined from the second derivative of the probe current is also illustrated (here,  $V_p=0.9$  V).

The ion contribution was then subtracted from the total measured currents to obtain the corresponding electron currents. For the example presented in Fig. 5b, the electron current in the transition region can be fitted by an exponential (or a straight line in a semilog scale), indicating a Maxwellian EEDF characterized by an electron temperature close to  $T_e=1$  eV. As shown in Fig. 6 for different regions of the microwave afterglow operated in pure  $N_2$  (i.e. different mass flow rates, as described in Fig. 2), the EEDF was close to a Maxwellian for all conditions investigated, even in the late afterglow and dark zone regions in which the total number of electrons are very low (low electron currents). As for  $T_e$ , Fig. 7 shows that the values were close to 0.5 eV in the dark zone and late afterglow regions, which is comparable to the vibrational temperature determined above from the analysis of the VEDF from  $N_2(B)$  and  $N_2^+(B)$  states at low vibrational numbers (see Fig. 3). At low electron energies (typically below a few eV), as described by Kudryavtsev and Ledyankin [36], electron interactions in the microwave  $N_2$  afterglow are dominated by first kind (excitation) and second kind (desexcitation) collisions with vibrationally-excited  $N_2$  molecules (V-E collisions). Therefore, in this specific energy range, the EEDF is expected to be in thermal equilibrium with the vibrational temperature, as seen in the experiments. In the pink afterglow, Fig. 7 indicates that the electron temperature rose to about 1 eV. This can probably be ascribed to V-V pumping that increases the concentration fraction of high vibrational levels of  $N_2(X)$  and thus the electron temperature by V-E interactions [23]. It could also be attributed to higher neutral gas temperatures [see, for example, ref. [20]] due to higher electron number densities in that region (see below).

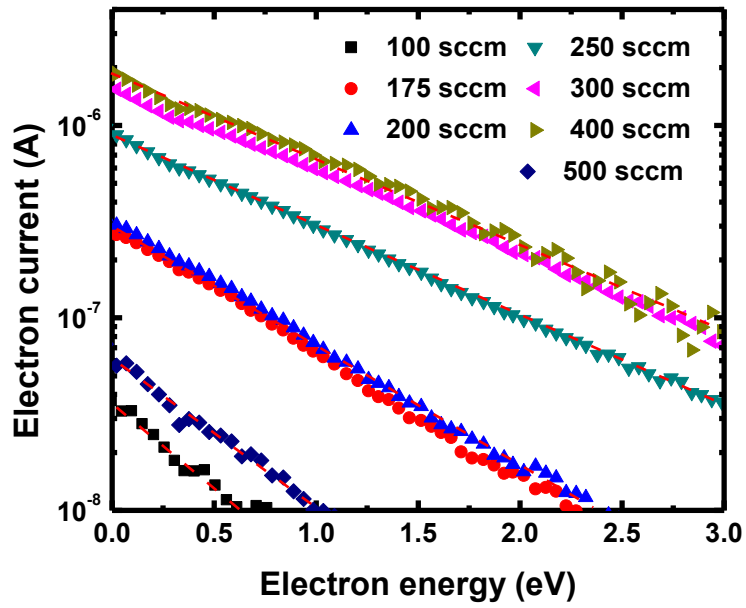


Figure 6 : Electron current (related to the EEDF) plotted as a function of electron energy obtained from the absolute value of  $V-V_p$ . The results are shown for different regions of the microwave flowing afterglow operated in pure N<sub>2</sub> : 100 sccm (late afterglow), 200-400 sccm (pink afterglow), and 550 sccm (dark zone). All curves show can be fitted with a straight line in a semilog scale, indicating a Maxwellian EEDF.



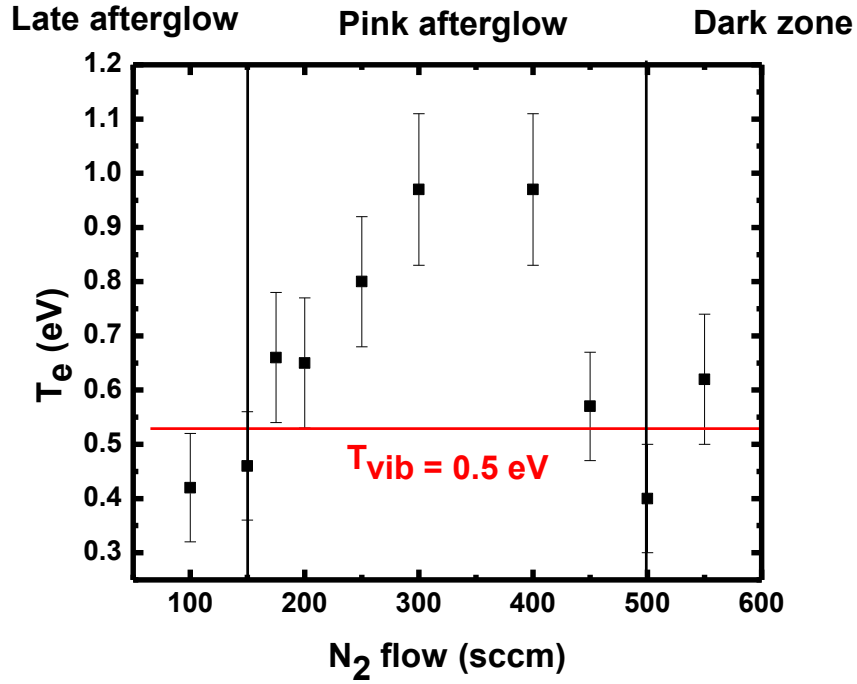


Figure 7 : Influence of the mass flow rate (and thus the axial profiles) on the electron temperature in the microwave flowing afterglow operated in pure N<sub>2</sub>. The vibrational temperature obtained from detailed analysis of the emission from the FPS of N<sub>2</sub> and FNS of N<sub>2</sub><sup>+</sup> in the low vibration number range are also shown for comparison.

The number densities of charged particles in the microwave flowing afterglow were estimated either from the fitting of the ion saturation current using OML theory for the positive ions (Eq. 2) or the electron current at space potential for the electrons (Eq. 1). The results are shown in Fig. 8 for the dark zone (550 sccm), the pink afterglow (200-450 sccm), and the late afterglow (100 sccm). As expected, the densities of both species rose drastically when going from the dark zone to the pink afterglow region. A much smoother decrease was

nonetheless observed when going from early in the pink afterglow to the late afterglow. This smoother variation can probably be ascribed to the fact that  $N_2(A)$  and  $N_2(a')$  metastables (formed by collisions between energetic  $N_2(X)$  states emanating from the surface-wave discharge) involved in associative ionization reactions are not all consumed in the dark zone-to-pink afterglow transition but rather expand all the way to the late afterglow region [23]. Another interesting feature that can be deduced from the set of data presented in Fig. 8 is that the ion population is at least 50 times higher than the electron population for all gas flows examined (both species have similar axial distributions), indicating non-macroscopically neutral media [16] [37].

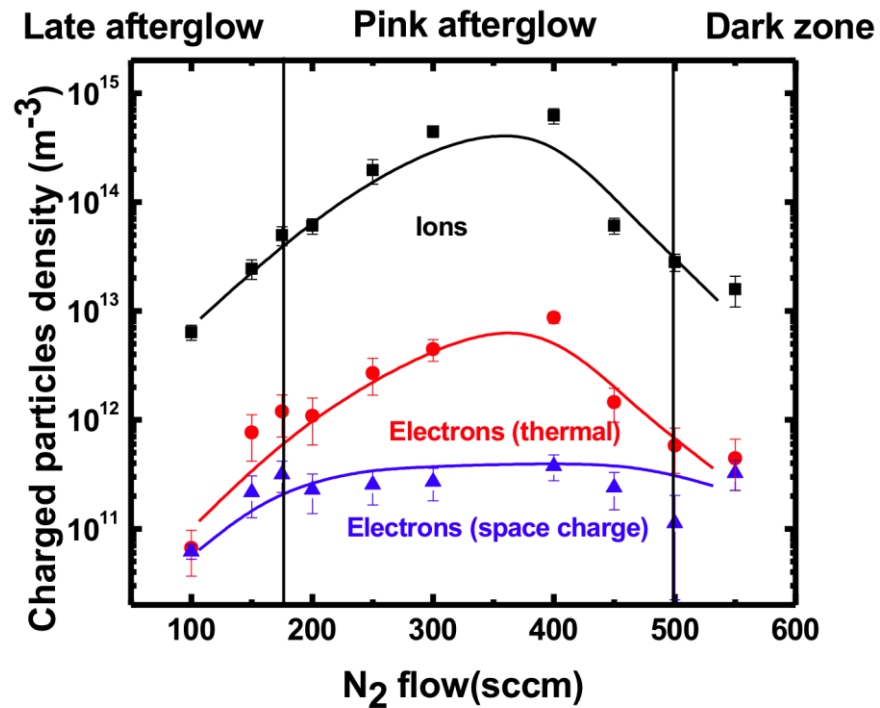


Figure 8 : Influence of the mass flow rate (related to the axial profile in the flowing afterglow) on the ion and electron populations in pure N<sub>2</sub>. For electrons, data are shown assuming in Eq.

(1) either a thermal electron velocity or a space charge electron velocity (due to non-macroscopically neutral media).

In the analysis described above, the positively- and negatively-biased sheaths were assumed collisionless. Over the range of experimental conditions investigated, the mean free path for positive ions (calculated using the cross section for momentum transfer) is about 0.08 mm. Since this value is much lower than the sheath thickness, related to the Debye length (7 mm for a typical electron temperature of 1 eV and an electron number density of  $10^{12} \text{ m}^{-3}$ ), the negatively-biased sheath is collisional. By accounting for collisions in the ion sheaths using the approximate approach described in ref. [38], the ion number densities are expected to rise by about a factor of 10. On the other hand, for the positively-biased sheath, Chen [39] has indicated that electron current at space potential in collisional sheaths decreases by about a factor of  $r_p/\lambda_{e-n}$ , where  $\lambda_{e-n}$  is the electron mean free path. In our conditions, using the cross section for electron-neutral momentum transfer,  $\lambda_{e-n} = 0.1 \text{ mm}$ , yielding an increase of the electron number density of about a factor of 2. Collisions in the sheaths thus enlarge the measured differences between the ion number density and the electron number density (non-macroscopically neutral media) without really changing the trends.

It is worth mentioning that a significant difference between ion and electron populations in the flowing afterglow should lead important space charge, which could affect the assumption of a thermal velocity in the electron current at plasma potential (Eq. 1). As a crude approximation, the electron speed in the space charge electric field can be estimated from  $v = \mu E$ , where  $\mu$  is the electron mobility and  $E = n_i e r / 3 \epsilon_0$  is the space charge electric field at a radius  $r$  (assuming  $n_i$  constant over the distance  $r$ ). For a typical radial distance equals to the

probe length (0.5 cm), this gives an electron speed of about  $10^7$  m/s in the pink afterglow, which is much higher than the electron thermal velocity ( $6 \times 10^5$  m/s at 1 eV) in that region. As shown in Fig. 8, the use of the electron speed in the space charge electric field instead of the electron thermal velocity decreases the electron number density by about a factor of 20 in the pink afterglow. This further increases the difference between the ion and electron populations in that region. Outside the pink afterglow domain, modifications of electron densities are less important.

### ***3.2 Characterization by emission spectroscopy of the microwave afterglow in pure $N_2$***

In order to get more insights into the implications of our data obtained from Langmuir probes, optical emission spectroscopy was performed over the same range of experimental conditions. As mentioned above, emission from microwave flowing afterglows is dominated by the FPS of  $N_2$  (500-1000 nm) and second positive system of  $N_2$  (SPS, 280-500 nm). In presence of  $N_2^+$  ions, emission from the FNS of  $N_2^+$  with a strong vibrational band at 391 nm can also be seen.  $N_2^+(B)$  states giving rise to the emission from the FNS of  $N_2^+$  are generally assumed to be created by  $N_2(X, \nu > 11) + N_2^+(X) \rightarrow N_2^+(B) + N_2(X)$ , with a constant reaction rate ( $10^{-11}$  cm<sup>3</sup>/s) [20]. Measured emission intensities from the FNS of  $N_2^+$  should therefore represent a good signature (in relative units) of the  $N_2^+$  population, which is assumed to be the dominant ion species in low-pressure  $N_2$  discharges. To verify this result, bandhead emission intensities from the FNS of  $N_2^+$  at 391 nm were compared to the positive ion number densities obtained from probe measurements. As shown in Fig. 9, both quantities exhibit similar dependences on the  $N_2$  mass flow rate (and thus similar axial profiles with respect to the wave launcher), in good agreement with the expected creation mechanism of emitting  $N_2^+(B)$  states.

However, the emission from  $N_2^+(B)$  at 391 nm rises faster than the ion density in the pink afterglow. This is better illustrated from the ratio from both quantities, which is assumed to be linked to the population of  $N_2(X, v > 11)$  (in relative units). As shown in Fig. 9, the increase of the  $N_2^+(B)$ -to-ion number density ratio in the pink afterglow indicates an increase in the number density of high-vibrational  $N_2(X)$  states, which is consistent with the expected V-V pumping mechanism when going from the surface-wave plasma region to the pink afterglow region.

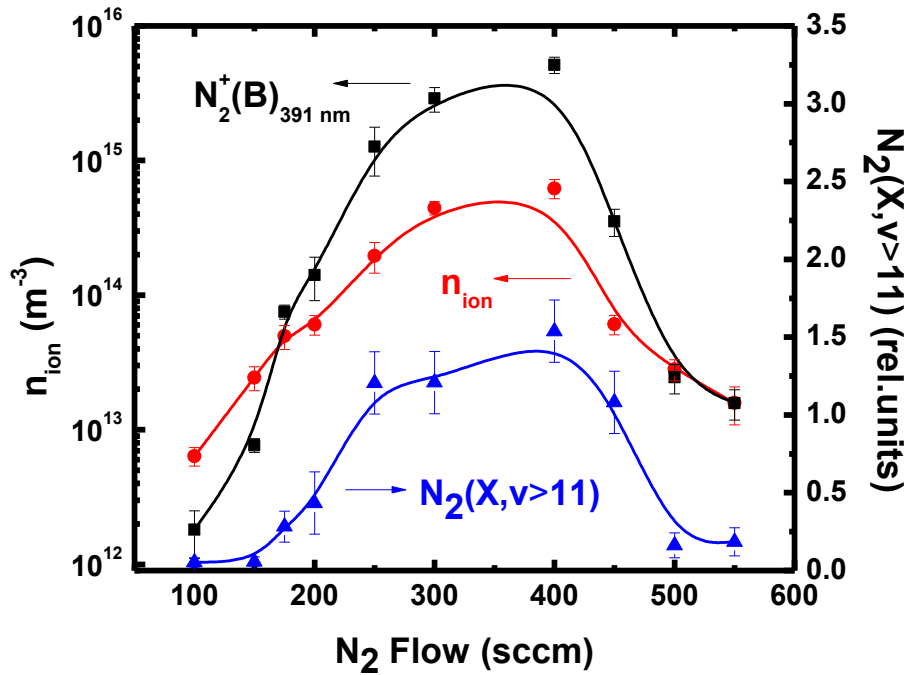


Figure 9 : (left) Influence of the mass flow rate (related to the axial profile in the flowing afterglow) on the ion population and  $N_2^+(B)$  emission intensity (in relative units) in pure  $N_2$ . For clarity, the emission intensities were scaled such that they overlap with the measured ion densities in the darkzone region. (right) Influence of the mass flow rate on the  $N_2^+(B)$ -to-ion number density ratio (related to the  $N_2(X, v > 11)$  population (in relative units)).

Formation of  $N_2^+(X)$  states in the flowing afterglow of microwave discharges operated in pure  $N_2$  is generally assumed to result from associative ionization reactions, in particular  $N_2(a') + N_2(a') \rightarrow e + N_2^+(X) + N_2(X)$  and  $N_2(a') + N_2(A) \rightarrow e + N_2^+(X) + N_2(X)$ . As demonstrated by Guerra [23], the population of  $N_2(A)$  is higher than the one of  $N_2(a')$  by about a factor of 30 in nominally pure  $N_2$ . However, both metastables have similar axial profiles. In this context, the number density of positive ions (in particular  $N_2^+$ ) along the flowing afterglow should scale with the square of the number density of  $N_2(A)$  metastables. This aspect was examined by measuring the axial profile of the number density of  $N_2(A)$  obtained by detailed analysis of the SPS-to-FPS bandhead intensity ratio using the technique proposed by Ricard *et al.* [21]. In this model, the dominant route to  $N_2(C, \nu=0)$  giving rise to the emission from SPS at 337 nm is  $N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2(C) + N_2(X)$  (with a rate constant  $k_{N_2(A)+N_2(A)} = 4.1 \times 10^{-11} \text{ m}^3/\text{s}$  [21]), while the creation of  $N_2(B, \nu'=11)$  yielding emission from the FPS at 580 nm is  $N(^4S) + N(^4S) + N_2(X) \rightarrow N_2(B, \nu'=11) + N_2(X)$  (with a rate constant  $k_{N+N} = 4.4 \times 10^{-46} \text{ m}^6/\text{s}$  [21]). As a result, the number density of  $N_2(A)$  metastables is linked to the SPS-to-FPS bandhead intensity ratio and the  $N(^4S)$  atoms number density according to [21]

$$\frac{a \times I^m(580)}{I^m(337)} \approx \frac{c(580)}{c(337)} \frac{A_{580}}{A_{337}} \frac{k_{N+N+N_2(X)} [N]^2 [N_2(X)] L_{FPS}}{k_{N_2(A)+N_2(A)} [N_2(A)]^2 L_{SPS}} \quad (3)$$

where  $c(580)$  and  $c(337)$  are the calibration function of the monochromator and detector and  $A_{580}$  and  $A_{337}$  are the absolute transition probabilities of the  $N_2$  FPS and  $N_2$  SPS respectively. In Eq. (3),  $L_{FPS}$  and  $L_{SPS}$  represent the loss frequencies of  $N_2(B)$  and  $N_2(C)$  states by radiative

desexcitation and collisional desexcitation (essentially quenching on neutrals). For fixed gas composition and pressure,  $L_{FPS}/L_{SPS}$  is a constant. As for the number density of  $N(^4S)$  atoms, it was determined by NO titration using the technique described in ref. [40]. The number density of  $N_2(A)$  (in relative units) obtained using the measured number density of  $N(^4S)$  atoms (see Fig. 10a) and Eq. (3) is shown in Fig. 10b. To verify if positive ions in the flowing afterglow are, as often assumed in literature, created by associative ionization reactions, the square of the  $N_2(A)$  data obtained from the analysis described above is compared to the positive ion density obtained from Langmuir probes (Fig. 10b). Excellent agreement is observed over the whole range of gas flows (or axial position with respect to the wave launcher) examined, which supports the strong link between  $N_2$  metastables and  $N_2^+$  ions in the flowing afterglow, and thus the formation of  $N_2^+$  by associative ionization reactions [40].

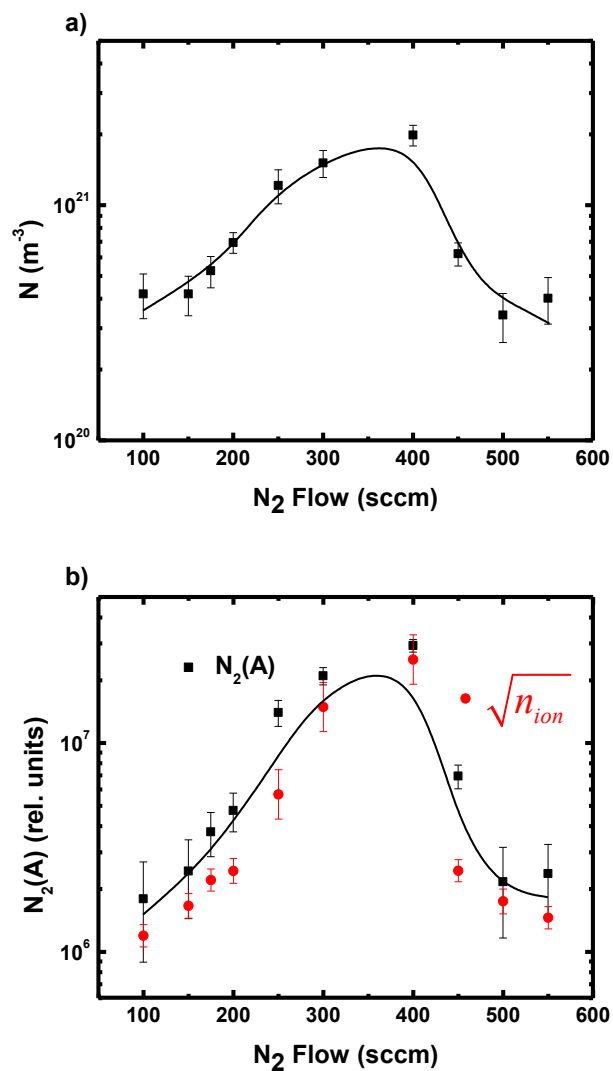


Figure 10 : Influence of the mass flow rate (related to the axial profile in the flowing afterglow) on the number density of N atoms (Fig. 10 a) and  $\text{N}_2(\text{A})$  (Fig. 10b, in relative units) in pure  $\text{N}_2$  (black squares). For comparison, the square root of the positive ion number density is also shown in Fig. 10b (red circles).  $\text{N}_2(\text{A})$  data were scaled such that they match the positive ion data in the pink afterglow.



### 3.2 Characterization of the microwave afterglow in $N_2/O_2$

In many applications,  $O_2$  is introduced into nominally pure  $N_2$  discharges to obtain strong UV emission from  $NO_\beta$  and  $NO_\gamma$  systems in the 200-320 nm range [13]. Langmuir probe measurements were performed in such conditions. Here, the pressure was maintained at 6 Torr with a constant  $N_2$  flow of 250 SCCM and a  $O_2$  flow that varies between 0 and 5 SCCM. Over the whole range of  $O_2$  concentrations investigated, analysis of the VEDF of  $N_2(B)$  states indicated only a small portion of “late-like” afterglow ( $a=0.1\pm 0.05$ ), thus a dominant pink afterglow. Fig. 11 shows the evolution of the electron and positive ion number densities as a function of the  $O_2$  concentration in the pink afterglow of  $N_2/O_2$  plasmas. As for nominally pure  $N_2$  discharges, the pink afterglow remains a non-macroscopically neutral medium, with the ion population being larger than the electron population by at least a factor of 50. For both species, the number density increases sharply with the addition of small amount of  $O_2$ , reaches a maximum near 0.3%, and then decreases as more  $O_2$  is added to the mixture.

As in Fig. 9, the emission intensity from  $N_2^+(B)$  band at 391 nm was also recorded and plotted in Fig. 11 (in relative units). In sharp contrast to the ion and electron populations, the  $N_2^+(B)$  emission intensities continuously decrease with the addition of  $O_2$  in  $N_2$ . A similar behavior was reported in [20]. Since emitting  $N_2^+(B)$  states are linked to  $N_2^+(X)$  (see above) which are created by associative ionization reactions ( $N_2(a') + N_2(a') \rightarrow e + N_2^+(X) + N_2(X)$  and  $N_2(a') + N_2(A) \rightarrow e + N_2^+(X) + N_2(X)$  [23]), this drop in emission intensity indicates a decrease of the number density of  $N_2^+(X)$  due to a decrease of  $N_2(A)$  and  $N_2(a')$  metastables by quenching on O and  $O_2$  [14] [16]. The opposite trend between the total ion number density measured by Langmuir probe and the  $N_2^+(X)$  population deduced from emission spectroscopy

indicates a major change in the positive ion composition of the pink afterglow when traces of  $O_2$  are introduced in the nominally pure  $N_2$  discharge. As described in ref. [20], oxygen-containing ions could be created in the flowing afterglow by charge exchange reactions, including  $N_2^+ + O_2 \rightarrow N_2 + O_2^+$  and  $N_2^+(X) + O \rightarrow NO^+ + N$ . However, such reactions only modify the ion composition and could not explain the presence of a maximum of the total ion density presented in Fig. 11. On the other hand, Popov *et al* [41] have proposed that  $NO^+$  is created in the flowing afterglow of  $N_2/O_2$  plasmas by the gas-phase recombination of ground state  $O(^3P)$  and metastable  $N(^2P)$  atoms, with  $N(^2P)$  atoms being mainly produced by the quenching of  $N_2(A)$  by collisions with ground state  $N(^4S)$  atoms  $N_2(A) + N(^4S) \rightarrow N(^2P) + N_2(X)$ . As the concentration of  $O_2$  in the mixture increases, the number density of  $O(^3P)$  atoms obviously increases (see, for example, ref. [13]), such that the  $NO^+$  population should also increase according to  $N(^2P) + O(^3P) \rightarrow NO^+ + e$ . As seen in the experiments, beyond a given  $O_2$  concentration, this ion population should however decrease since the creation of metastable  $N(^2P)$  atoms becomes stopped by the expected (i) destruction of high vibrational states of  $N_2(X, \nu)$  (involved in the creation of  $N_2(A)$ ) by collisions with  $O_2$  and (ii) quenching of  $N_2(A)$  metastables also by collisions with  $O_2$ .

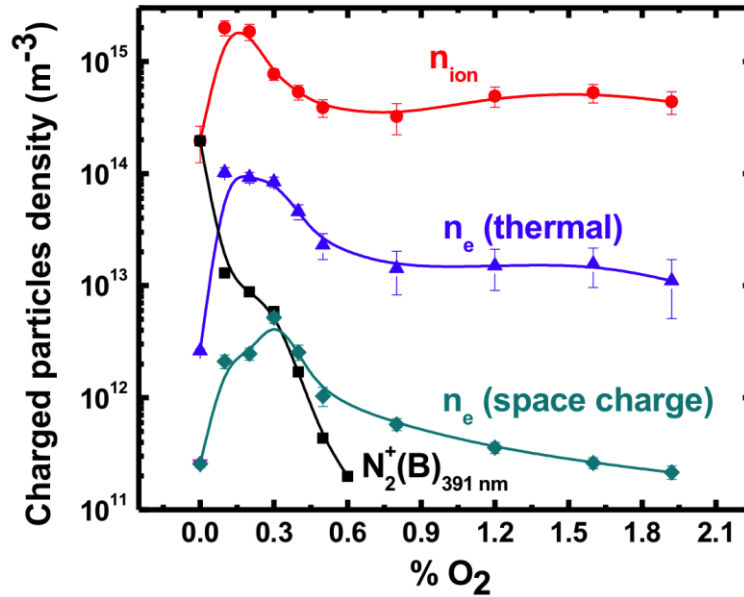


Figure 11 : Influence of the O<sub>2</sub> concentration in N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> on the positive ion number density, electron number density, and N<sub>2</sub><sup>+</sup>(B) emission intensity (in relative units) in the pink afterglow (250 sccm). For clarity, the emission intensities were scaled such that they overlap with the measured ion densities in pure N<sub>2</sub>. Electron densities were calculated from the probe current at plasma potential (Eq. 1) assuming either a thermal velocity for electrons or a space charge electron velocity.

EEDFs were also measured with the probe exposed to the N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> pink afterglow. For all O<sub>2</sub> concentrations investigated, the EEDF was close to Maxwellian with electron temperatures in the 0.5-1.3 eV range. As presented in Fig. 12,  $T_e$  goes through a maximum near ≈0.3% of O<sub>2</sub>, with a trend comparable to the ion and electron number densities (see Fig. 11). At high O<sub>2</sub> concentrations, the electron temperature seems to stabilize around 0.5 eV, the same value

reported above for the dark zone and  $N_2$  late afterglow (see Fig. 7). As reported by many authors (see, for example, ref. [14]), addition of  $O_2$  in  $N_2$  flowing afterglows tends to destroy the pink afterglow due to the quenching of high-vibrational  $N_2(X)$  states by collisions with  $O_2$ . Such reduction in the V-V pumping in  $N_2/O_2$  discharges inhibits the creation of high-energy electrons by V-E interactions that were used above to explain the rise of  $T_e$  in the pink afterglow of nominally pure  $N_2$  discharge.

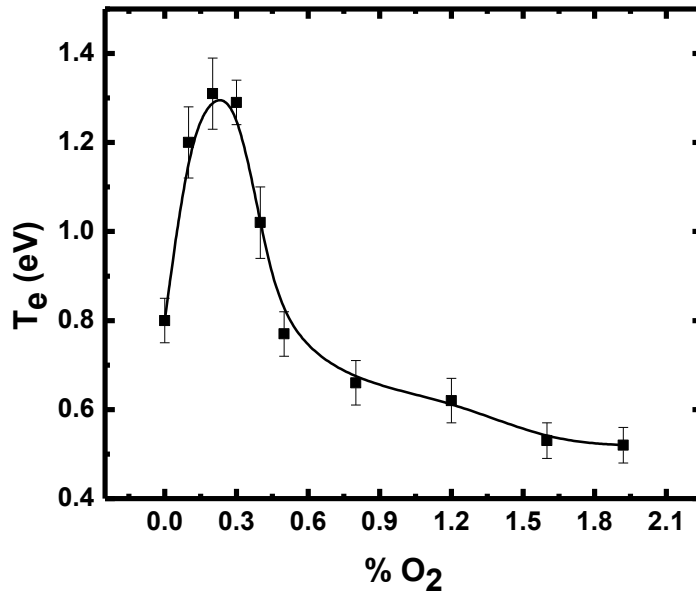


Figure 12 : Influence of the  $O_2$  concentration on the electron temperature in the pink afterglow of a microwave plasma operated in  $N_2/O_2$ .

#### 4. Conclusion

In summary, a cylindrical Langmuir probe was used to analyze the spatial distribution of charged particles along the flowing afterglow of microwave  $N_2/O_2$  plasmas sustained by propagating electromagnetic surface wave. In nominally pure  $N_2$ , the number density of ion-electron pairs as well as the electron temperature showed a maximum in the pink afterglow.

While the rise in charged particle densities results from associative ionization reaction, the increase of  $T_e$  can be attributed to V-V pumping producing higher-energy electrons by V-E interactions. After addition of small amounts of  $O_2$  in the  $N_2$  flowing afterglow, both ion and electron number densities exhibited a maximum close to 0.3 % of  $O_2$  in  $N_2/O_2$ . Such feature was ascribed to a change in the ion composition of the afterglow, going from  $N_2^+$  in nominally pure  $N_2$  to  $NO^+$  in  $N_2/O_2$ . Based on Popov *et al.* [41], creation of a significant amount of  $NO^+$  results from gas-phase recombination of ground state  $O(^3P)$  and metastable  $N(^2P)$  atoms.

## **Acknowledgments**

The plasma reactor and diagnostics used in the present work were acquired through the Leaders Opportunity Fund of the Canadian Foundation for Innovation (CFI). Financial supports from the National Science and Engineering Research Council (NSERC) of Canada, and the Fonds Québécois de Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT) are also acknowledged.

## References

- [1] E. Korkmaz, A. B. Ram, R. Ertan and N. Yavuz, "Effect of plasma nitriding parameters on the wear behaviour of AISI D6 tool steel," *Materials Testing*, vol. 55, no. 6, pp. 455-461, 2013.
- [2] H. Gonzalez, E. C. Carvajal and G. D. Covarrubias, "ECR microwave plasma-nitriding of AISI H-12 steel," *AIP Conference Proceedings*, no. 378, pp. 109-115, 1996.
- [3] M. Moisan, "Sterilization/disinfection of medical devices using plasma: the flowing-afterglow of the reduced-pressure N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> discharge as the inactivating medium," *European Physical Journal - Applied Physics*, 2013.
- [4] B. Khare, P. Wilhite, B. Tran, E. Teixeira, K. Fresquez, D. N. Mvondo, C. J. Bauschlicher and M. Meyyappan, "Functionalization of carbon nanotubes via nitrogen glow discharge," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 49, pp. 23466-23472, 2005.
- [5] M. Micovic, A. Kurdoghlian, P. Janke, P. Hashimoto, D. W. S. Wong, J. S. Moon, L. McCray and C. Nguyen, "AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterojunction field effect transistors grown by nitrogen plasma assisted molecular beam epitaxy," *IEEE Transactions on Electron devices*, vol. 48, no. 3, pp. 591-596, 2001.
- [6] E. Tatarova, F. M. Dias, C. M. Ferreira and A. Ricard, "On the axial structure of a nitrogen surface wave sustained discharge: Theory and experiment," *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 1, pp. 49-62, 1999.
- [7] V. Guerra, E. Tatarova, F. M. Dias and C. M. Ferreira, "On the self-consistent modeling of a traveling wave sustained nitrogen discharge," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 5, p. 2648, 2002.
- [8] S. Koike, T. Sakamoto, H. Kobori, H. Matsuura and H. Akatsuka, "Spectroscopic study on vibrational nonequilibrium of a microwave discharge nitrogen plasma," *Japanese Journal of Applied Physics Part 1*, vol. 43, no. 8.A, pp. 5550-5557, 2004.
- [9] S. Meikle and Y. Hatanaka, "Measurements of the atomic nitrogen population produced by a microwave electron cyclotron resonance plasma," *Applied Physics Letters*, vol. 54, no. 17, pp. 1648-1649, 1989.
- [10] V. Glaude, M. Moisan, R. Pantel, P. Leprince and J. Marec, "Axial electron density and wave power distributions along a plasma column sustained by the propagation of a surface microwave," *Journal of Applied Physics*, vol. 51, no. 11, pp. 5693-5698, 1980.
- [11] S. Matei, O. Boudreault, R. Khare, L. Stafford and V. M. Donnelly, "Characterization of a low-pressure chlorine plasma column sustained by propagating surface waves using phase-sensitive microwave interferometry and trace-rare-gas optical emission spectroscopy," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 11, p. 113304, 2011.

- [12] L. Stafford, J. Margot, F. Vidal, M. Chaker, M. Giroux, J.-S. Poirier, A. Quintal-Léonard and J. Saussac, "Kinetics driving high-density chlorine plasmas," *J. Appl. Phys*, vol. 98, no. 6, p. 063301, 2005.
- [13] M. Moisan, M. K. Boudam, B. Saoudi and A. Ricard, "Characterization of the flowing afterglow of an N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> reduced-pressure discharge: setting the operating conditions to achieve a dominant late afterglow and correlating the NOB UV intensity variation with the N and O atom densities," *Journal of Physics D - Applied Physics*, vol. 40, no. 6, pp. 1694-1711, 2007.
- [14] V. Mazan and F. Krcma, "Influence of oxygen traces on recombination processes in nitrogen post-discharge," *Chemické Listy*, vol. 102, no. s4, pp. S1188-S1193, 2008.
- [15] G. Cartry, L. Magne and G. Cernogora, "Experimental study and modelling of a low-pressure N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> time afterglow," *Journal of Physics D (Applied Physics)*, vol. 32, no. 15, pp. 1894-1907, 1999.
- [16] B. F. Gordiets, C. M. Ferreira, V. Guerra, J. Lourreiro, J. Nahorny, D. Pagnon, M. Touzeau and M. Vialle, "Kinetic model of a low-pressure N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> flowing glow discharge," *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 23, no. 4, pp. 750-768, 1995.
- [17] C. Pintassilgo, J. Lourreiro and V. Guerra, "Modelling of a N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> flowing afterglow for plasma sterilization," *Journal of Physics D (Applied Physics)*, vol. 38, no. 3, pp. 417-430, 2005.
- [18] C. Pintassilgo, K. Kutasi, B. Saoudi, J. Loureiro and M. Moisan, "Modelling the low-pressure N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> plasma afterglow to determine the kinetic mechanisms controlling the uv emission intensity and its spatial distribution for achieving an efficient sterilization process," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 5, no. 9, pp. 840-852, 2008.
- [19] C. Pintassilgo, K. Kutasi and J. Loureiro, "Modelling of a low-pressure N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> discharge and post-discharge reactor for plasma sterilization," *Plasma Sources, Science and Technology*, vol. 16, no. 1, pp. S115-S122, 2007.
- [20] A. Ricard, N. Kang, M. Lee and S. G. Oh, "Effect of controlled O<sub>2</sub> impurities on N<sub>2</sub> afterglows of RF discharges," *Current Applied Physics*, vol. 12, no. 6, pp. 1448-1453, 2012.
- [21] A. Ricard, S. Oh and V. Guerra, "Line-ratio determination of atomic oxygen and (A<sup>3</sup>E+u) metastable absolute densities in an RF nitrogen late afterglow," *Plasma Sources, Science and Technology*, vol. 22, no. 3, p. 035009, 2013.
- [22] P. Sa. J. L. V. Guerra, "Kinetic modeling of low-pressure nitrogen discharges and post-discharges," *European Physical Journal - Applied Physics*, vol. 28, pp. 125-152, 2004.
- [23] V. Guerra, P. Sa and J. Lourreiro, "Nitrogen pink afterglow: the mystery continues," *Journal of*

*Physics Conference Series*, vol. 63, no. 1, p. 11, 2007.

- [24] A. Ricard, M. Moisan and S. Moreau, "Determination through titration with NO<sub>2</sub> of the concentration of oxygen atoms in the flowing afterglow of Ar-O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> plasmas used for sterilization purposes," *Journal of Physics D - Applied Physics*, vol. 34, no. 8, pp. 1203-1212, 2001.
- [25] S. Chen and J. Goodings, "Electrostatic probe studies of the nitrogen pink afterglow," *Journal of Chemical Physics*, vol. 50, no. 10, pp. 4335-4342, 1969.
- [26] H. Broida and G. Beale, "Spectral study of a visible, short-duration afterglow in nitrogen," *Journal of Chemical Physics*, vol. 31, no. 4, pp. 1030-1034, 1959.
- [27] P. Supiot, O. Dessaux and P. Goudmand, "Spectroscopic analysis of the nitrogen short-lived afterglow induced at 433 MHz," *Journal of Physics D (Applied Physics)*, vol. 28, no. 9, pp. 1826-1839, 1995.
- [28] V. Guerra, F. Dias, J. Loureiro, P. Araujo Sa, P. Supiot, C. Dupret and T. Popov, "Time-dependence of the electron energy distribution function in the nitrogen afterglow," *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 31, no. 4, pp. 542-551, 2003.
- [29] N. Sadeghi, C. Sadeghi and P. Supiot, "Kinetics of N<sub>2</sub>(A 3Σ<sup>u+</sup>) molecules and ionization mechanisms in the afterglow of a flowing N<sub>2</sub> microwave discharge," *Journal of Physics D (Applied Physics)*, vol. 34, no. 12, pp. 1779-1788, 2001.
- [30] V. Kudrle, A. Talsky, M. Urbanek and J. Janca, "Increase of dissociation degree in afterglow due to admixtures," *Acta Physica Slovaca*, vol. 53, no. 5, pp. 397-400, 2003.
- [31] Z. Mi, Y. Chang, J. Wang and F. Li, "High efficiency green, yellow, and amber emission from InGaN/GaN dot-in-a-wire heterostructures on Si(111)," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 1, p. 013106, 2010.
- [32] M. Moisan, Z. Zakrzewski and R. Pantel, "The theory and characteristics of an efficient surface wave launcher (surfatron) producing long plasma columns," *Journal of Physics D (Applied Physics)*, vol. 12, no. 2, pp. 219-237, 1979.
- [33] D. Blois, P. Supiot, M. Barj, A. Chapput, C. Foissac, O. Dessaux and P. Goudmand, "The microwave source's influence on the vibrational energy carried by N<sub>2</sub>(X1Σ<sup>g+</sup>) in a nitrogen afterglow," *Journal of Physics D (Applied Physics)*, vol. 31, no. 19, pp. 2521-2531, 1998.
- [34] A. Ricard, S. Bockel and A. Diamy, "Optical diagnostics of active species in N<sub>2</sub> microwave flowing post-discharges," *Surface and Coatings Technology*, Vols. 74-75, no. 1-3, pp. 474-478, 1995.



- [35] F. Chen, "Langmuir probes in RF plasma: surprising validity of OML theory," *Plasma Sources, Science and Technology*, vol. 18, no. 3, p. 035012, 2009.
- [36] A. A. Kudryavtsev and A. L. Ledyankin, "On the electron and vibrational temperatures in a nitrogen afterglow plasma," *Physica Scripta*, vol. 53, no. 5, pp. 597-602, 1996.
- [37] V. Guerra, P. Sa and J. Lourreiro, "Electron and metastable kinetics in the nitrogen afterglow," *Plasma Sources, Science and Technology*, vol. 12, no. 4, pp. S8-S15, 2003.
- [38] Impedans, ALP System Langmuir probe, Installation & User Guide, Dublin: Impedans, 2011.
- [39] F. Chen, *Plasma Diagnostics Techniques*, New-York: R.H. Huddlestone and S.L. Leonard (Academic Press), 1965.
- [40] A. Ricard, *Plasmas réactifs*, Paris: Editions SFV, 1995.
- [41] N. A. Popov, "Associative ionization reactions involving excited atoms in nitrogen plasma," *High Temperature*, vol. 32, no. 2, pp. 166-171, 1994.

### 3.3 Conclusion

La distribution axiale des espèces chargées le long de la post-décharge en flux d'un plasma micro-onde de  $N_2$  composée de la zone sombre en aval de la décharge, puis de la *early afterglow* et de la *late afterglow* a été étudiée. Les mesures montrent un maximum des densités ioniques et électroniques dans la *early afterglow* dû à l'ionisation associative à partir des métastables  $N_2(A)$  et  $N_2(a')$ . Un comportement similaire a été observé pour la température des électrons. De plus, les électrons dans la zone sombre ainsi que dans la *late afterglow* semblent être en équilibre thermique avec les niveaux vibrationnels d'azote (température vibrationnelle environ égale à celle des électrons). Ainsi, comme il existe une grande concentration de molécules d'azote dans des niveaux vibrationnels hautement énergétiques dans la *early afterglow* (dû au pompage V-V), l'importance des interactions V-E permet d'expliquer la présence d'un maximum de la température des électrons dans la *early afterglow*. Par ailleurs, nos mesures indiquent que l'ajout de traces d'oxygène dans la décharge principale d'azote augmente de manière significative les densités d'ions et d'électrons; un effet attribué à la création d'ions  $NO^+$  dans la *early afterglow* via les collisions  $N(^2P) + O(^3P) \rightarrow NO^+ + e$ , où les atomes  $N(^2P)$  sont peuplés par  $N_2(A) + N(^4S) \rightarrow N(^2P) + N_2(X)$ . Comme l'ajout de trop grandes quantités d' $O_2$  a pour conséquence de détruire les métastables  $N_2(A)$  à l'origine des atomes  $N(^2P)$ , la cinétique de création des ions  $NO^+$  diminue de sorte que la population totale d'ions positifs diminue également. Un maximum similaire a été observé en fonction de la concentration d'oxygène dans le plasma pour la température des électrons. Ceci s'explique par la diminution du pompage V-V en présence de fortes concentrations d' $O_2$ .

# **Chapitre 4 : Traitement des nanofils à base de GaN dans la post-décharge N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>**

## **4.1 Introduction**

Tel que mentionné précédemment, les plasmas constituent une solution alternative fort intéressante pour le traitement post-croissance de matériaux et de nanomatériaux. Leur composition diversifiée d'espèces actives (électrons, ions, photons, espèces excitées et réactives) fait en sorte que plusieurs mécanismes physiques et chimiques peuvent avoir lieu simultanément à l'interface plasma-substrat. Pour certaines structures plus fragiles comme les nanofils à base de GaN, le plasma peut toutefois devenir beaucoup trop agressif. En effet, la présence de populations importantes d'ions au voisinage du substrat est susceptible d'endommager grandement les nanostructures suite au bombardement causé par la différence de potentiel entre le substrat et la post-décharge. Dans ce chapitre, nous proposons une variante basée sur la post-décharge en flux de plasmas HF comme outils de fonctionnalisation des nanofils à base de GaN. En particulier, ces plasmas sont utilisés pour ajuster finement les propriétés optiques, c'est-à-dire le spectre de photoluminescence de ces nanostructures avec et sans inclusions de InGaN.

## **4.2 Modification des nanofils dans N<sub>2</sub>**

Les pages qui suivent présentent un manuscrit récemment soumis à Nanotechnology (NANO-104366;11-juillet-2014). La version présentée dans ce mémoire inclut les commentaires soulevés par l'arbitre et l'éditeur lors de la précédente soumission (NANO-

102723;4-février-2014). En date du dépôt de ce mémoire (25 juillet 2014), nous n'avons pas encore reçu d'arbitrage. Dans ce travail, J. Afonso Ferreira a mis au point le montage expérimental et effectué l'ensemble des traitements des nanofils dans la post-décharge en flux du plasma micro-onde dans  $N_2$ . En collaboration avec l'agent de recherche du laboratoire de caractérisation optique des matériaux, Colin-Nadeau Brosseau, il a aussi réalisé l'ensemble des mesures de photoluminescence (PL et PLE). Finalement, il a effectué l'analyse des données et a rédigé la première version de l'article. Les co-directeurs L. Stafford et R. Leonelli ont participé à l'interprétation des données ainsi que dans le processus de rédaction. Z. Mi et H.P.T. Nguyen ont fourni les échantillons ainsi que quelques commentaires sur la rédaction de l'article.

**Improvement of the emission properties from InGaN/GaN  
dot-in-a-wire nanostructures after treatment in the flowing  
afterglow of a microwave N<sub>2</sub> plasma**

**J. Afonso Ferreira<sup>1</sup>, H. P. T. Nguyen<sup>2</sup>, Z. Mi<sup>2</sup>, R. Leonelli<sup>1</sup> and L. Stafford<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Département de physique, Université de Montréal, Montréal, Québec, H3C 3J7, Canada*

<sup>2</sup>*Department of Electrical and Computer Engineering, McGill University, Montréal, Québec, H3A 2A7, Canada*

**Abstract**

Nominally pure GaN nanowires and InGaN/GaN dot-in-a-wire heterostructures were exposed to the flowing afterglow of a N<sub>2</sub> microwave plasma and characterized by photoluminescence spectroscopy. While the band-edge emission from GaN nanowires and the GaN matrix of the InGaN/GaN nanowires strongly decreased due to the creation of non-radiative recombination centers in the near-surface region, the emission from the InGaN dots strongly increased. Photoluminescence excitation measurements indicate that such an increase cannot be explained by a plasma-induced shift of the GaN absorption edge. It is rather ascribed to the passivation of grown-in defects and dynamic annealing due to the presence of plasma-generated N atoms and N<sub>2</sub> metastables without excessive introduction of ion-induced damage.

**Keywords:** Nitride semiconductors, nanowires, plasma processing, plasma-surface interactions

## 1. Introduction

The III-V nitride semiconductor family members and their alloys have been widely studied due to their particular properties that make them stand out from other conventional III-V semiconductors. They have a higher electron mobility, are suitable for high-temperature applications, and exhibit wide direct bandgaps that allow the design of heterostructures (HSs) covering the electromagnetic spectrum from ultraviolet to infrared [1]. Such materials are thus found in a wide range of optoelectronic devices, in particular light-emitting diodes (LEDs) [2] [3] and laser diodes (LDs) [4]. Recently, there has been a growing interest in InGaN/GaN nanowire (NW) HSs as they offer reduced defect densities because of lateral stress relaxation [5]. III-V-nitride-based NWs further present a high-crystalline quality, a large surface-area-to-volume ratio, and the possibility to achieve quantum confinement. Therefore, the reduction of native defects, the enhancement of a larger active area as well as the presence of quantum dots in the HSs can lead to improved LED efficiency. For example, Mi *et al.* [6] designed InGaN/GaN dot-in-a-wire nanostructures to be used as sources of light. Strong green, yellow, and amber emission was obtained by varying the In composition in assembled HSs. They measured an internal quantum efficiency of about 45% at room-temperature [7], which is much higher than the values achieved in conventional planar HSs. Similarly, Zhang *et al.* [8] obtained an internal quantum efficiency in InGaN/GaN dot-in-a-wire of about 35% and a blue-green emission centered at 490 nm. In addition, by varying the In composition during growth of the NWs, they efficiently designed white-emitting LEDs [9]. Kikuchi *et al.* [10] also fabricated LEDs based on GaN NWs with InGaN multiple quantum disks acting as active layer. Strong emission was measured which spanned from violet to red. Other authors have further reported single nanowire studies, site controlled ordered arrays of emitters, electrical

drive, single photon emission, and polarization control of the emitted light in InGaN/GaN dot-in-a-wire nanostructures [11] [12] [13] [14] [15] [16] [17].

As reported by many authors, the emission properties of GaN-based NWs are strongly affected by the presence of surface or bulk defects that can appear either during growth or after a post-growth treatment. As a consequence, surface modification of NWs can induce new or upgraded properties [18] [19] [20]. Among post-growth treatments, exposure to low-temperature plasmas appears promising to functionalize GaN-based NWs. Because of their wide range of active species (photons, electrons, ions, excited species), plasmas often allow modification that cannot be obtained using conventional physical or chemical media. Many authors have performed post-growth treatment of GaN thin films using plasmas [21]. For example, M. G. Chen *et al.* [22] have exposed n-GaN thin films to a low-pressure Ar plasma. They observed a significant decrease of the yellow-band defect and the GaN band edge emissions, which was attributed to the creation of nitrogen vacancies and non-radiative recombination centers on the GaN surface by ion bombardment. An increase of the blue emission related to defects in bulk GaN was also measured. S. Chen *et al.* [23] have exposed GaN films damaged by a chlorine ion beam to a hydrogen plasma and observed 90% recovery of the GaN band edge emission. This result was attributed to a desorption of the chlorinated species in the damage film as well as to a passivation of the free Ga atoms on the surface.

In this work, we explore the potential of a promising, yet unexplored, approach for post-growth functionalization of GaN-based NWs. In this context, GaN NWs with and without InGaN insertions were exposed to the flowing afterglow of a microwave plasma operated in nominally pure N<sub>2</sub>. Plasma-induced modification of InGaN/GaN nanowires was analyzed by

photoluminescence (PL) and photoluminescence excitation (PLE) spectroscopy measurements performed at room temperature.

## 2. Experimental details

GaN NWs and InGaN/GaN dot-in-a-wire heterostructures were grown on Si(111) substrates by radiofrequency plasma-assisted molecular beam epitaxy. The oxide on the substrate was removed *in situ* at  $\sim 770$  °C. Subsequently, GaN NWs were formed under nitrogen-rich conditions without the use of an external catalyst. The growth conditions include a growth temperature of 800 °C, a nitrogen flow rate of 1.0 Standard Cubic Centimeters per Minute (SCCM), a forward plasma power of  $\sim 400$  W and a Ga beam equivalent pressure of  $\sim 6 \times 10^{-8}$  Torr. To realize visible light emission, self-organized InGaN quantum dots were incorporated in the GaN NWs. The substrate temperature was lowered to  $\sim 550$  °C during the growth of the InGaN dot to enhance In concentration. Further details on the growth procedure can be found in [24] [25]. Field-emission scanning electron microscopy [7] have shown that the wires are vertically aligned with diameters in the range of 30-50 nm and an areal density of  $\sim 10^{10}$  cm<sup>-2</sup>. The dot-in-a-wire HS consists of three vertically aligned quantum dots with a thickness of  $\sim 8$  nm, separated by 5 nm-thick GaN barrier, buried in the GaN column. The average In composition of the insertions is  $\sim 20\%$  [7]. However, high-resolution transmission electron microscopy (TEM) images indicate the presence of In-rich nanoclusters formed by phase segregation, with sizes that vary from 2 to 5 nm and In composition in the 20-40% range. TEM performed on a single NW reveals that the InGaN dots are completely embedded in the GaN in the center region of the wire.



A schematic of the experimental apparatus used for plasma-induced modification of GaN-based NWs is presented in Figure 1. It consists of a 0.6 cm inner diameter (0.8 cm outer diameter), 36 cm long fused silica tube connected to a stainless steel processing chamber. A turbomolecular pump evacuates the whole system, yielding a base pressure in the  $10^{-7}$  Torr range. A grounded substrate holder made of stainless steel is inserted in the processing chamber as shown in Figure 1. For all experiments reported in this paper, the mass flow rate of  $N_2$  was fixed at 250 SCCM. Unless otherwise specified, the total gas pressure, adjusted using a throttle valve located at the pumping system and measured with a capacitance manometer placed downstream in the processing chamber, was fixed to 10 Torr. The plasma was generated by the propagation of an electromagnetic surface wave at 2450 MHz. The wave was launched using a gap-type wave launcher, namely a surfatron [26], located 25 cm from the end of the discharge tube (18 cm from the processing chamber). Microwave power was supplied by a Microtron (Electromedical supply) magnetron generator. The absorbed (incident minus reflected power) was set to 30 W, producing a surface-wave plasma (without the afterglows) with a length in front of the wave launcher of about 2 cm.

For pressures in the 1-10 Torr range and relatively high gas flow rates ( $>100$  SCCM), two distinct regions appear in the flowing afterglow of  $N_2$  plasmas: the early afterglow (EA) (also called pink afterglow) and the late afterglow (LA) (see Figure 1). Both afterglows are linked to the  $N_2$  vibration-vibration pumping mechanism, which creates highly energetic vibrational states ( $N_2(X, \nu \geq 15)$ ) that are pushed downstream by the high gas flows. These highly energetic  $N_2(X, \nu)$  states can collide to form  $N_2(A)$  and  $N_2(a')$  metastables and then ion-electron pairs by associative ionization reactions [27]. Such an increase of the population of charged particles well beyond the main plasma region characterizes the EA. On the other

hand, in the LA, the population of positive ions drops significantly. As discussed in [28] [29], positive ion densities in this region are much below  $10^7 \text{ cm}^{-3}$  [29], which is much lower than the values achieved in the main plasma region ( $>10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ) as well as in other types of low-pressure plasma reactors (typically between  $10^{10}$  and  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ). As a consequence, the LA should reduce damage due to ion bombardment [22]. Plasma-induced modification are thus expected to be dominated by interactions with ground state nitrogen atoms and molecules such as  $\text{N}(^4\text{S})$  and  $\text{N}_2(\text{X})$  as well as with  $\text{N}_2(\text{A})$  metastables (the population of  $\text{N}_2(\text{A})$  is generally much higher than that of  $\text{N}_2(a')$  [27]). In the setup investigated in this work, at 6 Torr and for a  $\text{N}_2$  mass flow rate of 250 SCCM, the sample holder is exposed to the EA. On the other hand, when the pressure is increased to 10 Torr for the same mass flow rate, it is rather exposed to the LA.

PL spectra were collected at room temperature using the frequency-doubled output of a continuous-wave Ti:sapphire ring laser as the excitation source. The excitation wavelength was set at 352 nm (photon energy of 3.52 eV), slightly above the GaN band gap of 3.4 eV. The laser beam was sent unfocused on the sample and the excitation power density was set at  $\sim 3 \text{ W cm}^{-2}$ . It is worth mentioning that most of this laser energy is scattered or reflected by the samples, which ensures minimal heating during PL experiments. The 405 nm line (photon energy of 3.06 eV) of an InGaN laser was also used to perform direct excitation of the InGaN inclusions. PL spectra were analyzed with a 1-m double spectrometer and detected with a GaAs photomultiplier tube using standard single photon counting. Photoluminescence excitation (PLE) spectra were obtained using the monochromatized output of a Xe lamp. The intensity of the peak emission of the NWs (590 nm, photon energy of 2.1 eV) was then recorded using a 0.5-m spectrometer equipped with a charged-coupled device camera.

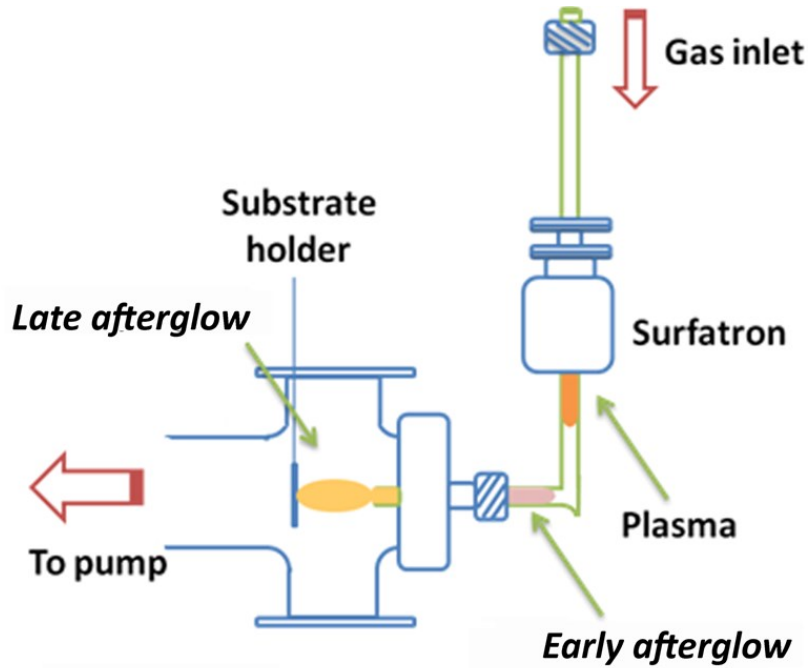


Figure 1 : Schematic drawing of the  $N_2$  microwave discharge used to obtain the early afterglow (EA) or late afterglow (LA) in the stainless steel processing chamber. The tube is bent to prevent emission from the main plasma (close to the wave launcher) to reach the downstream afterglow regions (see ref. [29]).

### 3. Results and discussion

Figure 2 shows the room temperature PL spectra of InGaN/GaN dot-in-a-wire HSs and nominally pure GaN NWs that were exposed to the EA and LA from  $N_2$  plasmas for sequential periods of 30 minutes. Between each exposure, PL spectroscopy was performed on the exposed samples as well as on an as-grown sample whose spectrum served as a reference for intensity calibration (relative units). As can be seen in Fig. 2a, the band edge emission from GaN NWs excited at 352 nm and exposed to the  $N_2$  EA decreases dramatically after the first period of treatment. Such decrease of PL emission can be ascribed to the creation of non-radiative recombination centers, a common feature in ion- and plasma-induced modification of

nitride semiconductor thin films [22] [23] [30]. Here, the non-radiative recombination defects are however restrained to the near-surface region because of the much lower range of kinetic energies of charged particles impinging onto the substrate (below a few eVs versus 100 eV up to a few keVs with ion beams and other plasma reactors). In addition, the defect creation dynamics is much slower than with ion beams and other plasma reactors because of the much lower number density of charged particles [29]. As for GaN NWs exposed to the N<sub>2</sub> LA (Fig. 2b), the emission intensity decreased by a factor of about 4 after the first 30 minutes, and again by a factor of 1.4 after another 30 minutes. Subsequent exposures did not induce further change. This confirms that other plasma-generated species such as N atoms and N<sub>2</sub> metastables induce much less damage than ions.

Figure 2d shows the PL spectra of an untreated InGaN HS. The large width of the InGaN emission can be explained by the presence in the insertions of In-rich nanoclusters of different compositions and sizes (see details in Ref. [7]). Contrary to the case of GaN NWs and rather surprisingly, the emission intensity of the InGaN/GaN HSs increases significantly after being exposed for 30 minutes to the N<sub>2</sub> EA, before decreasing at longer exposure times. As the InGaN insertions from where the emission comes are buried inside the GaN matrix of the NWs, this suggests that another mechanism is at play that counteracts the detrimental effect of ion-induced surface damage. In order to substantiate further that hypothesis, we show in Fig. 2e the emission of untreated InGaN HSs and that of HSs exposed to the N<sub>2</sub> LA. A significant increase (~ 40 %) of the PL emission occurs after multiple treatments with no decrease but rather saturation at longer treatment times.

For comparison purposes, Fig. 2c shows the energy range that covers the GaN band edge emission for InGaN/GaN dot-in-a-wire nanostructures excited at 352 nm. It can be seen

that the emission from the GaN matrix of the InGaN/GaN HSs is more than two orders of magnitude smaller than that from the InGaN dots and also than that from the GaN NWs. This indicates that carriers photogenerated in the GaN bulk by the 352-nm excitation laser are captured efficiently by the InGaN insertions. It is to be noted that, in addition to the near-gap PL bands, GaN first and second order  $E_1$  LO Raman peaks can also be observed alongside the band edge emission because of the resonant excitation conditions under which the spectra are acquired [5]. Finally, Fig. 2f shows the PL spectra from InGaN/GaN HSs recorded under 405-nm excitation. An increase of 20 % of the emission is observed with saturation after about 60 minutes. As the carriers are then directly generated in the InGaN insertions, this confirms that treatment in the flowing afterglow of a microwave  $N_2$  plasma modifies significantly the InGaN insertions buried in the GaN matrix. Further, the fact that the PL intensity increases even more when it is excited at 352 nm strongly suggests that the afterglow treatment also enhances carrier transport from the GaN bulk to the InGaN insertions.

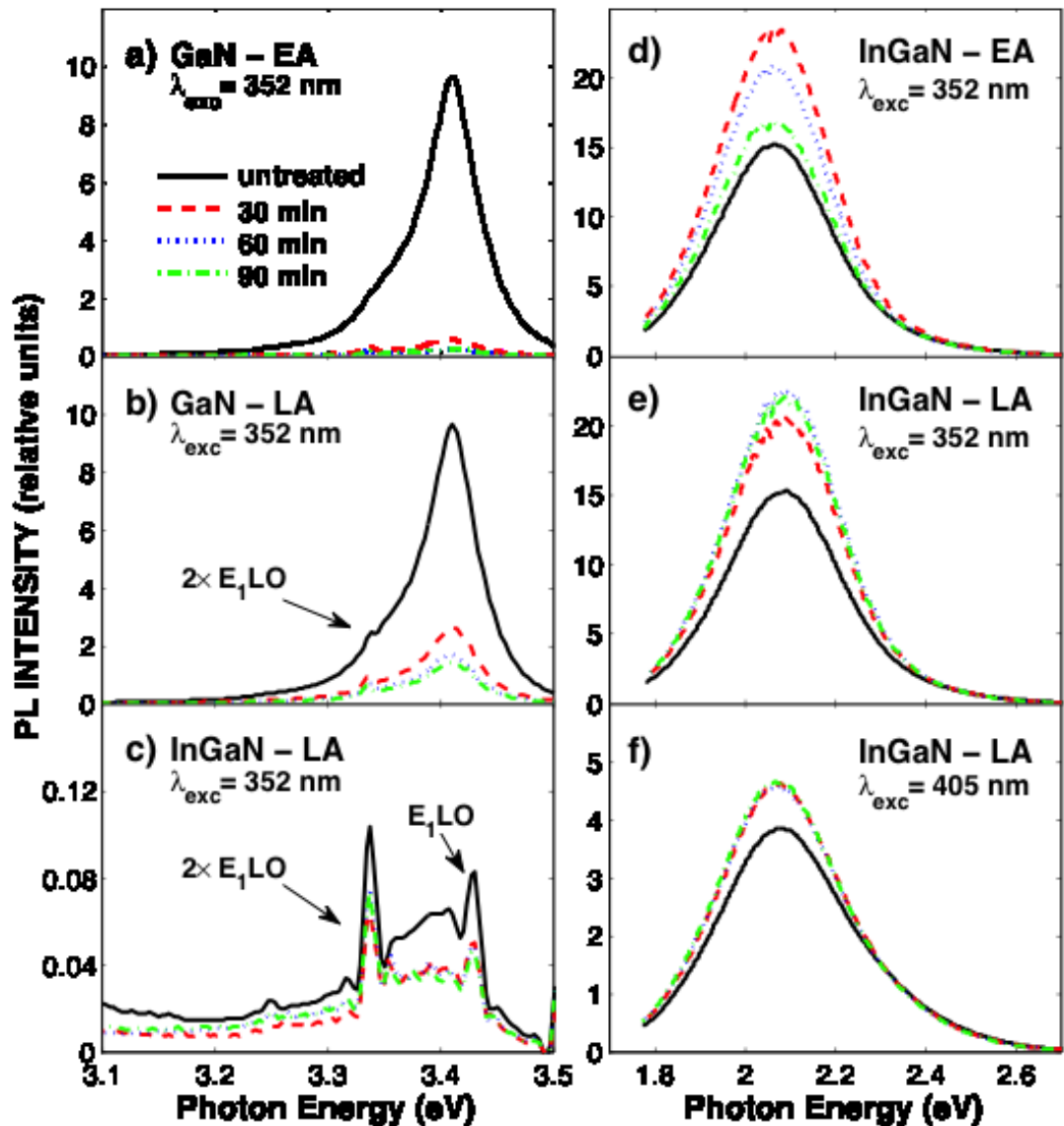


Figure 2 : Influence of exposure to a N<sub>2</sub> early afterglow (EA) and late afterglow (LA) on the PL spectra from nominally pure GaN NWs and InGaN/GaN dot-in-a-wire nanostructures: a) GaN NWs excited at 352 nm and exposed to the EA, b) GaN NWs excited at 352 nm and exposed to the LA, c) GaN emission from InGaN/GaN HSs excited at 352 nm and exposed to the LA, d) InGaN emission from InGaN/GaN HSs excited at 352 nm and exposed to the EA, e) InGaN emission from InGaN/GaN HSs excited at 352 nm and exposed to the LA, and d) InGaN emission from InGaN/GaN HSs excited at 405 nm and exposed to the LA.

Creation or passivation of defects at the NW surface could modify the absorption spectrum from the GaN matrix and thus the emission from the InGaN inclusions. To verify whether the band-edge absorption of the GaN shell has shifted following the plasma treatment, PLE experiments were performed. Figure 3 shows the normalized PLE spectra from InGaN/GaN dot-in-a-wire nanostructures obtained at an emission energy of 2.1 eV. The results are displayed for both an untreated sample and a sample exposed to the LA of N<sub>2</sub> plasmas for 90 minutes. No shift of the GaN band edge can be observed, thus ruling out possible plasma-induced modification of the GaN absorption spectrum.

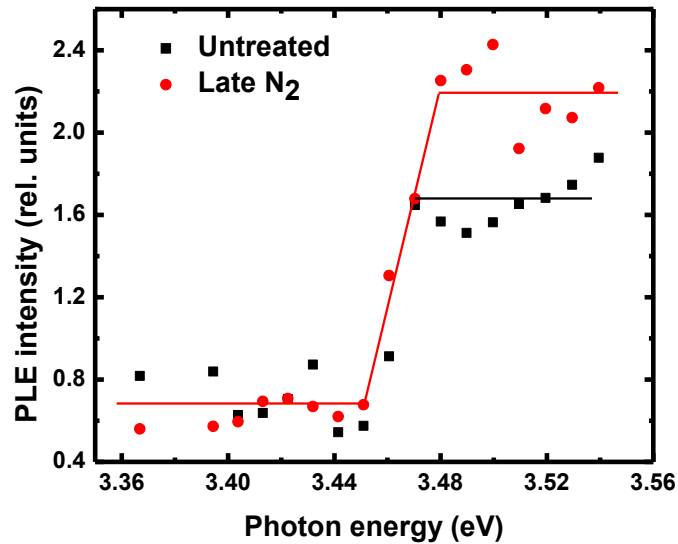


Figure 3: PLE spectra at the bandedge emission of InGaN (595 nm) from InGaN/GaN nanowires treated for 90 minutes and from untreated InGaN/GaN nanowires. The lines are to guide the eye only.

As described by many authors (see, for example, Ref. [29]), the number density of N(<sup>4</sup>S) atoms is  $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  in the flowing afterglow of microwave N<sub>2</sub> plasmas. Adsorption of N

atoms and their transport from the NW topmost surface to the InGaN inclusions located in the volume could lead to a modification of the InGaN structure (for example by passivating grown-in defects, in particular N vacancies) and thus to an enhancement of the InGaN band edge emission intensity. However, such a process, which requires that adsorbed species travel several tens of nanometers, is not likely to occur over the range of experimental conditions investigated since the substrate was not externally heated and  $N(^4S)$  atoms impinging onto the substrate only have small kinetic energies. Given the low neutral gas temperatures in the flowing afterglow of microwave  $N_2$  plasmas (close to 300 K, see Ref. [31]), thermal annealing from the surrounding gas is clearly insufficient to induce such thermally-activated transport processes. This aspect was confirmed by recording the evolution of the substrate temperature using a thermocouple placed on the substrate holder. As presented in Fig. 4, the substrate temperature only slightly increases with treatment time to the LA, reaching at most 55 °C after 90 minutes. This is much lower than the typical activation energy barriers required for the diffusion of atoms in solids.



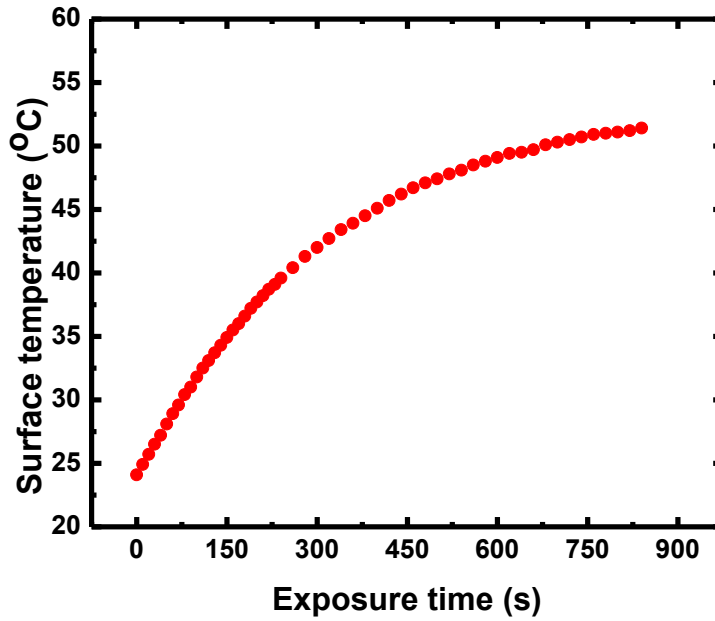


Figure 4: Temperature of the substrate holder recorded with a thermocouple following exposure to the LA of a microwave N<sub>2</sub> plasma.

The time-averaged substrate temperature displayed in Figure 4 is clearly insufficient to induce the migration of atoms within the InGaN/GaN nanostructures by conventional thermal annealing. On the other hand, the de-excitation of long-lived N<sub>2</sub>(A) metastable species by collision with the surface represents a significant source of heat, at least within a very short time frame, as their internal energy is 6 eV above the ground state level N<sub>2</sub>(X). This aspect was examined in more details by solving the heat-transfer equation assuming a heat source localized at the NW surface. Solutions of this equation in one dimension, assuming a thermal diffusivity in GaN of 0.43 cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> [32], are presented in Fig. 5 for thermal diffusion times between 10<sup>-11</sup> and 10<sup>-8</sup> s. To ensure significant heat transport from the topmost surface of the GaN matrix all the way to the InGaN inclusions, a minimal diffusion time of 10<sup>-10</sup> s is

required. Nonetheless, over the range of experimental conditions investigated, the substrate is not only exposed to  $N_2(A)$  metastables (typical number densities of  $N_2(A)$  are in the  $10^{10}$ - $10^{11}$   $\text{cm}^{-3}$  range [33]) that de-excite and transfer a significant amount of energy, but also to a much larger extent to ground state  $N_2(X)$  molecules ( $3 \times 10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$  at 10 Torr) that tend to stabilize the surface temperature close to the one of the surrounding gas (about 300 K). At 10 Torr, assuming a mean free path for atom-atom collisions of about  $5 \times 10^{-6}$  m [34], the average time between collisions of  $N_2(X)$  with the NWs is about  $10^{-8}$  s. Since this time is much longer than the one required for the de-excitation of metastables by collisions with the GaN surface and the energy transport all the way to the InGaN inclusions, significant energy can be deposited through this “ultrafast” mechanism without a significant rise of the time-averaged substrate temperature.

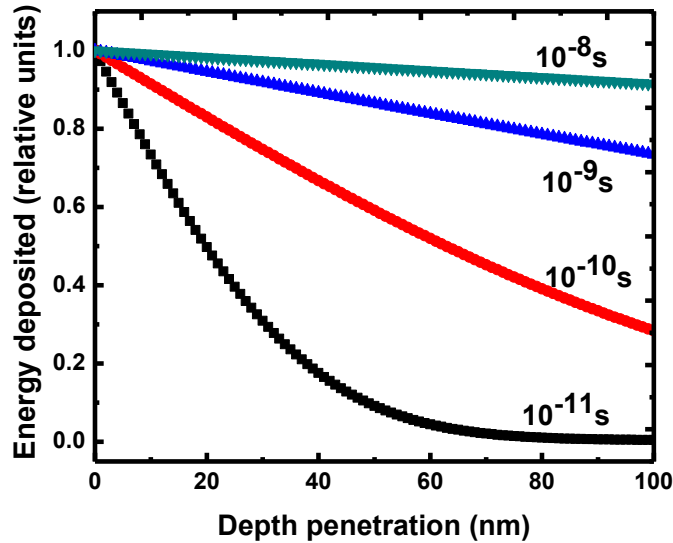


Figure 5: Solution of the heat-transfer equation in 1-dimension for the energy deposited by the de-excitation of  $N_2(A)$  metastables by collision with a 100-nm thick GaN sample. The results are shown for different diffusion times after deposition of the localized source of heat on the topmost surface (6 eV).

A number of mechanisms can arise through such dynamic annealing in the flowing afterglow of microwave N<sub>2</sub> plasmas. As mentioned above, annealing in presence of adsorbed N atoms can passivate grown-in defects responsible of non-radiative recombination in the InGaN inclusions and thus yield to an increase of the PL emission intensity, as seen in Figure 2. Kar *et al.* [35] reported similar improvement of the PL emission from tin oxide NWs following rapid thermal annealing at 700 °C in either N<sub>2</sub> or O<sub>2</sub>. Both conditions have improved the crystalline quality of the NWs but the steady supply of O atoms to the vacancy site during annealing in O<sub>2</sub> was found to be much more efficient. Yang *et al.* [36] drew a similar conclusion for AlN NWs. Annealing treatments in N<sub>2</sub> environment have revealed much lower PL emission from defects ascribed to nitrogen vacancies in comparison to those realized in an Ar environment. Shimogaki *et al.* [37] studied the effect of nanosecond laser annealing in air on the PL spectra from phosphorous-implanted ZnO nanorods. Such dynamic annealing was found to be much more effective in the recovery of the PL properties with respect to conventional annealing in a furnace. According to the authors, the ZnO layer damaged by P-ion implantation is melted and recrystallized by laser annealing without significant diffusion of implanted ions, resulting in the full compensation of the damaged layer. Based on these studies, it can be concluded that both the adsorption of N atoms to passivate N vacancies and dynamic annealing to improve crystallization of the dot-in-a-wire nanostructure without significant diffusion at the InGaN/GaN interface are required to ensure significant improvement of the emission properties from InGaN/GaN NWs.

It is however impossible to demonstrate that the proposed plasma-induced modification of InGaN/GaN NWs is more efficient than a standard thermal annealing in a

furnace since both methods are not based on comparable temperatures and diffusion times. While the de-excitation of  $N_2(A)$  brings 6 eV within a very short time scale, standard annealing in a furnace heats the sample up to about 1800 K (0.15 eV) over several seconds. Thermally-activated diffusion and crystallization processes  $A = \pi r^2$  highly dependent on both the anneal temperature and the anneal time. Longer anneal times in a furnace at 1800 K may obviously not reproduce repetitive annealing at very high temperatures (6 eV) for very short time scales of  $10^{-10}$ - $10^{-8}$  s. In addition, the flowing afterglow configuration contains highly reactive  $N(4^S)$  atoms whereas annealing in a furnace contains much less reactive  $N_2(X)$  molecules and  $N_2$  is also less likely to diffuse inside the matrix. The ambient conditions are thus quite different for both techniques and this aspect is expected to play a very critical role in the passivation of grown-in defects.

#### **4. Conclusion**

In summary, nominally pure GaN NWs and InGaN/GaN dot-in-a-wire nanostructures were exposed to the flowing afterglow of a  $N_2$  microwave plasma characterized by high number densities of N atoms and  $N_2$  metastables, but very low concentrations of charged particles. While the band edge emission from GaN NWs and the GaN matrix in the InGaN/GaN HSs decreased due to the creation of non-radiative recombination centers in the near-surface region, the emission from the InGaN inclusions increased significantly. PLE measurements indicate that such an increase cannot be ascribed to a shift of the GaN absorption edge. Rather, deep plasma-induced structural modifications of the NWs are ascribed to the de-excitation of  $N_2$  metastables following their collision with the NWs that supply enough energy within a very short time frame of a few  $10^{-10}$  s to allow dynamic

annealing. In combination with the adsorption of N atoms emanating from the plasma, such annealing is expected to passivate grown-in defects responsible of non-radiative recombination in the InGaN inclusions without excessive introduction of surface ion-induced damage.

## **Acknowledgments**

The plasma reactor and diagnostics used in the present work were acquired through the Leaders Opportunity Fund and Innovation Fund of the Canadian Foundation for Innovation (CFI). Financial supports from the National Science and Engineering Research Council (NSERC) of Canada, and the Fonds de Recherche du Québec sur la Nature et les Technologies (FRQNT) are also acknowledged.

## References

- [1] C. Wetzel, B. Gil, M. Kuzuhara and M. Manfra, GaN, AlN, InN and their Alloys, UK: Cambridge University Press, 2005, pp. 231-237.
- [2] P. Schlotter, J. Baur, C. Hielscher, M. Kunzer, H. Obloh, R. Schmidt and J. Schneider, "Fabrication and characterization of GaN/InGaN/AlGaN double heterostructure LEDs and their application in luminescence conversion LEDs," *Materials Science and Engineering: B*, vol. B59, no. 1-3, pp. 390-394, 1999.
- [3] I. Akasaki, "GaN-based UV/blue light emitting devices," in *Proceedings of the Nineteenth International Symposium: Gallium Arsenide and Related Compounds*, 1992.
- [4] P. Hsu, K. Kelchner, A. Tyagi, R. Farrell, D. Haeger, K. Fujito, H. Ohta, S. DenBaars, J. Speck and S. Nakamura, "InGaN/GaN blue laser diode grown on semipolar (3031) free-standing GaN substrates," *Applied Physics Express*, vol. 3, no. 5, p. 10DUMY, 2010.
- [5] Y. Kamali, B. Walsh, J. Mooney, H. Nguyen, C. Brosseau, R. Leonelli, Z. Mi and P. Kambhampati, "Spectral and spatial contributions to white light generation from InGaN/GaN dot-in-a-wire nanostructures," *Journal of Applied Physics*, vol. 114, no. 16, p. 164305, 2013.
- [6] Z. Mi, H. Nguyen, S. Zhang, K. Cui and M. Djavid, "Molecular beam epitaxial growth and characterization of InGaN/GaN dot-in-a-wire nanoscale heterostructures: Toward ultrahigh efficiency phosphor-free white light emitting diodes," *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, vol. 8634, p. 8634B, 2013.
- [7] Z. Mi, Y. Chang, J. Wang and F. Li, "High efficiency green, yellow, and amber emission from InGaN/GaN dot-in-a-wire heterostructures on Si(111)," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 1, p. 013106, 2010.
- [8] M. Zhang, W. Guo, A. Banerjee and P. Bhattacharya, "InGaN/GaN nanowire green light emitting diodes on (001) Si substrates," *2010 68th Annual Device Research Conference (DRC 2010)*, pp. 229-230, 2010.
- [9] M. Zhang, W. Guo, A. Banerjee and P. Bhattacharya, "Catalyst-free InGaN/GaN nanowire light emitting diodes grown on (001) silicon by molecular beam epitaxy," *Nano Letters*, vol. 10, no. 9, pp. 3356-3359, 2010.
- [10] A. Kikuchi, M. Tada, K. Miwa and K. Kishino, "Growth and characterization of InGaN/GaN nanocolumn LED," *Proceedings of the SPIE-The International Society for Optical Engineering*, vol. 6129, no. 1, pp. 612905-1-8, 2006.

- [11] H.-M. Kim, Y.-H. Cho, H. Lee, S. I. Kum, S. R. Ryu, D. Y. Kim, T. W. Kang and K. S. Chung, "High-brightness light emitting diodes using dislocation-free indium gallium nitride/gallium nitride multi-quantum-well nanorod arrays," *Nano Letters*, vol. 4, no. 6, pp. 1059-1062, 2004.
- [12] S. Keller, C. Schaake, N. Fichtenbaum, C. Neufeld, Y. Wu, K. McGroddy, A. David, S. DenBaars, C. Weisbuch, J. Speck and U. Mishra, "Optical and structural properties of GaN nanopillar and nanostripe arrays with embedded InGaN/GaN multi-quantum wells," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, p. 054314, 2006.
- [13] S. Deshpande, J. Heo, A. Das and P. Bhattacharya, "Electrically driven polarized single-photon emission from an InGaN quantum dot in a GaN nanowire," *Nature Communications*, vol. 4, 2013.
- [14] J.-H. Kim, Y.-H. Ko, S.-H. Gong and Y.-H. Cho, "Ultrafast single photon emitting quantum photonic structures based on a nano-obelisk," *Scientific Reports*, vol. 3, 2013.
- [15] A. Bengoechea-Encabo, S. Albert, J. Zuniga-Perez, P. de Mierry, A. Trampert, F. Barbagini, M. Sanchez-Garcia and E. Calleja, "Selective area growth and characterization of GaN nanocolumns, with and without an InGaN insertion, on semi-polar (11-22) GaN templates," *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 24, p. 241905, 2013.
- [16] S. Biswas, C. O'Regan, N. Petkov, M. Morris and J. D. Holmes, "Manipulating the growth kinetics of vapor-liquid-solid propagated ge nanowires," *Nano Letters*, vol. 13, no. 9, pp. 4044-4052, 2013.
- [17] A. Lundskog, C.-W. Hsu, K. Karlsson, S. Amloy, D. Nilsson, U. Forsberg, P. Holtz and E. Janzén, "Direct generation of linearly polarized photon emission with designated orientations from site-controlled InGaN quantum dots," *Light: Science & Applications*, vol. 3, 2014.
- [18] E. Cimpoiasu, E. Stern, R. Klie, R. Munden, G. Cheng and M. Reed, "The effect of Mg doping on GaN nanowires," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 23, pp. 5735-5739, 2006.
- [19] D. Q. Fang, A. Rosa, T. Frauenheim and R. Zhang, "Band gap engineering of GaN nanowires by surface functionalization," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 7, p. 073116, 2009.
- [20] C. Hsu, A. Ganguly, C.-P. Chen, C.-C. Kuo, P. Paskov, P. Holtz, L.-C. Chen and K.-H. Chen, "Optical properties of functionalized GaN nanowires," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 5, p. 053523, 2011.
- [21] S. Pearton, J. Zolper, R. Schul and F. Ren, "GaN: processing, defects, and devices," *Journal of Applied Physics*, vol. 86, no. 1, pp. 1-78, 1999.
- [22] M. Chen, K. Nakamura, Y. Nakano, G.-H. Zhang and H. Sugai, "In situ Probe of GaN Film Surfaces

- under Plasma Conditions by Photoluminescence Technique," *Applied Physics Express*, vol. 5, no. 7, p. 076201, 2012.
- [23] S. Chen, Y. Lu, R. Kometani, K. Ishikawa, H. Kondo, Y. Tokuda, M. Sekine and M. Hori, "Photoluminescence recovery by in-situ exposure of plasma-damaged n-GaN to atomic hydrogen at room temperature," *AIP Advances*, vol. 2, no. 2, p. 022149, 2012.
- [24] H. P. T. Nguyen, S. Zhang, K. Cui, X. Han, S. Fatholouloumi, M. Couillard, G. Botton and Z. Mi, "P-type modulation doped InGaN/GaN dot-in-a-wire white-light emitting diodes monolithically grown on Si(111)," *Nano Letters*, vol. 11, no. 5, pp. 1919-1924, 2011.
- [25] H. P. T. Ngyen, M. Djavid, K. Cui and Z. Mi, "Temperature-dependent nonradiative recombination processes in GaN-based nanowire white-light-emitting diodes on silicon," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 19, p. 194012, 2012.
- [26] M. Moisan, Z. Zakrzewski and R. Pantel, "The theory and characteristics of an efficient surface wave launcher (surfatron) producing long plasma columns," *Journal of Physics D (Applied Physics)*, vol. 12, no. 2, pp. 219-237, 1979.
- [27] M. Moisan, M. Boudam, B. Saoudi and A. Ricard, "Characterization of the flowing afterglows of an N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> reduced-pressure discharge: setting the operating conditions to achieve a dominant late afterglow and correlating the NO $\beta$  UV intensity variation with the N and O atom densities," *Journal of Physics D - Applied Physics*, vol. 40, no. 6, pp. 1694-1711, 2007.
- [28] V. Guerra, P. Sa and J. Lourreiro, "Nitrogen pink afterglow: the mystery continues," *Journal of Physics Conference Series*, vol. 63, no. 1, p. 11, 2007.
- [29] J. Afonso Ferreira, L. Stafford, R. Leonelli and A. Ricard, "Electrical characterization of the flowing afterglow of N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> microwave plasmas at reduced pressure," *Journal of Applied Physics*, vol. 115, p. 163303, 2014.
- [30] T. Langer, H. Jönen, A. Kruse, H. Bremers, U. Rossow and A. Hangleiter, "Strain-induced defects as nonradiative recombination centers in green-emitting GaInN/GaN quantum well structures," *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 2, p. 022108, 2013.
- [31] A. Ricard, N. Kang, M. Lee and S. G. Oh, "Effect of controlled O<sub>2</sub> impurities on N<sub>2</sub> afterglows of RF discharges," *Current Applied Physics*, vol. 12, no. 6, pp. 1448-1453, 2012.
- [32] V. Bougrov, M. Levinshtein, S. Rumyantsev and A. Zubrilov, "Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe," New-York, John Wiley & Sons Inc., 2001, pp. 1-30.



- [33] A. Ricard, S. Oh and V. Guerra, "Line-ratio determination of atomic oxygen and (A3E+u) metastable absolute densities in an RF nitrogen late afterglow," *Plasma Sources, Science and Technology*, vol. 22, no. 3, p. 035009, 2013.
- [34] Hirschfelder, Curtiss and Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, New-York: Wiley, 1954.
- [35] A. Kar, M. Strosio, M. Dutta, J. Kumari and M. Meyyappan, "Growth and properties of tin oxide nanowires and the effect of annealing conditions," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 25, no. 2, p. 024012, 2010.
- [36] J. Yang, H. Na, H. Kim, M. Kebede, R. Choi, J. Kebede, C. Lee and H. Kim, "Photoluminescence Studies of Aluminum Nitride Nanowires," *Acta Physica Polonica A*, vol. 119, no. 2, pp. 125-127, 2011.
- [37] T. Shimogaki, K. Okazaki, D. Nakamura, M. Higashihata, T. Asano and T. Okada, "Effect of laser annealing on photoluminescence properties of Phosphorus implanted ZnO nanorods," *Optics Express*, vol. 20, no. 14, pp. 15247-52, 2012.

### 4.3 Modification des nanofils dans N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>

Dans le cadre de nos travaux sur la modification des nanofils d'InGaN/GaN dans la *late afterglow* du plasma d'azote (voir manuscrit dans la section précédente), nous avons également mesuré l'évolution des spectres de photoluminescence après traitement dans la *early afterglow*. Les spectres obtenus après traitement dans la *early* et dans la *late afterglow* sont comparés à la figure 20. Comme précédemment, on remarque une augmentation significative du signal de PL après ne serait que pour quelques minutes de traitement. Cependant, pour des temps plus longs, l'intensité de la PL après traitement dans la *early afterglow* se remet à diminuer. Ceci indique que les effets bénéfiques sur l'émission optique associés à la passivation des défauts dans les nanofils par recuit thermique ultrarapide (via la désexcitation des métastables en surface) deviennent compensés par la formation de sites de recombinaison non radiatifs au voisinage de la surface. Comme nous l'avons vu au chapitre 3, les densités de métastables et d'ions positifs sont supérieures par plusieurs ordres de grandeur dans la *early afterglow*. Par conséquent, les effets bénéfiques reliés à la présence des métastables requièrent des temps de traitement courts, mais les effets néfastes associés au bombardement ionique de la surface deviennent plus importants pour des durées de traitement prolongées. On conclut alors que la *late afterglow* constitue un environnement idéal pour la modification des nanofils à base de GaN, puisque les densités de métastables sont suffisantes pour engendrer du recuit ultrarapide sans pour autant créer une trop grande concentration de sites de recombinaison non radiatifs.

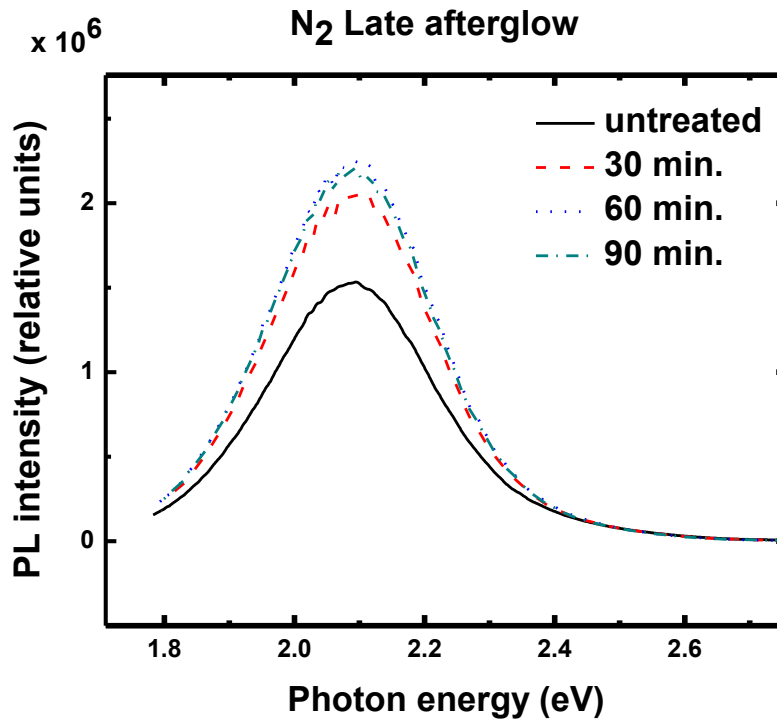
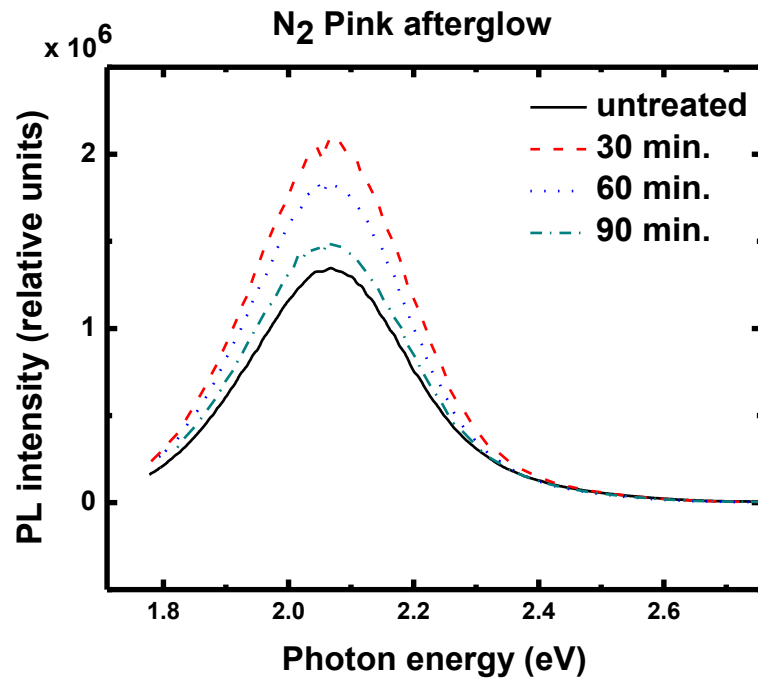


Figure 20 : Photoluminescence des inclusions d'InGaN de nanofils d'InGaN/GaN excitées à 352 nm suite à un traitement dans une *early* et dans une *late afterglow* de N<sub>2</sub>.

Des traitements ont aussi été réalisés en présence de traces d'O<sub>2</sub> dans la *late afterglow* de la décharge micro-onde de N<sub>2</sub>. La figure 21 compare les spectres de PL obtenus pour plusieurs temps de traitement. Tel qu'observé après traitement dans la *late afterglow* d'un plasma nominale pur de N<sub>2</sub>, l'exposition à la post-décharge dans N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> augmente de manière significative l'intensité de la PL des inclusions, et ce, dès la première exposition de 30 minutes. Pour de plus longs traitements, l'intensité de la PL semble saturer, ce qui indique, comme précédemment, qu'il existe une dose *critique* d'espèces actives de la décharge permettant d'engendrer les modifications associées à cette augmentation de la PL. Cependant, contrairement aux traitements dans N<sub>2</sub> qui ne font qu'augmenter l'intensité de la PL, la figure 21 indique que les traitements dans N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> engendrent un décalage du spectre des inclusions d'InGaN vers le rouge tandis que celui de la bande interdite (3.4 eV) demeure sensiblement au même endroit, mais son intensité est fortement atténuée dès une première exposition de 30 minutes.

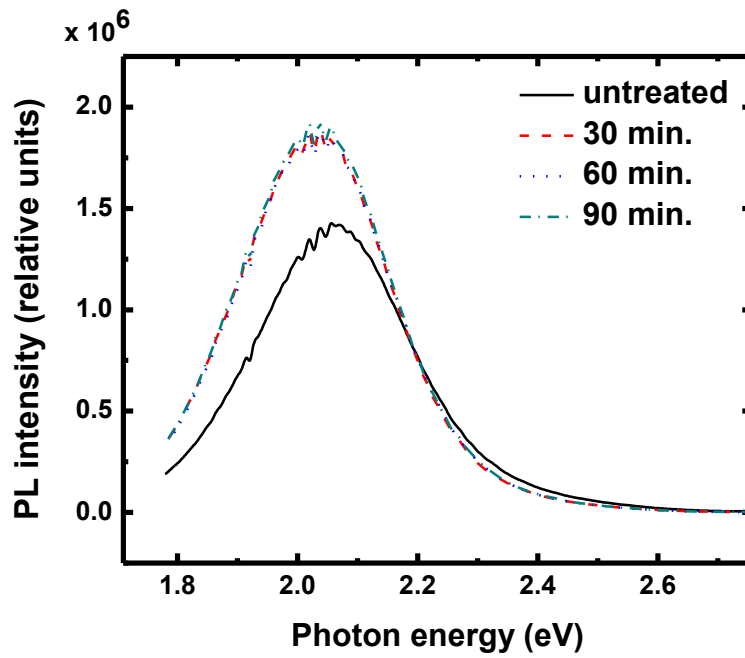
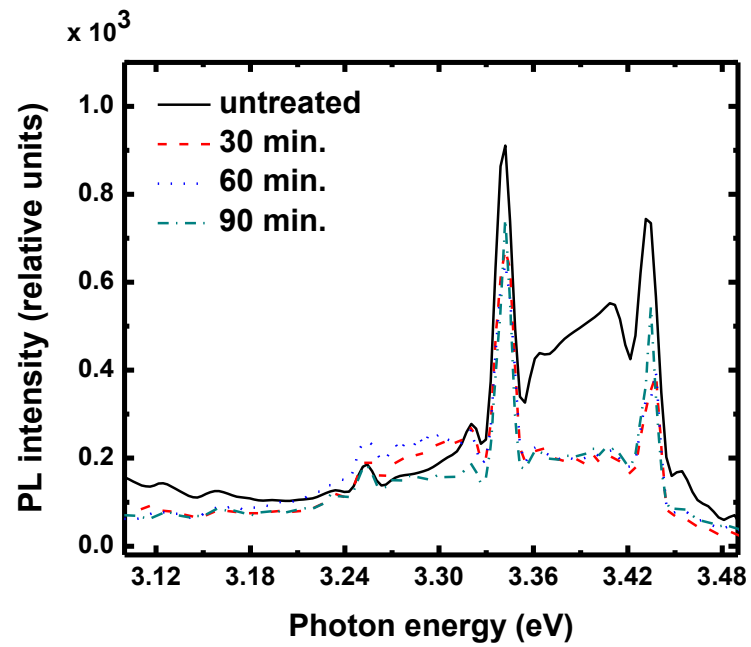


Figure 21 : Photoluminescence des inclusions d'InGaN de nanofils d'InGaN/GaN excitées à 352 nm suite à un traitement dans une *late* afterglow de N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>.

Plusieurs phénomènes peuvent induire des déplacements des spectres de PL. Par exemple, *Mi et al.* [52] ont observé un décalage du spectre selon la composition en In des inclusions d'InGaN dans les nanofils d'InGaN/GaN. *Okada et al.* [62] ont quant à eux incorporé des traces d'eau lors de la croissance d'hétérostructures InGaN/GaN destinées à la croissance de diodes électroluminescentes. Dans de tels cas, l'incorporation d'oxygène a donné lieu à un décalage du spectre vers le bleu. Dans notre cas, on peut évidemment s'attendre à ce que l'ajout d'oxygène dans le plasma puisse mener à une adsorption à la surface des nanofils d'atomes d'oxygène. Ces espèces peuvent ainsi, par exemple, modifier le spectre d'absorption de la matrice de GaN. Cependant, comme l'illustre la figure 22, les mesures de PLE n'indiquent aucun changement significatif de l'absorption du GaN. Ce n'est qu'à partir d'une excitation d'énergie supérieure à  $\approx 3.44$  eV (largeur de la bande interdite du GaN) que la surface de GaN contribue à l'augmentation de l'intensité d'émission des inclusions à 595 nm par la création de porteurs de charges qui sont captés par les inclusions d'InGaN et ce, même si les nanofils ont été exposés à la post-décharge de  $N_2-O_2$ . Ainsi, les modifications semblent plutôt avoir lieu dans le volume, c'est-à-dire jusqu'aux inclusions d'InGaN. Sous l'effet d'un recuit thermique ultrarapide dû à la désexcitation des métastables en surface, il est fort possible que l'incorporation d'oxygène ne se limite pas au voisinage de la surface, mais atteigne bien les nanofils. Cependant, des études plus poussées sont nécessaires pour mieux évaluer les effets possibles de tels plasmas  $N_2/O_2$ .

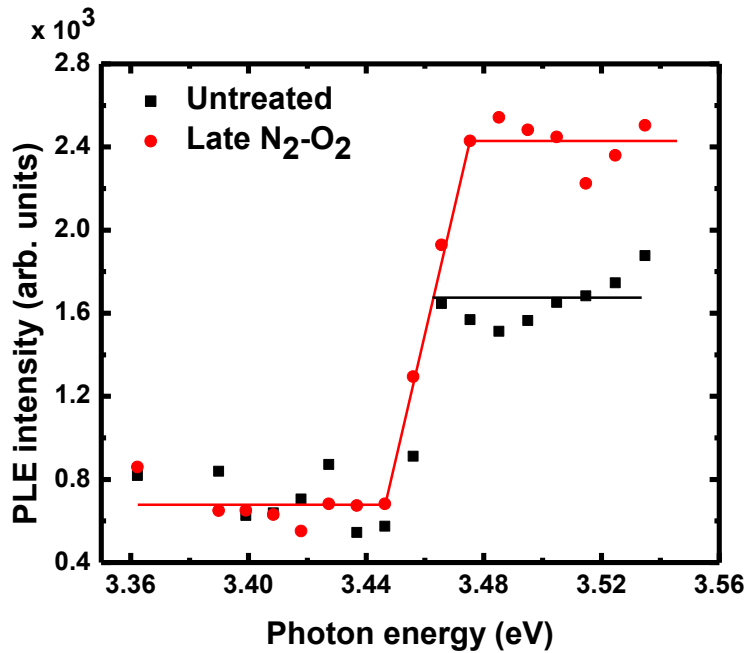


Figure 22 : Photoluminescence par excitation des inclusions d’InGaN de nanofils d’InGaN/GaN à 600 nm suite à un traitement de 90 minutes dans une *late* afterglow de N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>.

#### 4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de traitements de nanofils à base de GaN dans la post-décharge en flux de plasmas POS dans N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Pour les traitements réalisés dans la *late afterglow* de plasmas de N<sub>2</sub>, et donc dans un milieu caractérisé par une densité importante d’atome d’azote, une population significative de métastables N<sub>2</sub>(A) et très peu d’ions positifs, nous avons noté une augmentation non négligeable de l’émission provenant des inclusions d’InGaN dans les nanofils de GaN. Des mesures de photoluminescence par excitation indiquent que cette augmentation ne peut être attribuée à un changement de l’absorption du GaN après traitement dans la post-décharge. Nous avons plutôt conclu que la désexcitation de métastables N<sub>2</sub>(A) suite à leur collision avec la surface des nanofils constitue

un réservoir d'énergie suffisamment important pour engendrer un recuit dynamique ultrarapide des nanostructures. Ce type de recuit en présence d'atomes d'azote réactifs est susceptible de passiver les défauts de croissance pouvant prendre la forme soit de sites de recombinaison non radiatifs ou encore de lacunes d'azote. En présence d'oxygène dans la post-décharge, en plus de l'augmentation de l'intensité de la PL, nous avons également observé un décalage vers le rouge de l'émission des inclusions.



## Conclusions et Perspectives

Dans ce travail de maîtrise, nous avons exploré le potentiel d'une nouvelle méthode, basée sur la post-décharge en flux d'un plasma micro-onde dans  $N_2/O_2$ , pour ajuster finement les propriétés d'émission optique de nanofils à base de GaN obtenus par épitaxie par jet moléculaire assisté par plasma. Dans ce contexte, nous avons mis au point une nouvelle configuration d'un réacteur à plasma produit par un champ électromagnétique de haute fréquence permettant d'exposer les échantillons à divers types de post-décharges caractérisées par des propriétés physico-chimiques bien distinctes. Plus précisément, pour de relativement forts débits de gaz, les nanofils sont en contact avec la *early afterglow*, tandis que pour de flux faibles débits ils deviennent exposés à la *late afterglow*.

Nos contributions à la recherche peuvent être séparées en deux parties. Dans la première, un système de sonde de Langmuir couplé à la spectroscopie optique d'émission a été utilisé pour caractériser la nature des espèces actives dans ces deux types de post-décharge. Les résultats ont été présentés sous la forme d'un article récemment publié au Journal of Applied Physics reporté au chapitre 3. Dans la deuxième partie, les nanofils de GaN avec et sans inclusions d'InGaN ont été exposés à ces deux types de post-décharges et caractérisés par photoluminescence. Les résultats obtenus dans des post-décharges d'azote ont été présentés sous la forme d'un article récemment soumis à Nanotechnology. Ce dernier, en plus des résultats obtenus dans des post-décharges  $N_2/O_2$ , est reporté au chapitre 4.

Plus précisément, le premier article présente des mesures des populations d'ions et d'électrons le long de la post-décharge en flux du plasma micro-onde. Pour les deux espèces,

nous avons observé un maximum de densité au maximum de l'intensité d'émission de la *early afterglow*, celle des ions étant néanmoins supérieure à celle des électrons sur toute la distribution spatiale (non-neutralité électrique). Quant à la fonction de distribution en énergie des électrons, nos mesures indiquent que la distribution est similaire à celle de Maxwell-Boltzmann caractérisée par une température  $T_e$ . Comme les densités, les valeurs de  $T_e$  passent par un maximum dans la *early afterglow*, ce qui est cohérent avec l'importance des interactions V-E et l'augmentation de la distribution en énergie vibrationnelle des états  $N_2(X)$  causé par le pompage V-V. En présence de traces d' $O_2$  dans la *early afterglow*, nous avons noté un rehaussement important de la population de charges (ions et électrons) provenant de la création d'ions  $NO^+$ , suivi d'une chute expliquée par la destruction de leur cinétique de création. La même augmentation dans la *early afterglow* a été constatée pour la température des électrons.

Dans le second article, nous avons présenté l'évolution des spectres de PL suite aux traitements des nanofils à base de GaN dans la post-décharge en flux caractérisée au chapitre 3. Les mesures de PL dans la *late afterglow* de  $N_2$  ont démontré, autant pour les nanofils de GaN purs que pour ceux contenant des inclusions d'InGaN, une diminution notable de l'émission provenant du gap du GaN. Cette décroissance s'explique par la formation de sites de recombinaison non radiatifs en surface (notamment par bombardement ionique). Au contraire, en ce qui concerne l'émission provenant des inclusions d'InGaN, elle a d'abord augmenté avec le temps de traitement pour finalement saturer pour un temps plus long. Ceci indique qu'il semble exister une dose *critique* d'espèces actives issues du plasma pour obtenir les modifications observées. Nos mesures de photoluminescence par excitation montrent que cette augmentation de l'émission n'est pas causée par un changement de l'absorption de la

matrice de GaN autour des inclusions d'InGaN. La croissance de l'intensité relative de la PL proviendrait plutôt de la modification induite dans le volume, c'est-à-dire directement au voisinage des inclusions. Nous en avons alors conclu que la désexcitation de métastables  $N_2(A)$  suite à leur collision avec la surface des nanofils fournit assez d'énergie pour engendrer un recuit dynamique ultrarapide des nanostructures. Ce type de recuit en présence d'une forte concentration d'atomes d'azote réactifs est susceptible de passiver les défauts de croissance pouvant prendre différentes formes dont des sites de recombinaison non radiatifs ou encore des lacunes d'azote. Une fois ces défauts complètement passivés, les traitements supplémentaires ne produisent alors aucun effet, d'où la présence d'une dose *critique* d'espèces actives. Suite à cet article, nous avons également décrit brièvement l'impact de traitements en présence d'oxygène. Dans ce cas, en plus de l'augmentation de l'intensité de la PL, nous avons aussi noté un décalage de l'émission des inclusions vers le rouge.

Dans l'ensemble, les travaux présentés dans ce mémoire nous ont permis de non seulement répondre à des questions fondamentales de physique des plasmas comme la composition en espèces chargées et l'évolution de la fonction de distribution en énergie des électrons dans les post-décharges en flux dans  $N_2/O_2$ , le rôle des métastables dans la dynamique de modification par plasma de matériaux et de nanomatériaux (en particulier la mise en évidence du recuit thermique ultrarapide), mais aussi d'explorer le potentiel des post-décharges en flux pour de nouvelles applications. En particulier, selon un choix judicieux des conditions opératoires, le recours à de tels plasmas permet de passiver des défauts de croissance dans les nanostructures de semi-conducteurs III-V-N par recuit thermique ultrarapide sous atmosphère hautement réactive. En présence d'oxygène, ce type de traitement

ouvre également la voie à un ajustement très fin de leur spectre d'émission, un aspect fort intéressant pour certaines applications comme les DELs, DLs ou les capteurs.

Malgré l'éventail de ces avancées scientifiques et technologiques, certains aspects mériteraient certainement d'être approfondis autant au niveau de la physique de la décharge qu'au niveau de la nature des modifications induites dans les nanostructures. Plus précisément, il pourrait être judicieux de réaliser des traitements sur de plus courts laps de temps. Ceci, couplé à des mesures de concentrations d'espèces actives, pourrait nous permettre de déterminer de manière quantitative cette fameuse dose *critique* d'espèces actives nécessaires pour passer les défauts de croissance. Les mesures de PL pourraient également être réalisées de manière *in-situ* (c'est-à-dire au cours du procédé de modification), ouvrant ainsi la voie à des études dynamiques des interactions plasma-nanostructures. D'autres chimies pourraient également être explorées, par exemple,  $N_2/H_2$ , susceptibles d'offrir de plus vastes gammes de possibilités au niveau des applications. Pour mieux comprendre le rôle des chimies à base d'oxygène et d'hydrogène, il serait aussi fort intéressant de réaliser des mesures de PL à plus faibles températures ou encore résolues dans le temps pour déterminer l'ensemble des informations sous-jacentes aux décalages des spectres d'émission des nanostructures.

# Bibliographie

- [1] G. Kalman, L. Pócs, G. Schmidt et K. Simonyi, «Possibility of controlled power production using thermonuclear fusion,» *Periodica Polytechnica*, vol. 1, n° 11, pp. 53-71, 1957.
- [2] J. W. Gardner, «Magnetic confinement of charged particles,» *Nuovo Cimento*, vol. 18, n° 16, pp. 1157-1173, 1960.
- [3] J. G. Linhart, «Very-high-density plasmas for thermonuclear fusion,» *Nuclear fusion*, vol. 10, n° 13, pp. 211-234, 1970.
- [4] J. N. Aldington, «Electric discharge lamp,» *Illuminating Engineering Society*, vol. 11, p. 29, 1936.
- [5] H. Ewest, «High-pressure mercury-vapour lamp,» *VDE Fachberichte*, pp. 115-118, 1936.
- [6] H. Abe, K. Nishioka, S. Tamura et A. Nishimoto, «Microfabrication of anti-reflective chromium mask by gas plasma,» *Japan Society of Applied Physics*, vol. 15, pp. 25-31, 1975.
- [7] T. Ito, «Plasma CVD and optical CVD,» *Denki Kagaku*, vol. 54, n° 111, pp. 919-922, 1986.
- [8] H. W. Wu, R.-Y. Yang, C.-M. Hsiung et C.-H. Chu, «Characterization of aluminum-doped zinc oxide thin films by RF magnetron sputtering at different substrate temperature and sputtering power,» *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 24, n° 11, pp. 166-171, 2013.
- [9] B. S. Witkowski, M. Sobanska, K. Klosek, Z. Zytkeiwicz, J. Borysiuk, E. Lusakowska, A. Reszka et R. Jakiela, «Plasma-assisted MBE growth of GaN on Si(111) substrates,» *Crystal Research and Technology*, vol. 47, n° 13, pp. 307-312, 2012.
- [10] P. Schlotter, J. Baur, C. Hielscher, M. Kunzer, H. Obloh, R. Schmidt et J. Schneider, «Fabrication and characterization of GaN/InGaN/AlGaIn double heterostructure LEDs and their application in luminescence conversion LEDs,» *Materials Science and Engineering: B*, vol. B59, n° 11-3, pp. 390-394, 1999.
- [11] P. Hsu, K. Kelchner, A. Tyagi, R. Farrell, D. Haeger, K. Fujito, H. Ohta, S. DenBaars, J. Speck et S. Nakamura, «InGaN/GaN blue laser diode grown on semipolar (3031) free-standing GaN substrates,» *Applied Physics Express*, vol. 3, n° 15, p. 10DUMY, 2010.
- [12] X. Zhang, C. Lu, X. Xie, Z. Li, C. Cao, F. Li, T. Chen et X. Chen, «Research on AlGaIn/GaN HEMT,» *Chinese Journal of Semiconductors*, vol. 24, n° 18, pp. 847-849, 2003.

- [13] G. S. Cheng, L. Zhang, Y. Zhu, G. Fei, L. Li, C. Mo et Y. Mao, «Large-scale synthesis of single crystalline gallium nitride nanowires,» *Applied Physics Letter*, vol. 75, n° 116, pp. 2455-2457, 1999.
- [14] R. S. Chen, H. Chen, C.-Y. Lu, K.-H. Chen, C.-P. Chen, L.-C. Chen et Y.-J. Yang, «Ultrahigh photocurrent gain in m-axial GaN nanowires,» *Applied Physics Letters*, vol. 91, n° 122, pp. 223106-1-3, 2007.
- [15] S. Krukowski, M. Bockowski, B. Lucznik, I. Grzegory, S. Porowski, T. Suski et Z. Romanowski, «High-nitrogen-pressure growth of GaN single crystals: doping and physical properties,» *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 13, n° 140, pp. 8881-8890, 2001.
- [16] F. Karouta, M. Kappers, M. Kramer et B. Jacobs, «Post-growth enhancement of p-GaN conductivity,» *Conference Proceedings-Lasers and Optics Society Annual Meeting-LEOS*, pp. 284-285, 2004.
- [17] D. Q. Fang, A. Rosa, T. Frauenheim et R. Zhang, «Band gap engineering of GaN nanowires by surface functionalization,» *Applied Physics Letters*, vol. 94, n° 17, p. 073116, 2009.
- [18] C. Hsu, A. Ganguly, C.-P. Chen, C.-C. Kuo, P. Paskov, P. Holtz, L.-C. Chen et K.-H. Chen, «Optical properties of functionalized GaN nanowires,» *Journal of Applied Physics*, vol. 109, n° 15, p. 053523, 2011.
- [19] M. Kang, J.-S. Lee, S.-K. Sim, B. Min, K. Cho, H. Kim, M.-Y. Sung, S. Kim, S. Song et M.-S. Lee, «Structural and optical properties of as-synthesized, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-coated, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-coated GaN nanowires,» *Thin Solid Films*, vol. 466, n° 11-2, pp. 265-271, 2004.
- [20] M. Chen, K. Nakamura, Y. Nakano, G.-H. Zhang et H. Sugai, «In situ Probe of GaN Film Surfaces under Plasma Conditions by Photoluminescence Technique,» *Applied Physics Express*, vol. 5, n° 17, p. 076201, 2012.
- [21] S. Chen, Y. Lu, R. Kometani, K. Ishikawa, H. Kondo, Y. Tokuda, M. Sekine et M. Hori, «Photoluminescence recovery by in-situ exposure of plasma-damaged n-GaN to atomic hydrogen at room temperature,» *AIP Advances*, vol. 2, n° 12, p. 022149, 2012.
- [22] M. Moisan et J. Pelletier, *Physique des plasmas collisionnels: Application aux décharges haute fréquence*, Les Ulis: EDP Sciences, 2006.
- [23] M. Moisan et Z. Zakrzewski, «Plasma sources based on the propagation of electromagnetic surface waves,» *Journal of Physics D – Applied Physics*, vol. 24, n° 17, pp. 1025-1048, 1991.
- [24] M. Moisan, C. Ferreira, Y. Hajlaoui, D. Henry, J. Hubert, R. Pantel, A. Ricard et Z. Zakrzewski,

- «Properties and applications of surface wave produced plasmas,» *Revue de Physique Appliquée*, vol. 17, n° 111, pp. 707-727, 1982.
- [25] S. Matei, O. Boudreault, R. Khare, L. Stafford et V. M. Donnelly, «Characterization of a low-pressure chlorine plasma column sustained by propagating surface waves using phase-sensitive microwave interferometry and trace-rare-gas optical emission spectroscopy,» *Journal of Applied Physics*, vol. 109, n° 111, p. 113304, 2011.
- [26] L. Stafford, J. Margot, F. Vidal, M. Chaker, M. Giroux, J.-S. Poirier, A. Quintal-Léonard et J. Saussac, «Kinetics driving high-density chlorine plasmas,» *J. Appl. Phys*, vol. 98, n° 16, p. 063301, 2005.
- [27] M. Chaker, M. Moisan et Z. Zakrewski, «Microwave and RF surface wave sustained discharges as plasma sources for plasma chemistry and plasma processing,» *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 6, n° 11, pp. 79-96, 1986.
- [28] R. Mangina, J. Ajello, R. West et D. Dziczek, «High-resolution electron-impact emission spectra and vibrational emission cross sections from 330-1100 nm for N<sub>2</sub>,» *Astrophysical Journal Supplement Series*, vol. 196, n° 11, pp. 13-46, 2011.
- [29] V. Guerra, P. Sa et J. Lourreiro, «Nitrogen pink afterglow: the mystery continues,» *Journal of Physics Conference Series*, vol. 63, n° 11, p. 11, 2007.
- [30] J. Levaton, J. Amorim, A. Amorim, D. Franco et A. Ricard, «Kinetics of atoms, metastables, radiative and ionic species in the nitrogen pink afterglow,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 35, n° 17, pp. 689-699, 2002.
- [31] B. F. Gordiets, C. M. Ferreira, V. Guerra, J. Lourreiro, J. Nahorny, D. Pagnon, M. Touzeau et M. Vialle, «Kinetic model of a low-pressure N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> flowing glow discharge,» *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 23, n° 14, pp. 750-768, 1995.
- [32] V. A. Sheverev, V. Stepaniuk et G. Lister, «Chemi-ionization in neon plasma,» *Journal of Applied Physics*, vol. 92, n° 17, pp. 3454-3457, 2002.
- [33] C. Pintassilgo, J. Lourreiro et V. Guerra, «Modelling of a N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> flowing afterglow for plasma sterilization,» *Journal of Physics D (Applied Physics)*, vol. 38, n° 13, pp. 417-430, 2005.
- [34] M. Moisan, M. Boudam, B. Saoudi et A. Ricard, «Characterization of the flowing afterglows of an N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> reduced-pressure discharge: setting the operating conditions to achieve a dominant late afterglow and correlating the NO $\beta$  UV intensity variation with the N and O atom densities,» *Journal of Physics D - Applied Physics*, vol. 40, n° 16, pp. 1694-1711, 2007.

- [35] Y. Lebedev, T. Mavludov, I. Epstein, A. Chvyreva et A. Tatarinov, «The effect of small additives of argon on the parameters of a non-uniform microwave discharge in nitrogen at reduced pressures,» *Plasma Sources, Science and Technology*, vol. 21, n° 11, p. 015015, 2012.
- [36] V. Mazan, «Influence of oxygen traces on recombination processes in nitrogen post-discharge,» *Chemické Listy*, vol. 102, n° 1s4, pp. S1188-S1193, 2008.
- [37] V. Guerra, N. Kang, M. Lee, S.-G. Oh et A. Ricard, «Kinetics of the nitrogen pink afterglow in the presence of oxygen impurities,» chez *Portugal: Proc. 21st Escampig. Ed P G C Almeida*, 2012.
- [38] C. Pintassilgo, K. Kutasi et J. Loureiro, «Modelling of a low-pressure N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> discharge and post-discharge reactor for plasma sterilization,» *Plasma Sources, Science and Technology*, vol. 16, n° 11, pp. S115-S122, 2007.
- [39] M. Moisan, K. Boudam, D. Carignan, D. Kéroack, P. Levif, J. Barbeau, J. Séguin, K. Kutasi, B. Elmoualij, O. Thellin et W. Zorzi, «Sterilization/disinfection of medical devices using plasma: the flowing-afterglow of the reduced-pressure N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> discharge as the inactivating medium,» *European Physical Journal - Applied Physics*, vol. 63, n° 11, p. 10001, 2013.
- [40] T. Belmonte, V. Hody, C. Pintassilgo, F. Poncin-Epaillard, T. Czerwec, G. Henrion, Y. Segui et J. Loureiro, «Modification of hexatriacontane by O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> microwave post-discharges,» *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 26, n° 13, pp. 251-266, 2006.
- [41] E. Arab-Tehrany, E. Chichti, G. Henrion, F. Cleymand, M. Jamshidian et M. Linder, «Effects of Ar-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> microwave plasma on Poly-L-Lactic thin films designed for tissue engineering,» *Plasma Processes and Polymers*, vol. 10, pp. 535-543, 2013.
- [42] A. Ricard, S. Oh et V. Guerra, «Line-ratio determination of atomic oxygen and (A<sup>3</sup>E+u) metastable absolute densities in an RF nitrogen late afterglow,» *Plasma Sources, Science and Technology*, vol. 22, n° 13, p. 035009, 2013.
- [43] N. A. Popov, «Associative ionization reactions involving excited atoms in nitrogen plasma,» *High Temperature*, vol. 32, n° 12, pp. 166-171, 1994.
- [44] I. Akasaki et H. Amano, «Recent progress of crystal growth, conductivity control and light emitters of group III nitride semiconductors,» *International Electron Devices Meeting. Technical Digest*, pp. 231-237, 1996.
- [45] T. Asano, M. Takeya, T. Mizuno, S. Ikeda, Y. Ohfujii, T. Fujimoto, K. Oikawa, S. Goto, T. Hashizu, T. Aga et M. Ikeda, «Over 100-mW blue-violet laser diodes for Blu-ray disc system,» *Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering*, vol. 5365, n° 11, pp. 297-305, 2004.



- [46] Y. K. Su, S. Chang, C. Chen, J. Chen, G. Chi, J. Sheu, W. Lai et J. Tsai, «GaN metal-semiconductor-metal ultraviolet sensors with various contact electrodes,» *IEEE Sensors journal*, vol. 2, n° 14, pp. 366-370, 2002.
- [47] R. S. Chen, C. Lu, K. Chen et L. Chen, «Molecule-modulated photoconductivity and gain-amplified selective gas sensing in polar GaN nanowires,» *Applied Physics Letters*, vol. 95, n° 123, pp. 233119.1-233119.3, 2009.
- [48] S. D. Hersee, S. Xinyu et W. Xin, «The controlled growth of GaN nanowires,» *Nano Letters*, vol. 6, n° 18, pp. 1808-1811, 2006.
- [49] M. A. Reshchikov et H. Morkoc, «Luminescence properties of defects in GaN,» *Journal of Applied Physics*, vol. 97, n° 16, pp. 61301-1-95, 2005.
- [50] Y. Kamali, B. Walsh, J. Mooney, H. Nguyen, C. Brosseau, R. Leonelli, Z. Mi et P. Kambhampati, «Spectral and spatial contributions to white light generation from InGaN/GaN dot-in-a-wire nanostructures,» *Journal of Applied Physics*, vol. 114, n° 116, p. 164305, 2013.
- [51] N. Han, J. Hou, F. Wang, S. Yip, Y.-T. Yen, Z.-X. Yang, G. Dong, T. Hung, Y.-L. Chueh et J. Ho, «GaAs nanowires: From manipulation of defect formation to controllable electronic transport properties,» *ACS Nano*, vol. 7, n° 110, pp. 9138-9146, 2013.
- [52] Z. Mi, Y. Chang, J. Wang et F. Li, «High efficiency green, yellow, and amber emission from InGaN/GaN dot-in-a-wire heterostructures on Si(111),» *Applied Physics Letters*, vol. 96, n° 11, p. 013106, 2010.
- [53] S. Dhara, A. Datta, C. Wu, Z. Lan, K. Chen, Y.-L. Wang, Y. Chen, C. Hsu, L. Chen, H. Lin et C. Chen, «Blueshift of yellow luminescence band in self-ion-implanted n-GaN nanowire,» *Applied Physics Letters*, vol. 84, n° 118, pp. 3486-3488, 2004.
- [54] J. Mayer, L. Eriksson et J. Davies, *Ion implantation in semiconductors, silicon and germanium*, Waltham: Academic Press, 1970.
- [55] H. W. Choi, S. Chua et S. Tripathy, «Plasma-induced damage to n-type GaN,» *Applied Physics Letters*, vol. 77, n° 112, pp. 1795-1797, 2000.
- [56] C. Boucher et B. Stansfield, *Cours de diagnostics des plasmas (NRG-9204)*, Varenne, Canada: INRS-EMT.
- [57] F. Chen, «Langmuir probes in RF plasma: surprising validity of OML theory,» *Plasma Sources, Science and Technology*, vol. 18, n° 13, p. 035012, 2009.

- [58] P. Instruments, «Operating Instructions Acton Series SP-2300i: <ftp://ftp.piacton.com/Public/Manuals/Acton/SP-2300i.pdf>,» [En ligne].
- [59] H. P. T. Nguyen, M. Djavid, K. Cui et Z. Mi, «Temperature-dependent nonradiative recombination processes in GaN-based nanowire white-light-emitting diodes on silicon,» *Nanotechnology*, vol. 23, n° 119, p. 194012, 2012.
- [60] H. P. T. Nguyen, S. Zhang, K. Cui, X. Han, S. Fatholouloumi, M. Couillard, G. Botton et Z. Mi, «P-type modulation doped InGaN/GaN dot-in-a-wire white-light emitting diodes monolithically grown on Si(111),» *Nano Letters*, vol. 11, n° 15, pp. 1919-1924, 2011.
- [61] K. Hannewald, S. Glutsch et F. Bechstedt, «Nonequilibrium theory of photoluminescence excitation spectroscopy in semiconductors,» *Physica Status Solidi B*, vol. 238, n° 13, pp. 517-520, 2003.
- [62] N. Okada, F. Ishida, Y. Mitsui, K. Tadatomo, H. Mangyo, Y. Kobayashi, H. Ono, K. Ikenaga, Y. Yano et K. Matsumoto, «Evaluation of performance of InGaN/GaN light-emitting diodes fabricated using NH<sub>3</sub> with intentionally added H<sub>2</sub>O,» *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 48, n° 16, p. 062102, 2009.

