



HAL
open science

Croissance sélective de pseudo-substrats de GaN sur silicium pour des applications optoélectroniques

Gautier Laval

► **To cite this version:**

Gautier Laval. Croissance sélective de pseudo-substrats de GaN sur silicium pour des applications optoélectroniques. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAT018 . tel-01649195

HAL Id: tel-01649195

<https://theses.hal.science/tel-01649195>

Submitted on 27 Nov 2017

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Nano-électronique et nano-technologies**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Gautier LAVAL

Thèse dirigée par **Thierry BARON** et
co-encadrée par **Amélie DUSSAIGNE**

préparée au sein du **CEA LETI**
dans l'**École Doctorale EEATS**

Croissance sélective de pseudo-substrats de GaN sur silicium pour des applications optoélectroniques

Thèse soutenue publiquement le **27 mars 2017**,
devant le jury composé de :

M. Henri MARIETTE

Directeur de recherche, CNRS - NPSC, Grenoble, Président

M. Gilles PATRIARCHE

Directeur de recherche, CNRS - LPN, Marcoussis, Rapporteur

M. Fabrice SEMOND

Chargé de recherche, CNRS - CRHEA, Valbonne, Rapporteur

Mme Agnès TRASSOUDAINE

Professeur, Université Clermont Auvergne, Clermont Ferrand, Examinatrice

M. Philippe GILET

Directeur technique, Aledia, Grenoble, Invité

M. Thierry BARON

Directeur de recherche, CNRS - LTM, Grenoble, Directeur de thèse

Mme Amélie DUSSAIGNE

Ingénieur-chercheur, CEA LETI, Grenoble, Co-encadrante de thèse



Remerciements

Au cours de la rédaction, j'ai souvent pensé au moment où j'écrirais mes remerciements. Celui-ci venu, il pour moi l'occasion d'exprimer ma gratitude envers toutes les personnes croisées au cours de ces trois années. Leurs conseils, leurs coups de main ainsi que leur soutien ont été très enrichissants et me permettent aujourd'hui de présenter un travail de recherche dont je suis fier. J'espère donc n'oublier personne !

Cette thèse a été réalisée au CEA LETI, au sein du LMS. Je remercie Alain Million, chef de ce laboratoire, ainsi qu'Anne Roule qui lui a succédé, pour les excellentes conditions dans lesquelles j'ai pu travailler. C'est une grande chance pour un doctorant d'avoir autant de liberté et de moyens à sa disposition. Je remercie également Bernard André, chef du STM, pour cela.

J'adresse mes sincères remerciements à mon encadrante de thèse, Amélie Dussaigne. J'ai énormément appris à tes côtés, tu m'as transmis ton sens de la rigueur et je t'en suis extrêmement reconnaissant. Merci également d'avoir toujours su voir mes résultats sous un angle positif (ce qui n'a pas été simple tous les jours !), notamment dans mes moments de doute. Et enfin, merci de m'avoir donné un coup de pied aux fesses quand cela s'est avéré nécessaire !

Je remercie également mon directeur de thèse, Thierry Baron, pour ses nombreux conseils et coups de main. Nous n'avons pas eu l'occasion de réellement travailler ensemble, mais ta vision extérieure s'est révélée très instructive.

Enfin, bien que n'ayant eu aucun rôle officiel, j'exprime toute ma gratitude envers Guy Feuillet pour le grand intérêt et la curiosité qu'il a démontrés envers mes travaux. Ton regard sur cette thèse ainsi que ton expérience se sont révélés très enrichissants.

Je tiens à remercier Gilles Patriarche et Fabrice Semond pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et leur contribution en tant que rapporteurs de ce manuscrit. Je remercie également Henri Mariette de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse, ainsi qu'Agnès Trassoudaine et Philippe Gilet d'avoir accepté d'y participer.

Travailler c'est bien, le faire dans un bon environnement c'est mieux ! Les équipes du LMS l'ont bien compris, et je tiens à leur exprimer toute ma gratitude pour cela ainsi que pour leur esprit de cohésion. Un grand merci notamment à Véronique Rouchon pour son accueil, sa bonne humeur et pour faciliter quotidiennement la vie au laboratoire.

Je remercie plus particulièrement l'équipe épitaxie auprès de laquelle j'ai énormément appris au cours de ces trois années.

Merci à Pierre Ferret pour son aide en DRX ainsi que pour les nombreuses discussions – scientifiques mais pas seulement (notamment cinématographiques) – que nous avons eues. C'est toujours un plaisir d'échanger avec toi.

Merci également à mes différents co-bureaux, Matthieu Lafossas, Rémy Obrecht et Frédéric Barbier, pour les coups de main lorsque je manquais de temps/la compagnie tôt le matin ou tard le soir/la statuette gri-gri pendant la rédaction/les blind tests/les jets de fléchettes et de patafix/les photomontages/les «décorations» de mon bureau/... (liste non exhaustive) – chacun se reconnaîtra ! Un remerciement particulier à Matthieu qui m'a énormément appris sur le bâti d'EPVOM et ses nombreux caprices.

Une pensée pour les thésards de l'équipe, Armelle Even et Timotée Journot. Merci pour votre aide précieuse en PL et Raman, mais surtout pour votre esprit d'équipe et votre bonne humeur. Ce fut un plaisir de travailler avec vous et de savoir que votre bureau était toujours ouvert pour faire une pause, parler boulot ou tout simplement râler à la fin d'une mauvaise journée. Bon courage pour la suite, bonnes conférences (si possible sans cyclone cette fois !) et bonne rédaction !

Merci également aux stagiaires, Julie Guiglini et Benjamin Samuel, qui ont fait un bout de chemin avec nous, même si je n'ai pas eu l'occasion de travailler avec vous.

Bien qu'extérieur à notre équipe, je tiens à remercier Florian Dupont pour avoir toujours été arrangeant pour les créneaux de manips, et toujours partant pour boire un verre. Je ne te dis par contre pas merci pour tes minuscules et nombreux échantillons à décharger à la suite de tes runs !

Cette thèse n'aurait pas été possible sans le concours de nombreux spécialistes issus de différents domaines.

Je remercie tout d'abord Matthew Charles, Ewen Henaff, Yann Lee, Thierry Luciani et Marie Panabière pour la préparation (parfois laborieuse !) et la réalisation des carnets de lots.

La techno a également occupé une place primordiale dans mes travaux. Je remercie chaleureusement toute l'équipe de la salle blanche du D6 (Tiphaine Card, Jonathan Garcia, Christophe Grangier, Carole Granier, Helge Haas, Quentin Lalauze, Nicolas Raduffe et les nombreuses autres personnes que j'ai pu rencontrer) pour son savoir-faire et sa disponibilité. Un remerciement plus particulier pour Brigitte Martin pour la formation et les

conseils sur l'ensemble des étapes de lithographie UV, ainsi que pour Nathalie Sommacal et Jean-Luc Thomassin qui se sont occupés de la lithographie e-beam.

L'étude de mes structures a nécessité une utilisation quasi-quotidienne du MEB. J'adresse un grand merci à Roselyne Templier pour m'avoir formé sur l'équipement (entre autres) et pour sa bonne humeur communicative.

Bien que je n'aie pas été très chanceux de ce côté-là, je remercie les nombreuses personnes avec qui j'ai interagi pour les caractérisations TEM. Un grand merci notamment à Nicolas Mante pour avoir eu la patience de m'expliquer (et ré-expliquer !) les subtilités de cette technique, mais également pour sa bonne humeur et sa gentillesse constantes. Merci à Sylvain David, Sandrine Arnaud, Audrey Jannaud, Anne-Marie Papon et Cyril Guedj. Merci également à Philippe Vennégues de m'avoir proposé son aide, bien que ma malchance avec le TEM ait compromis l'aboutissement des caractérisations.

Ces travaux ont également fait l'objet de nombreuses caractérisations optiques. Je remercie chaleureusement Christophe Licitra et Névine Rochat pour l'accès à leurs équipements, leur aide et pour les nombreuses bombonnes d'hélium que j'ai vidées. Merci à Lucas Piot, Dimitri Hapuik et Michaël Delalande pour les coups de mains. Merci également à Denis Rouchon pour les caractérisations Raman, et à Pierre Tchoulfian pour son aide quand j'étais dans le flou.

Merci enfin à Denis Mariolle et Lucien Notin pour leurs compétences en AFM, et à Frédéric Fillot pour ses explications en DRX.

Ces trois années ont également été l'occasion de me rendre compte de l'importance d'avoir un bon entourage. Merci à la dream team du bâtiment E (anciens et nouveaux) pour m'avoir accueilli à bras ouverts lors de mon arrivée à Grenoble. Merci également aux thésards du GaNeX pour les bons moments passés ici mais également à Nice (PMU !) ou à l'étranger. Merci aux ours de Grrrnoble pour leur amitié, leur folie et leur engagement. Une pensée également pour les Charlie qui m'ont toujours soutenu, ainsi que tous les amis de Grenoble et d'ailleurs.

Je tiens plus particulièrement à remercier ma famille, notamment mes parents et mon frère. Vous m'avez toujours donné les moyens et la liberté nécessaires pour suivre mes envies, tant au niveau de mes études que personnellement, et je vous dois d'être arrivé où j'en suis aujourd'hui.

Enfin et surtout, je remercie Jérémy pour son soutien, ses encouragements et sa confiance inconditionnelle. Cette thèse a occupé une place importante dans ma vie ces trois dernières années, et je te remercie de ta compréhension. Ce manuscrit te doit beaucoup, et moi encore plus. Merci pour tout.

Table des matières

Liste des acronymes	1
Introduction	3
Références de l'introduction	7
1 Hétéroépitaxie sélective de GaN sur substrat silicium	9
1.1 Propriétés des nitrures d'éléments III	9
1.1.1 Propriétés structurales	9
1.1.1.1 Structure cristallographique	9
1.1.1.2 Polarité et polarisation spontanée	10
1.1.2 Hétéroépitaxie des nitrures d'éléments III	11
1.1.2.1 Caractéristiques des substrats disponibles	12
1.1.2.2 Contraintes liées à l'hétéroépitaxie	13
1.1.2.3 Autres défauts cristallins liés à l'hétéroépitaxie	23
1.1.3 Propriétés optoélectroniques	24
1.1.3.1 Structure de bandes	24
1.1.3.2 Influence de la contrainte	25
1.1.3.3 Evolution du gap avec la température	27
1.2 Hétéroépitaxie de nitrure de gallium sur silicium	27
1.2.1 Applications visées par la croissance de GaN sur substrat silicium	29
1.2.1.1 Optoélectronique	29
1.2.1.2 Transistors	30
1.2.2 Spécificités de l'hétéroépitaxie sur silicium	30
1.2.2.1 Melt-back etching	30
1.2.2.2 Orientation cristalline du silicium	31
1.2.2.3 Courbure des substrats de large diamètre	32
1.2.3 Améliorations techniques existantes	33
1.2.3.1 Blocage et réduction de la densité de dislocations	33
1.2.3.2 Gestion de la contrainte	39
1.3 Objet de la thèse : croissance sélective de GaN sur silicium	41

1.3.1	Solutions proposées par la thèse	42
1.3.2	Epitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques	42
1.3.3	Masques utilisés	45
1.3.3.1	Choix du matériau	45
1.3.3.2	Design	45
	Conclusion	46
	Références du chapitre 1	48
2	SAG sur polarité Ga	55
2.1	Paramètres de croissance	55
2.1.1	Substrats utilisés	55
2.1.2	Conditions de croissance étudiées	56
2.2	Influence des conditions de croissance sur la morphologie	56
2.2.1	Lien entre vitesse de croissance et morphologie	56
2.2.2	Gaz porteurs	58
2.2.3	Température	60
2.2.4	Pression	63
2.2.5	Rapport V/III	64
2.3	Influence du design du masque	66
2.3.1	Pas du masque	66
2.3.2	Diamètre des ouvertures	69
2.3.2.1	Masque B	69
2.3.2.2	Masque C1 : Nano-SAG	71
2.4	Alternatives dans l'état de l'art	72
2.4.1	Dopage Mg	72
2.4.2	Croissance pulsée	73
2.4.3	Utilisation de silane	73
2.4.4	Croissance faibles flux	74
	Conclusion	76
	Références du chapitre 2	78
3	SAG sur polarité N : première étape	81
3.1	GaN de polarité N	81
3.1.1	Croissance de GaN N-polaire	82
3.1.2	Applications	82
3.1.2.1	Optoélectronique	83
3.1.2.2	Transistors	83
3.1.2.3	Autres applications	84
3.1.3	Spécificités de la polarité N	84
3.1.3.1	Morphologie de surface	84

3.1.3.2	Incorporation d'impuretés	85
3.1.3.3	Densité de dislocations	86
3.1.3.4	Influence de la polarité N sur la stabilité des facettes . . .	88
3.2	Procédé SAG sur polarité N	91
3.3	Paramètres de croissance	92
3.3.1	Substrats utilisés	92
3.3.1.1	Avantages et inconvénients de l'utilisation d'AlN PVD po- larité N	93
3.3.1.2	Qualité cristalline de la couche et taille des grains d'AlN PVD	93
3.3.1.3	Rugosité de la couche d'AlN PVD	94
3.3.2	Conditions de croissance étudiées	95
3.4	Influence des conditions de croissance sur la morphologie des plots N-polaires	95
3.4.1	Gaz porteurs	95
3.4.2	Température	97
3.4.3	Pression	100
3.4.4	Rapport V/III	102
3.4.5	Durée	104
3.4.6	Bilan sur les conditions de croissance optimales des plots sur le motif D2P6 du masque A	105
3.5	Influence du design du masque	106
3.5.1	Pas du masque	106
3.5.2	Diamètre des ouvertures : nano-SAG sur masque C1	109
3.6	Bilan de l'étude des conditions de croissance	110
3.7	Caractérisation du matériau	110
3.7.1	Caractérisation de la contrainte par μ -PL	111
3.7.2	Qualité cristalline des plots de GaN	112
3.7.3	Recherche d'inversions de polarité	115
3.7.4	Evaluation du dopage n non intentionnel du matériau	116
	Conclusion	119
	Références du chapitre 3	120
4	SAG sur polarité N : deuxième étape	125
4.1	Elargissement des plots de GaN	125
4.1.1	Influence de conditions d'élargissement	126
4.1.1.1	Choix du gaz porteur	126
4.1.1.2	Influence du rapport V/III	127
4.1.1.3	Influence de la température	132

4.1.2	Bilan sur les conditions optimales d'élargissement des plots sur le motif D2P6 du masque A	132
4.1.3	Influence du taux d'ouverture du masque	133
4.1.3.1	Influence du rapport V/III	133
4.1.3.2	Influence de la température	135
4.2	Caractérisation du matériau	137
4.2.1	Contrainte dans le plot	137
4.2.1.1	Micro-photoluminescence	137
4.2.1.2	Cathodoluminescence	138
4.2.2	Qualité cristalline	142
4.2.2.1	Micro-photoluminescence	142
4.2.2.2	Cathodoluminescence : mise en évidence de la réduction de la densité de dislocations à la surface des plots	146
4.2.2.3	TEM : évaluation de la densité de dislocations à la surface d'un pseudo-substrat	149
4.2.2.4	Croissance polycristalline et mise en évidence des deux étapes de croissance	152
4.2.2.5	Comportement des dislocations dans le matériau	156
4.2.3	Présence d'inversions de polarité	159
4.2.4	Evaluation du dopage n non intentionnel	162
4.2.5	Evaluation de la rugosité de surface	163
4.3	Essais d'amélioration de l'homogénéité de croissance	165
4.3.1	Croissance sur GaN free standing	165
4.3.2	Essai d'amélioration de la qualité de l'AlN	166
4.4	Nano-SAG : croissance faibles flux sur masque C2	167
4.4.1	Première étape : croissance faibles flux de fils	168
4.4.2	Deuxième étape : élargissement	169
	Conclusion	170
	Références du chapitre 4	172
5	Croissance de MQWs InGaN/GaN sur pseudo-substrats N-polaires	175
5.1	μ -LEDs à base de matériaux III-N	175
5.1.1	Intérêts	176
5.1.2	Applications	176
5.1.2.1	Micro-afficheurs hautes performances	176
5.1.2.2	Autres applications	177
5.1.3	Réalisation de μ -LEDs	179
5.1.3.1	Approche <i>top down</i>	179
5.1.3.2	Approche <i>bottom up</i>	180

5.2	Croissance de MQWs sur substrat GaN 2D de polarité N	183
5.2.1	Premiers essais sur pseudo-substrats	183
5.2.2	Mise au point de conditions de croissance de MQWs sur GaN 2D	185
5.2.2.1	Substrat	185
5.2.2.2	Conditions de départ de l'étude	185
5.2.2.3	Présence de défauts dans la couche épitaxiée	186
5.2.2.4	Croissance «optimisée» de MQWs sur substrat 2D	190
5.3	Croissance de MQWs sur pseudo-substrats de polarité N	197
5.3.1	Morphologie	198
5.3.2	Luminescence	198
5.3.3	Caractérisation structurale	199
	Conclusion	200
	Références du chapitre 5	202
	Conclusion générale et perspectives	207
	Annexes	211
	A Spectroscopie Raman du GaN	213
A.1	Modes Raman du GaN hexagonal	213
A.2	Evaluation du dopage grâce au couplage phonon-plasmon	214
	Références de l'annexe A	217

Liste des acronymes

AFM	Microscope à force atomique
BSF	Faute d'empilement dans le plan basal
CET	Coefficient d'expansion thermique
CL	Cathodoluminescence
DLP	Digital light processing
DRX	Diffraction aux rayons X
D⁰X	Donneur neutre lié à l'exciton
EJM	Epitaxie par jets moléculaires
ELOG	Croissance épitaxiale latérale
EPVOM	Epitaxie en phase vapeur aux organométalliques
FIB	Sonde ionique focalisée
HAADF	Détecteur annulaire aux grands angles
IDB	Paroi d'inversion de domaine
III-N	Nitrures d'éléments III
IQE	Efficacité quantique interne
LCD	Dispositifs à cristaux liquides
LED	Diode électroluminescente
LMH	Largeur à mi-hauteur
LPP	Couplage plasmon-phonon des modes optiques latéraux

MEB	Microscope électronique à balayage
MEMS	Systèmes microélectromécaniques
MQWs	Puits quantiques multiples
Nano-SAG	Croissance sélective à l'échelle nanométrique
OLED	Diode électroluminescente organique
PL	Photoluminescence
PVD	Dépôt Physique en phase Vapeur
QB	Barrière quantique
QCSE	Effet Stark confiné quantique
QW	Puits quantique
SAG	Croissance sélective
SIMOX	Séparation par implantation d'oxygène
SIMS	Spectrométrie de masse d'ions secondaires
SOI	Silicium sur isolant
STEM	Microscope électronique à balayage en transmission
TEM	Microscope électronique en transmission
2DEG	Gaz d'électrons bidimensionnel

Introduction

Depuis la première démonstration d'une émission lumineuse par un matériau semi-conducteur en 1907 [1], les dispositifs optoélectroniques n'ont eu de cesse de se développer et de s'implanter au sein de nos foyers. Les nombreux progrès technologiques associés aux indéniables avantages des diodes électroluminescentes (LEDs) (durée de vie inégalée, baisse de la consommation électrique ou encore compacité) ont permis d'élargir considérablement les domaines d'application de ces systèmes : automobile, éclairage, afficheurs, stockage et lecture de données, télécommunications ... La miniaturisation des dispositifs électroniques et optoélectroniques ainsi que l'amélioration de leurs performances ont également permis de modifier les usages, avec par exemple le passage d'un éclairage purement utilitaire à la mise en place d'ambiances lumineuses, mais aussi de créer de nouveaux comportements avec le développement d'appareils nomades et connectés (smartphones, tablettes, objets connectés, appareils mobiles portables ...). Atout technologique, leur utilisation se révèle également un véritable argument écologique et économique, notamment dans le secteur de l'éclairage. Ainsi, alors que les LEDs représentaient seulement 8% de part de marché de l'éclairage mondial en 2011 [2], elles ont dépassé la barre des 30% en 2016 et devraient connaître une évolution record en 2017 avec une part prévisionnelle de 52%, représentant ainsi un marché de 33,1 milliards de dollars [3]. Bien qu'important, ce développement se trouve cependant encore freiné par le prix élevé des produits disponibles sur le marché. Malgré les fortes baisses constatées ces dernières années, une diminution supplémentaire des coûts de production se révèle nécessaire afin de favoriser une adoption de masse de ces systèmes.

Les dispositifs optoélectroniques actuellement disponibles sur le marché sont réalisés à partir de GaAs, d'InP ou de GaN. Les nitrures d'éléments III (III-N) intéressent particulièrement l'industrie optoélectronique du fait des énergies d'émission variées de ces composés. En effet, leur large bande spectrale allant – à température ambiante – de 0,7 eV pour l'InN à 6,2 eV pour l'AlN en passant par 3,39 eV pour le GaN permet la réalisation de dispositifs couvrant théoriquement l'ensemble de la gamme du visible depuis l'UV jusqu'au proche infrarouge. La réalisation de tels dispositifs n'a été rendue possible qu'à partir de 1989 grâce à la réalisation de la première jonction p-n suite à la démonstration

d'un dopage p par irradiation électronique de couches GaN : Mg [4]. Ce résultat sera rapidement suivi par la réalisation de la première LED bleue en 1993 grâce à l'insertion de puits quantiques InGaN/GaN dans la zone active [5]. L'activité autour de ces matériaux n'a alors eu de cesse de s'accroître, plaçant aujourd'hui le GaN au second rang mondial des semi-conducteurs en terme de chiffre d'affaire, derrière le silicium [6].

Malgré les nombreux progrès réalisés ces vingt-cinq dernières années, le manque de substrat natif à des prix et diamètres compatibles avec un développement industriel entraîne le recours à des substrats de nature chimique différente. La croissance sur ceux-ci est alors qualifiée d'hétéroépitaxie, avec l'utilisation de matériaux présentant un désaccord de paramètre de maille ainsi qu'une différence de coefficient d'expansion thermique (CET) avec la couche épitaxiée. Le saphir a été l'un des premiers matériaux utilisés pour la croissance de GaN du fait de sa forte stabilité thermique et de sa transparence dans l'UV et le visible. Bien qu'encore majoritairement utilisé aujourd'hui, sa disponibilité limitée et son prix élevé pour des diamètres supérieurs à 4 pouces empêchent une réduction des coûts de production des LEDs. Son utilisation pose également problème lors d'étapes de retrait du substrat et de packaging.

Le substrat silicium représente une alternative intéressante. En effet, celui-ci possède de nombreux avantages liés à son utilisation intensive en microélectronique tels qu'une disponibilité en de larges diamètres pour un faible coût ainsi qu'une intégration facilitée. Cependant, l'important désaccord de paramètre de maille entre le GaN et le Si induit la présence de nombreuses dislocations. De plus la différence de CET entre les deux matériaux place la couche épitaxiée en tension lors du refroidissement post-croissance, menant à la fissuration du matériau. Ces défauts ont pour conséquences de diminuer les performances des dispositifs et de réduire leur durée de vie. Des solutions existent afin de limiter la présence de ces défauts et d'éviter l'apparition de fissures. Cependant, les procédés utilisés se révèlent relativement complexes et rallongent fortement les durées d'épitaxie du GaN, entraînant donc une augmentation des coûts de croissance du matériau.

C'est dans ce contexte qu'un sujet de thèse portant sur la croissance sélective (SAG, de l'anglais *selective area growth*) de GaN sur silicium par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (EPVOM) a été proposé par le CEA LETI en 2013. L'alternative envisagée consiste en la mise au point d'un procédé de croissance en deux étapes permettant l'obtention rapide d'un matériau de bonne qualité cristalline présentant une contrainte limitée. Dans ce but, le SAG est utilisé car il permet une importante réduction de la quantité de défauts. La coalescence des micro-domaines épitaxiés est ensuite évitée afin de prévenir la présence d'une trop forte contrainte dans le matériau. Les structures obtenues pourront par la suite être utilisées en tant que pseudo-substrats pour la croissance de puits quantiques multiples (MQWs, de l'anglais *multiple quantum wells*), permettant la mise

au point de micro-LEDs par une approche *bottom up*. Celles-ci intéressent aujourd'hui chercheurs et industriels pour une utilisation – entre autres – au sein d'afficheurs à haute performance en vue de la réalisation de casques de réalité augmentée, de pico-projecteurs ou encore d'afficheurs tête haute. Contrairement aux procédés *top down*, cette approche permet de faire croître directement des structure LED présentant un pas réduit, sans nécessité de gravure ni de gestion de la contrainte. L'objet de cette thèse a donc été l'étude du SAG de pseudo-substrats de GaN sur silicium pour des applications optoélectroniques.

Le **premier chapitre** de ce manuscrit aborde en détail l'hétéroépitaxie des matériaux III-N. Leurs propriétés structurales et optoélectroniques seront décrites ainsi que leur croissance sur des substrats de nature différente et les inconvénients qui en découlent. L'épitaxie de GaN sur silicium sera plus spécifiquement détaillée, avec ses complications ainsi que les techniques généralement utilisées pour les contourner. Ceci nous amènera à présenter le procédé de croissance sélective en deux étapes étudié au cours de cette thèse.

Le **chapitre 2** s'intéresse à la première étape de ce procédé. Pour cela, le SAG de GaN de polarité gallium a été analysé, cette orientation cristalline étant la plus communément utilisée dans l'industrie. Dans ce but, l'étude de l'influence des paramètres de croissance sur le matériau orienté [0001] sera présentée, avec notamment l'effet des conditions de croissance ainsi que celui du masque (pas et diamètre des ouvertures). Nous verrons que l'importante stabilité des facettes semi-polaires lors de la croissance du matériau de polarité Ga complique fortement la croissance de pseudo-substrats horizontaux.

Afin d'éviter la présence de ces facettes, la première étape de notre procédé a donc également été étudiée pour du GaN de polarité N. Cette étude fait l'objet du **troisième chapitre** de ce manuscrit. Les spécificités de cette orientation cristalline seront tout d'abord détaillées afin de comprendre les différents inconvénients mais aussi les atouts qu'elle possède par rapport au matériau de polarité Ga. Afin de permettre la croissance de matériau orienté [000 $\bar{1}$], le recours à une couche d'AlN texturée s'est révélé nécessaire. Ses caractéristiques seront donc décrites dans un second temps. Suite à cela, l'analyse de l'influence des conditions de croissance (paramètres de croissance et design du masque) du matériau N-polaire sera alors abordée. Nous verrons que celle-ci rend possible la réalisation de la première étape de notre procédé. Des caractérisations des structures épitaxiées seront enfin détaillées afin d'évaluer la qualité cristalline du GaN et de déterminer la présence ou non d'une contrainte dans le matériau. Des essais d'évaluation du dopage non intentionnel ainsi que de la présence d'inversions de polarité dans le matériau seront également réalisés.

Le **chapitre 4** sera consacré à la seconde étape de notre procédé en se basant sur les résultats du chapitre précédent. Nous verrons que les essais menés ont permis d'obtenir des structures présentant une morphologie adaptée pour leur utilisation en tant que pseudo-substrats. Le matériau à la surface de ceux-ci sera donc caractérisé et les résultats

comparés avec ceux précédemment obtenus afin d'observer d'éventuelles améliorations. Afin de démontrer l'intérêt de notre procédé et la possible optimisation des structures formées, l'utilisation de notre procédé sur des homo-substrats ainsi que des essais d'amélioration de la qualité cristalline de la couche d'AlN seront étudiés. Enfin, toujours dans le but d'améliorer la qualité cristalline et de relaxer la contrainte dans le matériau, des essais de nano-croissance sélective (nano-SAG) de GaN menés sur silicium seront présentés à la fin de ce chapitre.

Le **cinquième chapitre** s'intéresse finalement à l'utilisation des pseudo-substrats précédemment obtenus pour la croissance de micro-LEDs. Les applications de ces structures ainsi que leur réalisation par approche *top down* et *bottom up* seront dans un premier temps détaillées. La seconde partie de ce chapitre sera ensuite consacrée à la mise au point de conditions de croissance de MQWs InGaN/GaN de polarité N. Cette étude a tout d'abord été menée sur des homo-substrats 2D afin d'éviter de possibles problèmes liés à la morphologie de nos structures. Les résultats obtenus ont ensuite été transférés sur nos pseudo-substrats. Nous verrons alors que la croissance de puits à la surface de nos structures se révèle plus complexe que ce à quoi nous pouvions nous attendre, mais également la nécessité de mener une étude complète de la croissance de MQWs de polarité N.

Un bilan de l'ensemble de cette étude sera finalement présenté. Celui-ci visera à conclure quant aux résultats obtenus au cours de cette thèse, à identifier les verrous existants et à donner des perspectives pour la poursuite de ces travaux.

Références de l'introduction

- [1] H. Round, *Electr. World* **49**, 309 (1907).
- [2] F. De Monicault, E. Bembaron, and E. Egloff, *L'essor des LED bouscule les acteurs de l'éclairage*, Le Figaro, 2012.
- [3] J. Wu, *LED Lighting market to Worth USD 33.1B as Market Penetration Rate Hit 52% by 2017*, LED Inside, 2016.
- [4] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L2112 (1989).
- [5] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1687 (1994).
- [6] A. Dadgar, *Phys. Status Solidi Basic Res.* **252**, 1063 (2015).

1

Hétéroépitaxie sélective de GaN sur substrat silicium

Ce premier chapitre présente le contexte et l'objet de cette thèse. Dans cette optique, les caractéristiques fondamentales des nitrures d'éléments III seront tout d'abord détaillées. Nous nous intéresserons notamment aux propriétés structurales et optiques de ces matériaux, ainsi qu'aux caractéristiques liées à leur hétéroépitaxie. Dans un second temps, nous nous focaliserons plus particulièrement sur la croissance du nitrure du gallium sur substrat silicium. Les spécificités ainsi que les problèmes posés par l'utilisation de ce dernier seront détaillés, ainsi que les techniques développées afin d'améliorer la qualité du matériau épitaxié. Ceci nous amènera finalement à la présentation du principe et de l'intérêt des travaux de recherche développés dans ce manuscrit.

1.1 Propriétés des nitrures d'éléments III

1.1.1 Propriétés structurales

1.1.1.1 Structure cristallographique

Les nitrures d'éléments III sont des matériaux semi-conducteurs formés à partir de l'association d'un ou plusieurs éléments de la colonne III du tableau périodique (bore, aluminium, gallium, indium) et d'azote (issu de la colonne V). Comme présenté dans la Figure 1.1, ces matériaux peuvent cristalliser suivant deux structures différentes : zincblende (cubique) et wurtzite (hexagonale). La première, métastable, peut être obtenue grâce à l'épitaxie sur des substrats cubiques orientés suivant la direction cristallographique [100] tels que le silicium [1], l'arséniure de gallium [2], le 3C-SiC [3] ou encore le MgO [4]. Ne présentant pas de polarisation spontanée, cette structure est intéressante pour des applications optoélectroniques, l'effet Stark n'étant plus présent. Cependant, la qualité cristalline du matériau cubique reste inférieure à celle des nitrures en phase wurtzite et plus difficile à obtenir pour des raisons de stabilité thermodynamique. La structure cristalline hexagonale sera donc la seule étudiée au cours de cette thèse. Elle est composée

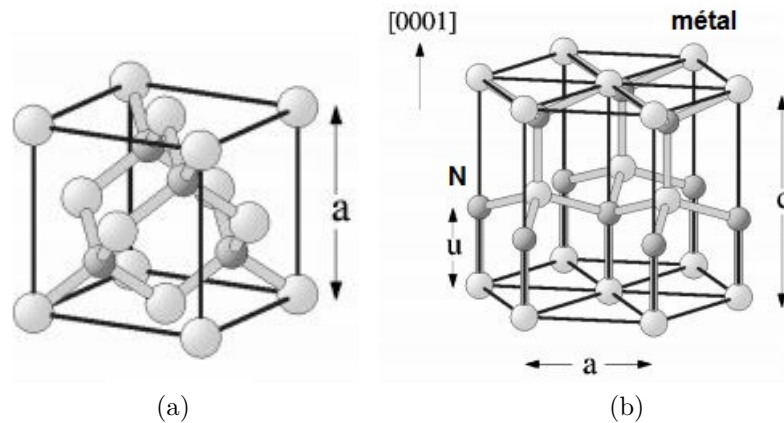


FIGURE 1.1 – Structures cristallographiques (a) zinc-blende et (b) wurtzite du GaN [5].

de deux sous-réseaux hexagonaux compacts, l'un formé par des éléments III (Ga, Al, In), l'autre par de l'azote (N), décalés l'un par rapport à l'autre d'une distance u suivant la direction \vec{c} (avec $u = 3/8c$). Les paramètres de maille a et c de la structure wurtzite des nitrures d'éléments III les plus courants (GaN, AlN, InN) sont résumés dans le Tableau 1.1.

III-N	a (Å)	c (Å)
GaN [6]	3,1878	5,185
AlN [7]	3,112	4,982
InN [8]	3,538	5,703

 TABLEAU 1.1 – Paramètres de maille a et c de la structure wurtzite des nitrures d'éléments III les plus courants.

Pour décrire la structure wurtzite, il est d'usage d'employer la notation de Bravais-Miller à 4 indices $(h\ k\ i\ l)$. Dans cette notation, $i = -(h+k)$. Les plans de bases sont alors notés $\{0001\}$ (ou appelés c) et les plans latéraux du prisme $\{1\bar{1}00\}$ (ou appelés m). Ces plans, entre autres, sont représentés sur la Figure 1.2.

1.1.1.2 Polarité et polarisation spontanée

La structure wurtzite n'étant pas centrosymétrique, une polarisation spontanée – dont le sens dépend de la face du GaN considérée – est observée dans la direction $[0001]$. Ceci vient du fait que les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas. Les électrons et les trous sont alors spatialement séparés, donnant lieu à la formation d'un dipôle et modifiant ainsi les propriétés électriques du matériau. Les nitrures d'éléments III de structure wurtzite sont donc polaires. Cette polarité est définie par l'orientation des

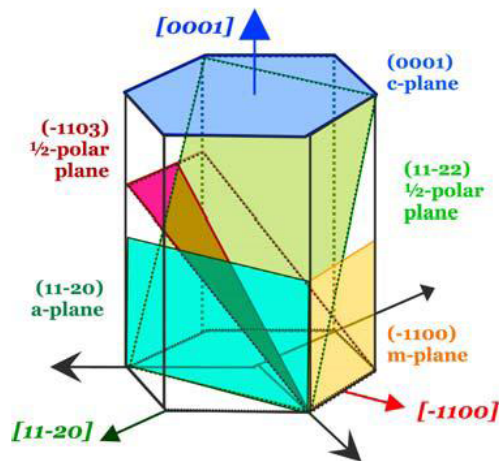


FIGURE 1.2 – Représentation des plans de la structure wurtzite et de leur notation en convention Bravais-Miller [9].

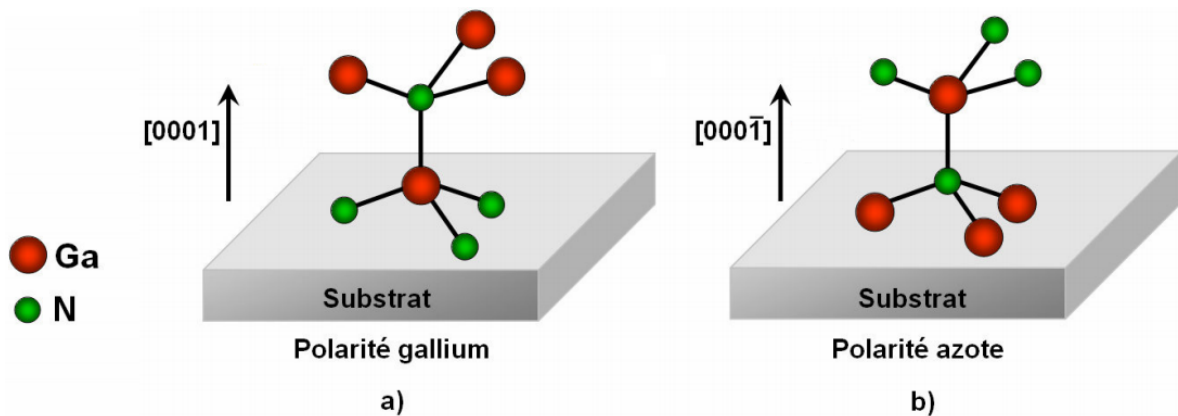


FIGURE 1.3 – Polarités (a) métal et (b) azote de la structure wurtzite dans le cas du GaN (d'après [10]).

liaisons de l'élément III. Comme présenté dans la Figure 1.3, lorsque ce dernier possède une seule liaison orientée suivant la direction de croissance, le matériau est dit de polarité métal. Dans le cas contraire où trois liaisons de l'atome III sont orientées suivant la direction de croissance, le matériau est de polarité N. La face (0001) du cristal correspond ainsi à la face métal (notée +c), et la face (000 $\bar{1}$) correspond à la face N (notée -c).

1.1.2 Hétéroépitaxie des nitrures d'éléments III

Le substrat représente un paramètre majeur de l'épitaxie de nitrures d'éléments III. L'utilisation de matériaux III-N pour l'homoépitaxie (épitaxie d'un élément III-N sur substrat de même composition) reste à ce jour limitée par des diamètres de substrats trop faibles, une disponibilité limitée et un prix trop élevé. La croissance sur un matériau de nature différente, l'hétéroépitaxie, se révèle donc aujourd'hui incontournable.

1.1.2.1 Caractéristiques des substrats disponibles

Pour la croissance des nitrures, plusieurs substrats sont usuellement utilisés. Ils sont détaillés dans le Tableau 1.2. Nous allons les présenter ici dans le cas de l'hétéroépitaxie de GaN.

Paramètre	GaN	Al ₂ O ₃	6H-SiC	Si
Paramètre de maille dans le plan à 300 K (Å)	3,1878	$a/\sqrt{3} = 2,747$	3,080	$a/\sqrt{2} = 3,840$
Désaccord de paramètre de maille avec GaN (%) ¹	0	16,1 (compression)	3,4 (compression)	-17,0 (tension)
Coefficient d'expansion thermique (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	5,59	7,5	4,7	2,59
Différence de coefficient d'expansion thermique (%) ²	0	-26 (compression au refroidissement)	19 (tension au refroidissement)	116 (tension au refroidissement)
Conductivité thermique (W.cm ⁻¹ .K ⁻¹)	1,3-1,8	0,5	4,9	1,5
Module de Young (GPa)	324	470	440	130
Propriétés électriques	n, p, semi-isolant	isolant	n, p, semi-isolant	n, p
Transparence UV proche-visible	oui	oui	non	non
Diamètre maximal de substrat disponible (pouces)	4	6	6	12
Prix du substrat 2" (€)	1000-3000	30-40	600-3000	10-20

TABLEAU 1.2 – Caractéristiques des principaux substrats pour l'hétéroépitaxie de matériaux III-N (d'après [11, 12]).

Historiquement, le saphir (Al₂O₃) a été utilisé pour la croissance de GaN hexagonal. Bien que présentant un désaccord de paramètre de maille important, sa forte stabilité thermique l'a imposé comme substrat de référence pour l'épitaxie de GaN. Sa transparence permet également une émission de la lumière directement au travers du substrat. Cependant, son caractère isolant empêche la prise directe de contact électrique sur celui-ci. Il présente également une faible conductivité thermique limitant son utilisation pour la croissance de composants de puissance.

1. Le désaccord de paramètre de maille est calculé grâce à la formule $\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_c - a_s}{a_s} \times 100$ où a_c et a_s correspondent aux paramètres de maille de la couche épitaxiée et du substrat, respectivement.

2. La différence de CET est calculée grâce à la formule $\frac{\Delta \alpha}{\alpha} = \frac{\alpha_c - \alpha_s}{\alpha_s} \times 100$ où α_c et α_s correspondent aux coefficients de dilatation thermique de la couche épitaxiée et du substrat, respectivement.

Le carbure de silicium (6H-SiC) est également utilisé dans l'industrie pour fabriquer des dispositifs radio-fréquence et de puissance. Son paramètre de maille proche de celui du GaN ainsi que sa bonne conductivité thermique en font un très bon candidat. Cependant, son coefficient d'expansion thermique (CET) plus faible que celui du GaN entraîne une mise en tension du matériau épitaxié pouvant générer l'apparition de fissures (comme présenté dans la partie 1.1.2.2.b)), et son opacité ne permet pas l'émission lumineuse par le substrat. En plus de ces raisons, son utilisation est surtout fortement limitée du fait de son prix très élevé.

Le troisième substrat utilisé pour l'épitaxie de nitrure de gallium est le silicium. Ses principaux intérêts résident dans le fait qu'il est disponible en de grands diamètres, entraînant ainsi une réduction de coûts, et permet une intégration facilitée en microélectronique des dispositifs réalisés du fait de l'utilisation intensive du silicium dans ce domaine. Cependant, le fort désaccord de paramètre de maille entre le substrat et le GaN entraîne la présence d'une densité de dislocations supérieure à 10^{10} cm^{-2} (voir section 1.1.2.2.b)), et l'importante différence de CET mène à la fissuration de la couche lors du refroidissement (placée en forte tension). De plus, ses faibles stabilités thermique et chimique peuvent perturber l'épitaxie et fortement diminuer la qualité des couches déposées.

1.1.2.2 Contraintes liées à l'hétéroépitaxie

Un des problèmes majeurs liés à l'hétéroépitaxie est la mise sous contrainte de la couche crue. Celle-ci présente deux origines : la différence de paramètre de maille entre le matériau III-N et le substrat, et la différence de CET entre les deux matériaux. Nous verrons que ces deux phénomènes surviennent à des moments différents de la croissance, respectivement pendant l'épitaxie et lors du refroidissement.

Du fait de la contrainte, la maille cristalline du nitrure va subir une déformation. Celle-ci pourra être accommodée de deux façons :

- en suivant un régime élastique : la déformation évolue linéairement avec la contrainte et est réversible lorsque celle-ci n'est plus appliquée,
- ou en suivant un régime plastique : placé sous une contrainte trop importante, le matériau se déforme de manière irréversible avec formation de dislocations pour un matériau ductile et par rupture pour un matériau fragile.

Contrainte biaxiale Dans le cas des matériaux III-N, la relation entre contrainte et déformation est traduite par la loi de Hooke pour les faibles déformations :

$$\sigma = C \cdot \varepsilon$$

avec σ le tenseur de contraintes dans le matériau, C le tenseur des coefficients élastiques du matériau considéré et ε le tenseur de déformation. Dans le cas d'une structure wurtzite,

C correspond à une matrice 6×6 ayant cinq coefficients indépendants :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \end{pmatrix} \quad (1.1)$$

Comme le montre la Figure 1.4, lors de l'hétéroépitaxie, la couche déposée, moins épaisse que le substrat, subit une déformation dans le plan (0001) afin de s'adapter au paramètre de maille du substrat. Dans le cas où celui-ci est plus petit que le paramètre de maille du nitrure, la couche sera en compression. Dans le cas inverse, elle sera en tension. Dans les deux cas, le matériau subit une déformation contraire dans la direction [0001] visant à accommoder la déformation du plan.

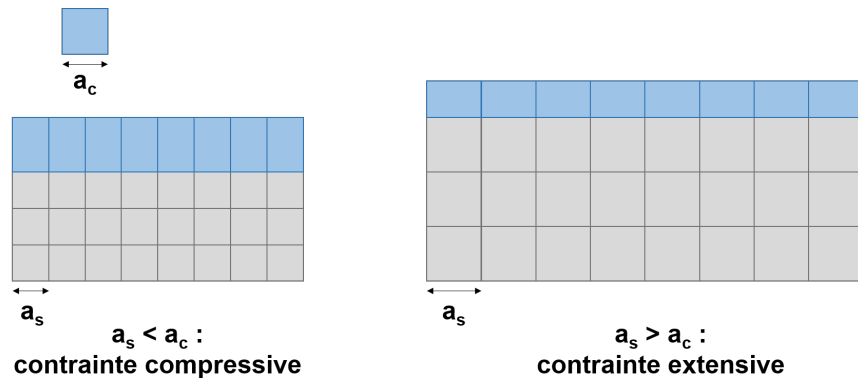


FIGURE 1.4 – Représentation schématique de la contrainte de la couche épitaxiale (paramètre de maille a_c) en fonction du paramètre de maille du substrat a_s .

Cette contrainte étant biaxiale (uniformément répartie à la surface du matériau), on peut alors définir :

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} \quad (1.2)$$

Lors de l'hétéroépitaxie d'un cristal à structure hexagonale, la couche déposée subit alors une déformation isotrope dans le plan perpendiculaire à la direction de croissance :

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (1.3)$$

où a est le paramètre de maille de la couche contrainte et a_0 le paramètre de maille du matériau relaxé. Si aucune force n'est appliquée à la surface du matériau, la direction [0001] est supposée libre de toute contrainte. On a donc $\sigma_{zz} = \sigma_{yz} = \sigma_{zx} = 0$ et $\sigma_{xy} = 0$

pour des raisons de symétrie. D'après les relations 1.1 et 1.3, on peut alors écrire :

$$\sigma_{zz} = 0 = 2 C_{13} \varepsilon_{xx} + C_{33} \varepsilon_{zz}$$

d'où l'on tire la relation entre la déformation verticale et celle dans le plan :

$$\varepsilon_{zz} = -\frac{2 C_{13}}{C_{33}} \varepsilon_{xx} \quad (1.4)$$

On définit alors le coefficient de Poisson biaxial comme :

$$\nu_c = -\frac{\varepsilon_{zz}}{\varepsilon_{xx}} = \frac{2 C_{13}}{C_{33}} = -\frac{2\nu}{\nu - 1} \quad \text{où} \quad \nu = \frac{C_{13}}{C_{13} + C_{33}}$$

Le coefficient de Poisson biaxial ν_c ne doit pas être confondu avec le coefficient de Poisson isotrope ν représentant le rapport des déformations transversales et longitudinales dans le cas d'un essai mécanique uniaxial pour un matériau isotrope.

La variation de la contrainte dans le plan peut alors être exprimée en fonction de la déformation de celui-ci :

$$\sigma_{xx} = (C_{11} + C_{12} - \frac{2 C_{13}^2}{C_{33}}) \varepsilon_{xx} = M \varepsilon_{xx} \quad (1.5)$$

avec M le module d'élasticité défini par $M = C_{11} + C_{12} - \frac{2 C_{13}^2}{C_{33}}$.

L'énergie élastique emmagasinée dans un matériau peut être exprimée en fonction de la contrainte dans le matériau et de sa déformation. Elle est généralement exprimée par unité de volume, mais dans le cas de couches minces, il est plus judicieux de considérer l'énergie emmagasinée par unité de surface. Elle dépend alors directement de l'épaisseur h du matériau soumis au champ de contrainte et de la déformation de celui-ci :

$$\frac{E_{\text{élastique}}}{S} = \frac{1}{2} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} h = M h \varepsilon_{xx}^2$$

Contrainte thermo-élastique Le coefficient d'expansion thermique d'un matériau est défini par la relation :

$$\alpha = \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial T}$$

avec a le paramètre de maille du matériau considéré. La différence de CET entre une couche épitaxiée et son substrat induit une contrainte lors du refroidissement, appelée contrainte thermo-élastique. La déformation dans la couche épitaxiée due à cette contrainte est alors exprimée :

$$\varepsilon_{th} = \int_{T_{\text{crois.}}}^{T_f} (\alpha_s(T) - \alpha_c(T)) dT$$

avec ε_{th} la déformation thermo-élastique, α_s et α_c les CETs respectifs du substrat et de la couche épitaxiée, $T_{crois.}$ la température de croissance (à laquelle la couche et le substrat sont libres de contraintes) et T_f la température finale (généralement la température ambiante). Dans le cas où les coefficients sont indépendants de la température, on peut écrire :

$$\varepsilon_{th} = (\alpha_s - \alpha_c) (T_f - T_{crois.})$$

Au cours du refroidissement ($\Delta T < 0$), deux cas de figure se présentent :

- $\alpha_s > \alpha_c$: la déformation subie par la couche est négative ($\varepsilon_{th} < 0$), correspondant à une contrainte compressive. C'est le cas pour du GaN épitaxié sur saphir.
- $\alpha_s < \alpha_c$: la déformation subie par la couche est positive ($\varepsilon_{th} > 0$), correspondant à une contrainte extensive. C'est le cas pour du GaN épitaxié sur silicium ou SiC.

La Figure 1.5 compare la déformation thermique dans le plan du nitrure de gallium (prise identique à celle de l'AlN [13] du fait de la similitude de leurs caractéristiques physiques) avec celle des substrats usuellement utilisés pour l'hétéroépitaxie [14, 15]. Ces deux cas peuvent en être rapidement déduits en observant les différences de déformation de la maille en fonction de la température. Il apparaît clairement que la maille du saphir dans le plan se contracte plus rapidement que celle du GaN, plaçant celui-ci en compression. A l'inverse, la maille du GaN se contracte plus rapidement que celles du Si ou SiC, démontrant ainsi une mise en tension du matériau.

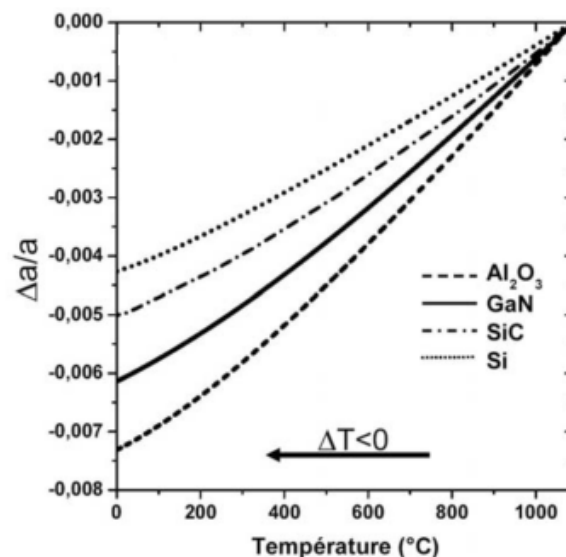


FIGURE 1.5 – Déformation thermique dans le plan du GaN et de ses substrats potentiels lors du refroidissement [16].

a) Relaxation élastique de la contrainte

Déformation de la maille cristalline Lorsque la contrainte appliquée aux matériaux est suffisamment faible pour ne pas induire de déformation plastique, ceux-ci

vont s'adapter et se déformer élastiquement sans génération de défauts. L'hétérostructure adopte alors un paramètre de maille moyen, correspondant à la fois à un équilibre des forces appliquées dans le plan de croissance et à une minimisation de l'énergie élastique de la structure. Dans le cas d'un système à deux couches, où un matériau A est épitaxié sur un substrat B de nature différente, les déformations à l'équilibre dans le plan de croissance pour A et B sont respectivement données par les relations :

$$\varepsilon_A = \frac{a - a_A}{a_A} \quad \text{et} \quad \varepsilon_B = \frac{a - a_B}{a_B}$$

avec a le paramètre de maille à l'équilibre et a_A et a_B les paramètres de maille respectifs des matériaux A et B relaxés. L'énergie élastique emmagasinée dans le plan par unité de surface peut alors s'écrire :

$$\frac{E_{\text{élastique}}}{S} = \sum M_i h_i \varepsilon_i^2 = M_A h_A \left(\frac{a - a_A}{a_A}\right)^2 + M_B h_B \left(\frac{a - a_B}{a_B}\right)^2$$

On peut ensuite remonter au paramètre de maille à l'équilibre en minimisant l'énergie élastique par rapport à celui-ci :

$$\frac{1}{2} \frac{dE_{\text{élastique}}}{da} = 0 = -2 \frac{M_B h_B a_A^2 (a_B - a) + M_A h_A a_B^2 (a_A - a)}{(a_A a_B)^2}$$

ce qui mène à l'expression du paramètre de maille à l'équilibre :

$$a = a_A a_B \frac{M_A h_A a_B + M_B h_B a_A}{M_A h_A a_B^2 + M_B h_B a_A^2}$$

Dans le cas où la couche A présente une épaisseur bien plus faible que celle du substrat B (comme c'est le cas lors de l'hétéroépitaxie de couches minces), le paramètre de maille à l'équilibre est alors celui du substrat.

On définit le taux de relaxation de la contrainte τ . Sa valeur est de 0% lorsque le matériau est parfaitement contraint, et de 100% lorsque celui-ci a retrouvé le paramètre de maille d'origine (totalement relaxé). La déformation totale ε de la couche épitaxiée peut alors être exprimée en fonction de ce taux, de la déformation élastique $\varepsilon_{\text{élastique}}$ et de la déformation thermo-élastique :

$$\varepsilon = (1 - \tau) \varepsilon_{\text{élastique}} + \varepsilon_{th}$$

Rugosité La relaxation de la contrainte peut également passer par l'apparition d'une rugosité de surface. Le matériau passe alors d'un régime de croissance bidimensionnel (type Frank van der Merwe) à une croissance par îlots (mode mixte 2D et 3D, type Stranski Krastanov). Cette relaxation dépendra des conditions de croissance, de l'énergie élastique

et de l'énergie de surface de la couche épitaxiée.

b) Relaxation plastique de la contrainte

Épaisseur critique Lorsque l'énergie emmagasinée devient trop importante, elle peut être relaxée par la couche par création de défauts cristallins. On entre alors en régime plastique, avec formation de dislocations (relaxation ductile) ou de fissures (relaxation fragile). La relaxation de la contrainte ne pouvant se produire que si elle est énergétiquement favorable, elle ne surviendra qu'à partir d'une certaine épaisseur qualifiée de critique, et notée h_c . Sa valeur dépend de la nature du matériau, du substrat, de la structure mais également parfois de la technique de croissance.

Contribution des dislocations à la relaxation de la contrainte Les dislocations constituent des centres de recombinaisons non radiatives et impactent également les propriétés de transport et la durée de vie des dispositifs optoélectroniques [17–20]. Pour des différences (en valeur absolue) de paramètres de maille de l'ordre de 16 ou 17%, comme c'est respectivement le cas pour la croissance de GaN sur saphir ou silicium, l'épaisseur critique pour la formation de dislocations d'interface est de l'ordre d'une monocouche. Ces dernières restent cependant dans le plan et ne se propagent pas dans le volume. Elles n'aident donc pas à relaxer la contrainte accumulée dans le matériau au cours de l'épitaxie. Sur de tels substrats, la croissance de GaN débute par la formation de germes de quelques dizaines ou centaines de nanomètres. Ceux-ci coalescent alors rapidement, mais les désorientations relatives de leurs plans (0001) (inclinaison par rapport à l'axe c) ainsi que leur propre désorientation dans le plan (rotation des grains autour de leur axe c) sont à l'origine de la formation de dislocations aux sous-joints de grains (cf. Figure 1.6(a)). Elles vont alors se propager dans le volume et seront qualifiées de traversantes.

Les dislocations sont définies par un vecteur unitaire (également appelé ligne) parallèle à leur sens de propagation ainsi qu'un vecteur de Burgers. On en distingue trois types :

- les dislocations coins, notées a , dont le vecteur de Burgers est parallèle à l'axe \vec{a} et égal à $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$,
- les dislocations vis, notées c , dont le vecteur de Burgers est parallèle à l'axe \vec{c} et égal à $\langle 0001 \rangle$,
- et les dislocations mixtes $a+c$ provenant de l'interaction d'une dislocation coin et d'une vis, ayant un vecteur de Burgers selon $\vec{a} + \vec{c}$ égal à $1/3 \langle 11\bar{2}3 \rangle$.

Les vecteurs de Burgers de différents types de dislocations sont représentés sur la Figure 1.6(b).

La ligne et le vecteur de Burgers d'une dislocation définissent un plan appelé plan de glissement de la dislocation. Les différents plans dans une structure wurtzite sont représentés

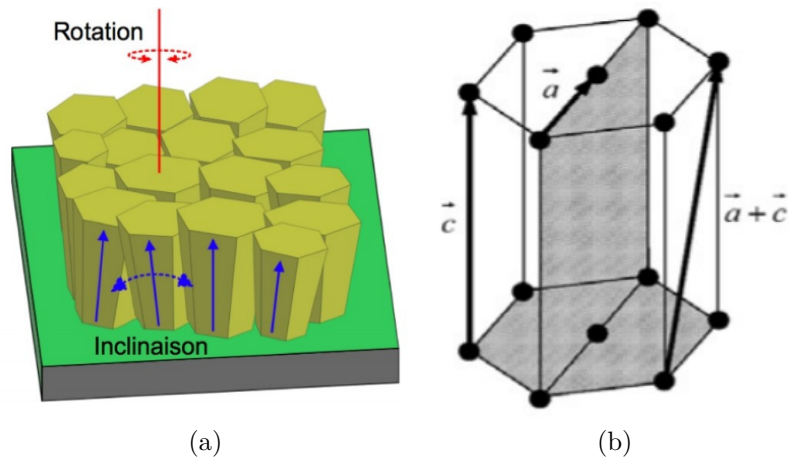


FIGURE 1.6 – (a) Représentation schématique des désorientations relatives des plans (inclinaison) et dans le plan (rotation) de germes de III-N menant à la formation de dislocations traversantes lors de la coalescence. (b) Directions des vecteurs de Burger dans la structure III-N wurtzite. [21]

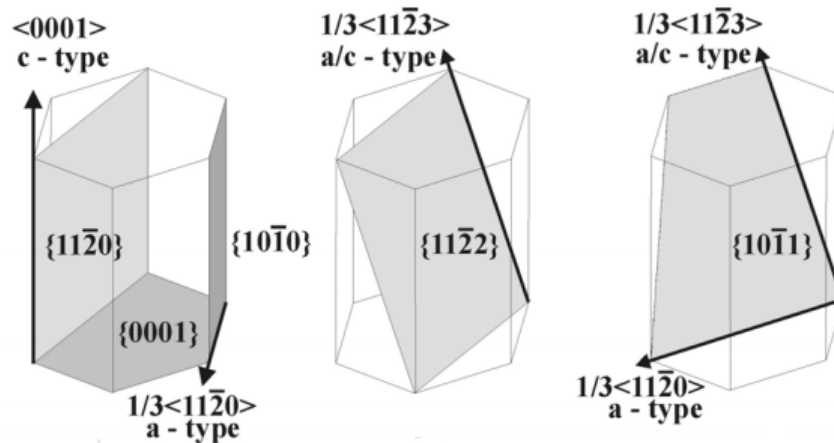


FIGURE 1.7 – Plans de glissement des dislocations dans une structure wurtzite [22].

sur la Figure 1.7. Une dislocation peut se propager dans ce plan par glissement (rupture et reconfigurations des liaisons atomiques autour de la ligne) pour relaxer la contrainte. Une propagation de la dislocation hors du plan - une montée - peut également survenir mais nécessite la présence de défauts ponctuels (ajout ou retrait d'atomes ou de lacunes) selon sa ligne. Le principal mouvement de dislocations observé est donc le glissement. On peut noter qu'une dislocation selon c est un cas particulier : \vec{b} et \vec{u} étant colinéaires, celle-ci peut glisser dans n'importe quel plan. Le plan de glissement énergétiquement favorable pour les dislocations traversantes de type a et c est le plan prismatique $\{10\bar{1}0\}$. Ainsi, seules celles possédant une composante de leur vecteur de Burgers dans le plan de croissance et dont le plan de glissement n'est pas vertical peuvent relaxer la contrainte. Cette relaxation ne peut donc avoir lieu que grâce à des dislocations coins ou mixtes appartenant au plan de glissement $\{0001\}$.

Lors de l'hétéroépitaxie, ces dislocations subissent un fort champ de contrainte biaxiale σ au travers d'une force \vec{F} exprimée par la formule de Peach-Koehler :

$$\frac{\vec{F}}{L} = (\sigma \cdot \vec{b}) \wedge \vec{u}$$

avec L la longueur de la ligne de la dislocation. Dans le cas d'une contrainte biaxiale et comme montré précédemment (équations 1.2 et 1.5), $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = M \varepsilon_{xx}$. Dans un repère orthonormé, en définissant (cf. Figure 1.8) :

- α l'angle entre \vec{u} et le plan $(10\bar{1}0)$,
- β l'angle entre le plan de croissance (0001) et \vec{u} ,
- ϕ l'angle entre \vec{b} et \vec{u} ,
- et φ l'angle entre \vec{b} et l'intersection entre le plan de croissance (0001) et le plan de glissement $(10\bar{1}0)$,

on peut alors écrire :

$$\frac{\vec{F}}{L} = M b \varepsilon \begin{cases} 0 \times \vec{x} \\ -\sin\phi \sin\beta \times \vec{y} \\ \sin\phi \cos\beta \times \vec{z} \end{cases}$$

L'énergie élastique relaxée suivant \vec{z} pour une épaisseur de couche h traversée par la dislocation s'exprime alors :

$$\frac{E}{L} = M b \varepsilon h \sin\phi \cos\beta$$

Ainsi, les seules dislocations pouvant relaxer la contrainte sont celles pour lesquelles

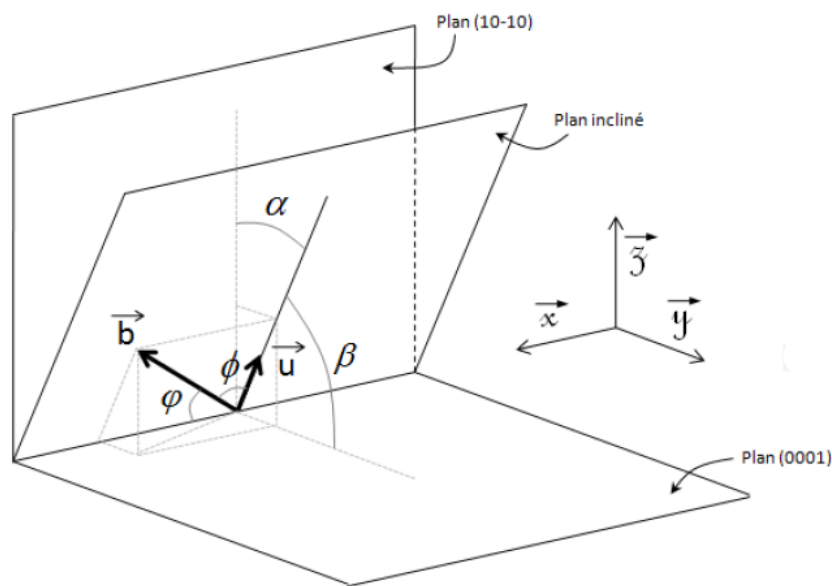


FIGURE 1.8 – Représentation d'une dislocation, de ses vecteurs \vec{u} et \vec{b} ainsi que de leur projection suivant les plans d'une structure wurtzite [23].

$\phi \neq 0^\circ$, excluant les dislocations vis, et pour lesquelles $\beta \neq 90^\circ$, excluant également les dislocations traversantes de type a. Seules les dislocations mixtes a+c glissant dans les plans pyramidaux $\{11\bar{2}2\}$ et $\{1\bar{1}01\}$ permettent donc la relaxation de la contrainte. Leur énergie de formation est proportionnelle à la norme de leur vecteur de Burgers. Celui-ci étant grand, elles ne sont pas énergétiquement favorisées : bien que reportée dans la littérature [24, 25], cette relaxation est donc en concurrence avec d'autres mécanismes plus énergétiquement favorables, présentés ci-après.

Sous l'effet de la force \vec{F} , les dislocations de types a et a+c pourront être amenées à se courber [26], comme représenté sur la Figure 1.9. Cette inclinaison de dislocations dont la ligne est verticale est alors similaire à un phénomène de montée, permettant une relaxation de la contrainte. Elles peuvent s'incliner d'un angle α par rapport à l'axe c suivant une des trois directions $\langle 1\bar{1}00 \rangle$. La projection à l'interface de la ligne de dislocation s'apparente alors à un segment de dislocation d'interface. L'énergie relaxée par la courbure est alors directement liée à la longueur de ce segment d'interface. La déformation plastique relaxée moyenne est exprimée par la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{1}{4} b \rho h \tan \alpha$$

où b est la norme du vecteur de Burgers de ces dislocations, ρ leur densité, h l'épaisseur du film épitaxié et α l'angle moyen d'inclinaison des dislocations.

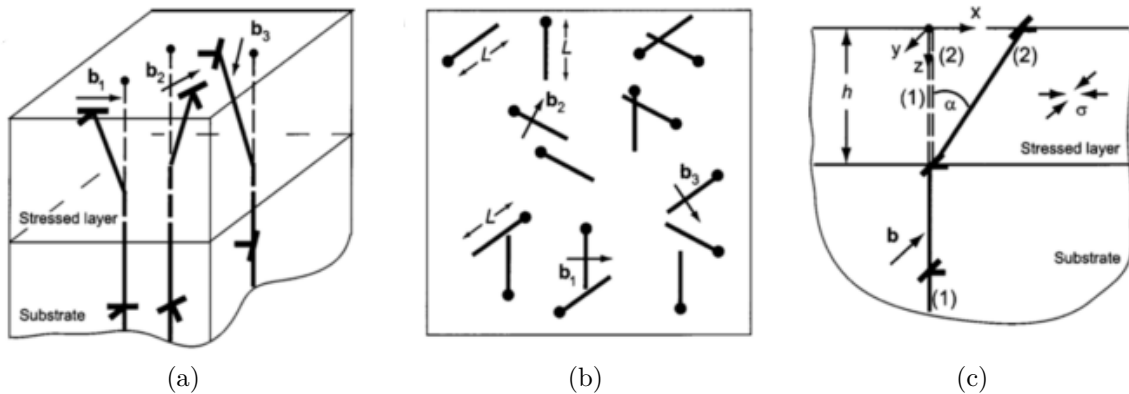


FIGURE 1.9 – Représentation schématique de dislocations coins inclinées dans une couche en compression. (a) Vue isométrique des trois familles de dislocations inclinées (suivant les trois directions $\langle 1\bar{1}00 \rangle$). (b) Vue de dessus des segments de dislocations de longueur L projetés sur l'interface. (c) Représentation en cross section d'une dislocation inclinée. [26]

Les dislocations traversantes peuvent également interagir entre elles et former des demi-boucles de dislocations par recombinaison dans le plan de croissance (0001) (Figure 1.10). La contrainte est alors relaxée par la partie de la ligne parallèle à ce plan. Dans notre cas, il s'agit de segments de dislocations possédant une composante coin dans le

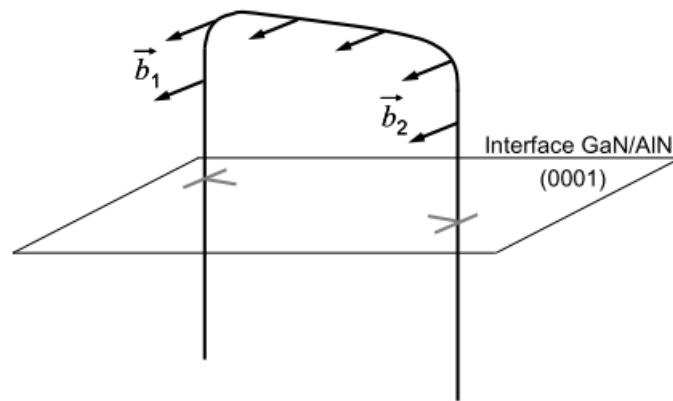


FIGURE 1.10 – Représentation d’une demi-boucle de dislocation dans le plan de croissance provenant de l’interaction de deux dislocations traversantes coin de vecteurs de Burgers opposés [23].

plan (0001). Seules celles ayant des vecteurs de Burgers opposés peuvent interagir entre elles. S’agissant d’un phénomène de montée, il faut que les deux dislocations alignent leur demi-plan supplémentaire, et donc qu’elles soient dans le même plan $(11\bar{2}0)$, pour former une demi-boucle de dislocation. Ceci rend ce mécanisme assez peu efficace pour relaxer la contrainte biaxiale.

Relaxation par fissuration La fissuration est un phénomène de relaxation spécifique aux matériaux soumis à de fortes contraintes extensives. C’est notamment le cas lors du refroidissement post-croissance des nitrures sur silicium ou SiC. Les fissures se forment suivant les directions des plans de clivage de la structure wurtzite $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ et $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, comme présenté sur la Figure 1.11. Une analyse énergétique de ces directions a permis de démontrer que cette relaxation survient préférentiellement par création de surfaces libres $(10\bar{1}0)$ [27].

La densité de fissures est directement proportionnelle à l’énergie de la contrainte à relaxer.

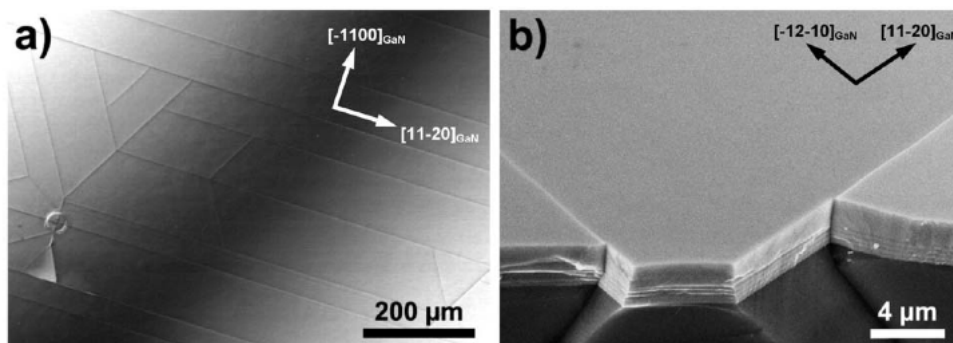


FIGURE 1.11 – Observation par (a) microscope optique et (b) microscope électronique à balayage (MEB) d’une couche de GaN fissurée sur Si (111). Les fissures sont orientées suivant les directions cristallographiques $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ et $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ [16].

Pour de fortes contraintes, la distance entre deux fissures peut atteindre seulement une dizaine de micromètres. Cela rend alors impossible la réalisation de dispositifs optoélectroniques ou électroniques de cet ordre de grandeur du fait de la création de fuites entre les contacts ou de l'impossibilité de circulation du courant dans le gaz d'électrons bidimensionnel (2DEG, *2D electron gas*) dans le cas d'hétérostructures AlGa_{1-x}N/GaN. Nous verrons dans la partie 1.2.3.2 qu'il est possible d'augmenter l'épaisseur critique de fissuration en utilisant des empilements visant à compenser la contrainte extensive dans la couche.

1.1.2.3 Autres défauts cristallins liés à l'hétéroépitaxie

En plus des dislocations, l'hétéroépitaxie est également à l'origine de la présence d'autres défauts dans les matériaux épitaxiés. Les plus courants sont présentés ci-après.

a) Fautes d'empilement dans le plan basal Un type de défaut que l'on retrouve dans la structure wurtzite est la faute d'empilement dans le plan basal, ou BSF (*basal stacking fault*). Il s'agit d'une modification de la régularité de l'empilement des séquences atomiques. Dans le cas d'une structure wurtzite, cela peut être considéré comme l'insertion de matériau cubique au sein du cristal dans le plan (0001). Les nitrures possèdent un enchaînement atomique de type ABABAB. Une BSF correspond alors à une modification de cette séquence, avec remplacement d'un ou plusieurs plans A ou B par une séquence cubique ABCABC. Il en existe de trois types :

- type I1 : insertion d'une seule séquence cubique (ex : ABABA**BC**BCB),
- type I2 : insertion de deux séquences cubiques (ex : ABABA**BC**ACAC),
- type E : insertion d'au moins trois séquences cubiques (ex : ABABA**BC**ABAB).

L'énergie de formation des BSFs dépendant du nombre d'empilements cubiques, les I1 sont donc les plus énergétiquement favorables.

b) Inversions de polarité En fonction des conditions de croissance [28–30], de l'état de surface du substrat [31] ou encore de l'utilisation d'un masque [32, 33], il peut arriver que le matériau épitaxié présente des zones de polarités différentes (une métal et l'autre N). Des défauts planaires peuvent alors se former à la jonction de deux zones, appelée paroi d'inversion de domaine ou IDB (*inversion domain boundary*). Celles-ci correspondent à un changement de position des atomes à l'interface grâce à une inversion et une translation du réseau cristallin. En se basant sur des observations TEM, deux modèles d'IDBs ont été simulés, dont un plus énergétiquement favorable représenté dans la Figure 1.12 correspondant à une translation suivant la direction [0001] d'une distance $c/2$ [34, 35]. Sur la figure (montrant une projection atomique dans le plan $(11\bar{2}0)$), l'IDB se trouve dans le plan $(10\bar{1}0)$.

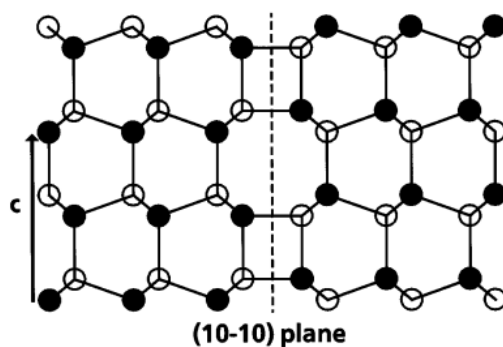


FIGURE 1.12 – Représentation schématique d’une IDB dans le plan $(10\bar{1}0)$ dans une projection dans le plan $(11\bar{2}0)$ [34].

1.1.3 Propriétés optoélectroniques

1.1.3.1 Structure de bandes

Les nitrures d’éléments III sont des semi-conducteurs à gap direct : le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont tous deux situés au centre Γ ($k = 0$) de la zone de Brillouin, améliorant ainsi la probabilité de recombinaison radiative des porteurs au sein du matériau. Un agrandissement au voisinage de $k = 0$ est représenté schématiquement sur la Figure 1.13. Alors que la bande de conduction est unique avec une symétrie Γ_7 , la bande de valence (non dégénérée) est éclatée en trois niveaux d’énergie du fait de l’interaction spin-orbite et de la faible symétrie de la structure hexagonale. A chaque bande de valence correspond un exciton (formé lorsqu’un trou de la bande de valence et un électron de la bande de conduction sont reliés par interaction coulombienne). Selon que le trou provienne d’une bande de valence ou d’une autre, l’exciton associé est appelé A, B ou C, par ordre croissant d’énergie d’émission.

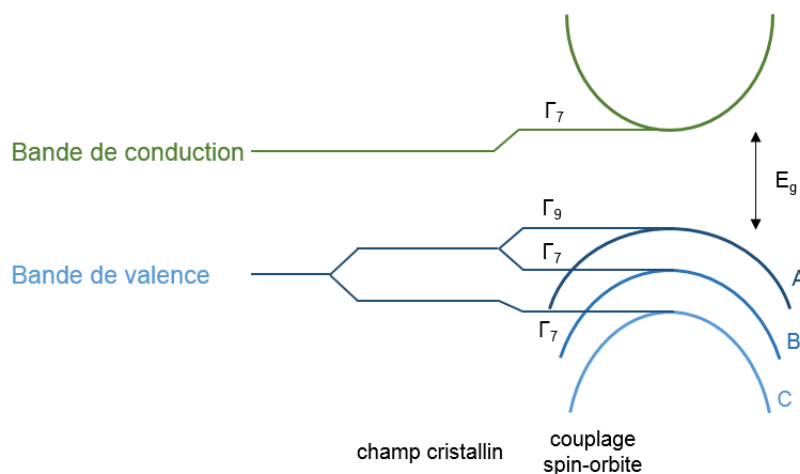


FIGURE 1.13 – Structure de bande du GaN wurtzite au voisinage de $k = 0$ avec découplage de la bande de valence en 3 niveaux.

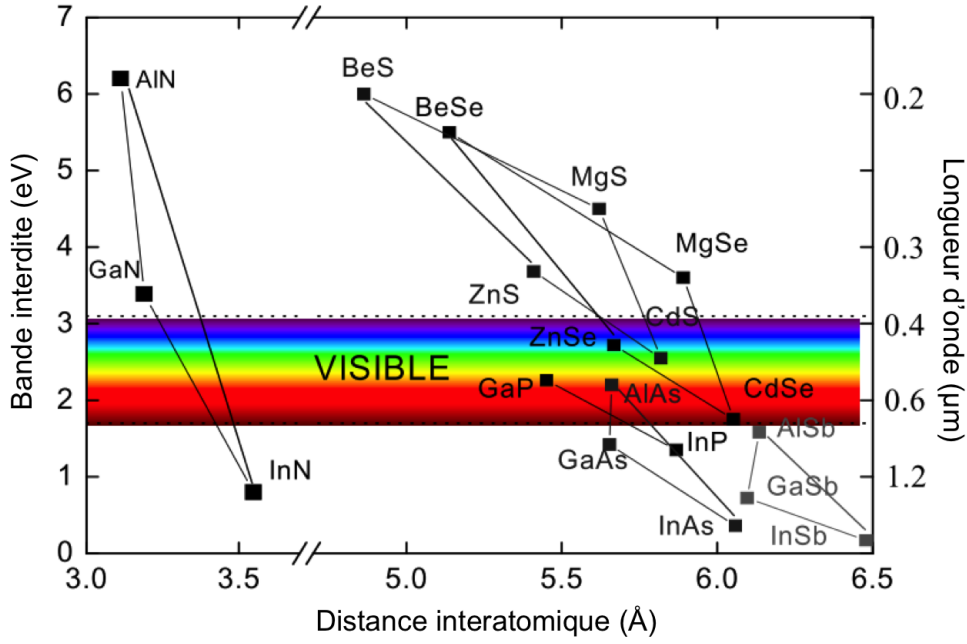


FIGURE 1.14 – Energie à 300 K de la bande interdite des nitrures d'éléments III ainsi que de semi-conducteurs classiques en fonction de la distance interatomique (d'après [23]).

Les énergies de bande interdite des nitrures d'éléments III ainsi que celles des semi-conducteurs II-VI sont présentées sur la Figure 1.14 en fonction de leur paramètre de maille (dans le plan) respectif. Les nitrures d'éléments III couvrent une large bande spectrale allant de l'infrarouge pour l'InN jusqu'à l'UV profond pour l'AlN, en passant par le proche UV pour le GaN avec un gap à 3,39 eV à température ambiante [36]. Grâce à l'utilisation d'alliages ternaires de type $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ou $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, les nitrures d'éléments III sont donc théoriquement d'excellents candidats pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques couvrant toute la gamme allant de l'UV jusqu'au proche infrarouge. L'énergie de bande interdite de ces alliages peut être déterminée grâce à la formule suivante :

$$E_{\text{gap}}^{(\text{III-Ga})\text{N}}(x) = (1-x) E_{\text{gap}}^{\text{GaN}} + x E_{\text{gap}}^{\text{III-N}} - b^{(\text{III-Ga})\text{N}} x(1-x)$$

où b est le paramètre de courbure (*bowing parameter*, ou terme de non linéarité) représentant la déviation par rapport à la loi linéaire de Vegard. En plus de la concentration en éléments III dans le cas des alliages ternaires, le gap des semi-conducteurs dépend également de plusieurs paramètres que nous allons présenter ici.

1.1.3.2 Influence de la contrainte

Une variation de l'énergie des excitons libres A, B et C a été mise en évidence en fonction de la contrainte de la couche épitaxiée (Figure 1.15(a)) [37]. Il a été montré que la dispersion des valeurs de ces énergies dans la littérature était due à des différences de contrainte biaxiale dans les matériaux étudiés. En calculant l'Hamiltonien d'un cristal à

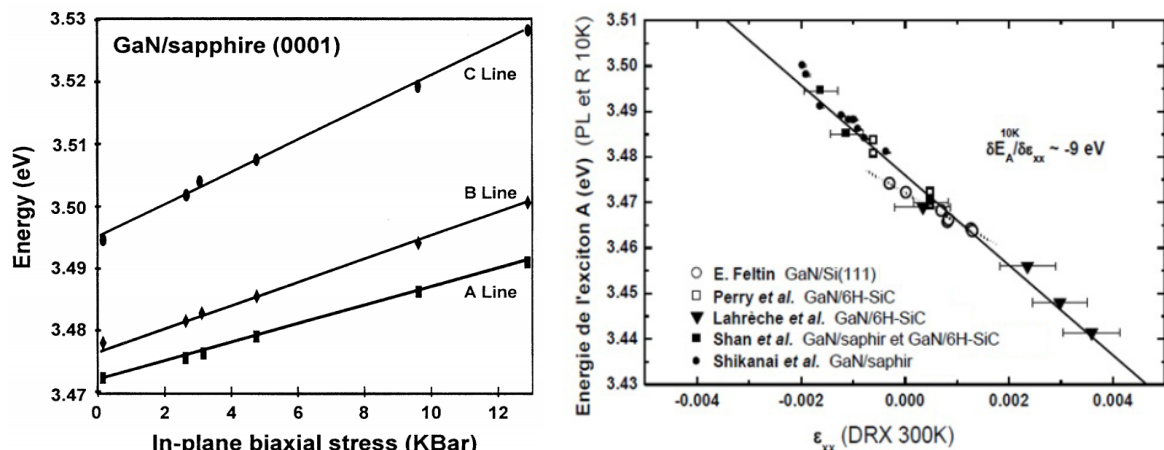


FIGURE 1.15 – (a) Dépendance de l'énergie des excitons libres A, B et C envers la contrainte biaxiale dans le substrat (ici saphir) [37]. (b) Energie de l'exciton libre A en fonction de la déformation dans le plan pour du GaN épitaxié sur différents substrats. L'énergie est mesurée par photoluminescence (PL) et réflectivité à 10 K, et la déformation par diffraction aux rayons X (DRX) à 300 K [21].

symétrie wurtzite au centre de la zone de Brillouin, on a pu établir les comportements énergétiques des bandes de valence :

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

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

avec E_0 l'énergie de la transition excitonique libre (sans contrainte), Δ_1 le dédoublement lié au champ cristallin, Δ_2 et Δ_3 les dédoublements liés au couplage spin-orbite, a_x , a_z , b_x et b_z les potentiels de déformation et ε_{xx} , ε_{yy} et ε_{zz} les composantes du tenseur de déformation. On a précédemment montré que $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$ (équation 1.3) et que la déformation en z dépend linéairement de celle en x (équation 1.4). Nous en déduisons alors que l'énergie de l'exciton libre A ($E_{\Gamma_{9V}}$) varie linéairement avec la déformation ε_{xx} .

La Figure 1.15(b) regroupe les valeurs mesurées d'énergie de l'exciton libre A en fonction de la déformation du matériau épitaxié pour plusieurs études [16,38–41]. Les mesures, réalisées sur différents substrats, balayent une gamme allant de fortes compressions à de fortes tensions, et mettent en évidence la relation linéaire entre l'énergie de l'exciton et la déformation dans le plan. Un potentiel de déformation peut alors être calculé, correspondant à la variation de l'énergie de l'exciton A en fonction de la déformation biaxiale ($\frac{\partial E_A}{\partial \varepsilon_{xx}}$). On peut dès lors définir la relation liant l'énergie mesurée de l'exciton libre A d'un

échantillon à sa déformation dans le plan par la relation :

$$E_A = E_A^{relaxé} + \frac{\partial E_A}{\partial \varepsilon_{xx}} \times \varepsilon_{xx}$$

La valeur du potentiel calculée grâce aux données présentées sur la Figure 1.15(b) est d'environ -9 eV. Il est tout de même important de noter que les mesures de déformations sont réalisées à température ambiante, alors que les mesures optiques sont faites à 10 K. Comme nous allons le voir dans la section suivante, il est nécessaire de tenir compte de l'effet de la température et du substrat sur la variation de gap du GaN.

1.1.3.3 Evolution du gap avec la température

Lors de la croissance des nitrures sur des hétérosubstrats, la température influe sur l'énergie de bande interdite de deux manières. En premier lieu, elle modifie directement la valeur du gap. Cette variation est assez fidèlement décrite par le modèle semi-empirique de Varshni [42] :

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

avec $E_g(0K)$ et $E_g(T)$ les énergies de bande interdite à 0K et à la température T, respectivement, et α et β des constantes. La température influe ensuite au niveau du substrat. En effet, lors des mesures optiques à 10 K, la différence de CET entre le substrat et la couche épitaxiée va entraîner l'apparition d'une contrainte dans celle-ci. Comme nous l'avons vu dans la section précédente, celle-ci engendre un décalage d'énergie des excitons libres. L'énergie mesurée à 10 K va donc dépendre du substrat sur lequel a été réalisée la croissance. Des mesures optiques à l'ambiante ont ainsi permis de définir un potentiel de déformation de -8 eV à 300 K [43].

La Figure 1.16 représente la variation d'énergie de l'exciton libre A entre 10 et 300 K. On observe bien un effet de contrainte dû au substrat, avec une variation entre 0 et 300 K allant de 60 meV pour le Si (111) jusqu'à 72 meV pour le saphir. Il ne faut donc considérer que les mesures réalisées sur un seul type de substrat pour affiner la valeur calculée. La Figure 1.17 montre ainsi la variation d'énergie de l'exciton libre A en fonction de la déformation dans le plan de GaN épitaxié sur Si (111) [16]. Le nouveau potentiel de déformation calculé est alors d'environ -7 eV.

1.2 Hétéroépitaxie de nitrure de gallium sur silicium

Dans le cas de l'hétéroépitaxie de GaN, la grande majorité des dispositifs actuels est réalisée sur substrat saphir. Cependant, comme nous l'avons vu, le silicium présente des intérêts non négligeables, et est à l'origine de nombreuses études depuis une quinzaine d'années. Les inconvénients inhérents à la croissance sur ce substrat doivent tout de même

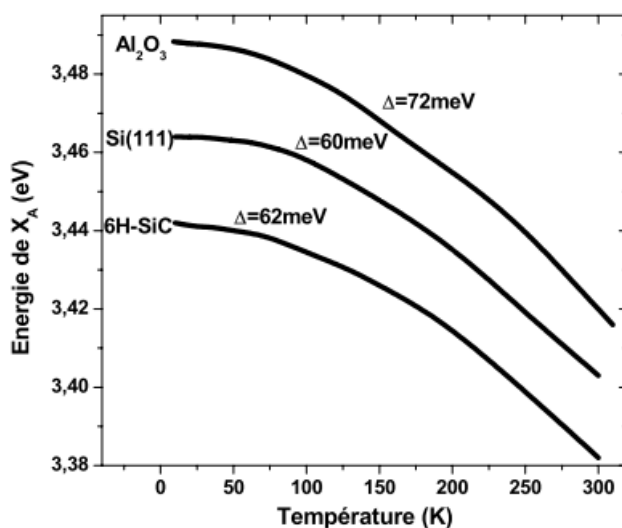


FIGURE 1.16 – Variation du gap du GaN de 10 à 300K pour différents substrats [16].

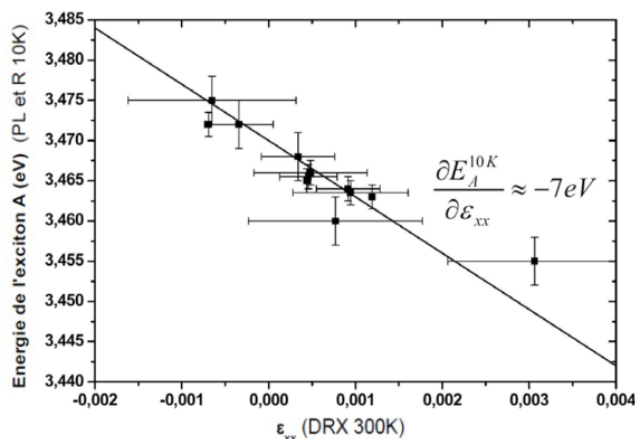


FIGURE 1.17 – Energie de l'exciton libre A en fonction de la déformation dans le plan pour du GaN épitaxié sur Si (111). L'énergie est mesurée par PL et réflectivité à 10 K, et la déformation par DRX à 300 K [16].

être contrôlés afin de ne pas fortement diminuer les performances des dispositifs réalisés. Pour des applications optoélectroniques, notamment, le but est de se rapprocher d'une qualité cristalline proche de celle du GaN épitaxié sur saphir, présentant une densité de dislocations de l'ordre de quelques 10^8 cm^{-2} .

Dans cette partie, nous allons tout d'abord présenter les applications principalement visées par la croissance de GaN sur substrat silicium. Nous verrons ensuite les problèmes spécifiques à l'hétéroépitaxie de nitrure de gallium sur ce type de substrat. Dans un troisième temps, nous détaillerons les techniques actuellement utilisées pour contrer les effets dus à la différence de paramètre de maille et de CET. Nous verrons que celles-ci, bien qu'efficaces, nécessitent d'être cumulées et entraînent une augmentation des durées et des coûts de réalisation des dispositifs. Ceci nous mènera à l'explication du principe et de la technique étudiés durant cette thèse. Enfin, nous présenterons les moyens techniques

mis en œuvre pour réaliser la croissance du matériau.

1.2.1 Applications visées par la croissance de GaN sur substrat silicium

La croissance de nitrure de gallium sur substrat silicium présente deux principaux domaines d'application : l'optoélectronique et l'électronique de puissance/haute fréquence. Bien que nous étant uniquement intéressés à la première au cours de cette thèse, l'utilisation de ce substrat dans ces deux domaines va être présentée ci-après.

1.2.1.1 Optoélectronique

Le nitrure de gallium est aujourd'hui largement utilisé pour la réalisation de LEDs. Dans cette optique, le substrat silicium présente plusieurs avantages : il est disponible en de larges diamètres, pour un faible coût, présente de meilleures conductivités électrique et thermique que le saphir, et son utilisation facilite également la réalisation des étapes post-croissance, le silicium étant connu et largement utilisé dans l'industrie micro-électronique.

La première LED à base de GaN sur silicium a été présentée en 1998 [44]. Sa structure était la suivante : n-Al_xGaN / couche active GaN (dopée Si ou non dopée) / p-Al_xGaN / p-GaN avec $0,05 < x < 0,09$. Elle était caractérisée par une tension de seuil élevée ainsi que des performances limitées du fait de la présence de fissures et défauts dans la couche. La croissance de MQWs InGaN/GaN pour la réalisation d'une LED bleue sur silicium a été rapportée pour la première fois en 1999 [45]. Une brillance correcte a pu être démontrée par électroluminescence, nécessitant cependant une importante tension de fonctionnement (plus de 8 V à 20 mA). Des fissures étaient également visibles à la surface du matériau. L'utilisation des techniques d'amélioration décrites dans la section 1.2.3 ont permis la résolution – ou à défaut l'amélioration – d'un certain nombre de problèmes dus à la croissance sur substrat silicium. Celles-ci ont abouti à la réalisation de la première LED sans fissures démontrée en 2001 sur substrat deux pouces [46].

Malgré une amélioration des performances, les diodes GaN/Si souffrent d'une tension seuil élevée ainsi que d'une large résistance en série du fait de la présence d'une ou plusieurs couches d'AlN dans le matériau. De plus, le silicium étant opaque dans l'UV et le visible, seule une faible proportion de la lumière créée est extraite du matériau (pour une LED planaire sans technique d'amélioration de l'extraction), alors que la transparence du saphir sur cette gamme spectrale permet une meilleure extraction. Afin d'améliorer les performances optiques et électriques des dispositifs, le substrat Si ainsi que la couche d'AlN protégeant du melt-back etching (voir section 1.2.2.1) sont aujourd'hui retirés du GaN.

Des LEDs à base de GaN sur silicium sont actuellement commercialisées par Lattice

Power, Plessey et Samsung. Cependant, du fait des coûts des procédés d'épitaxie ainsi que de la baisse du prix des substrats saphirs, le silicium n'a à ce jour pas réussi à s'imposer dans le secteur optoélectronique. Cette thèse s'inscrit donc dans ce contexte. La solution proposée et étudiée au cours de ces trois ans sera exposée dans la section 1.3 de ce chapitre.

1.2.1.2 Transistors

Le GaN est également largement étudié afin de remplacer le silicium dans le domaine de l'électronique de puissance/haute fréquence. En effet, ce matériau combine un champ de claquage important ($> 5.10^6$ V/cm⁻¹) avec une bonne conductivité thermique et la possibilité d'atteindre des mobilités et des densités électroniques élevées (respectivement supérieures à 2000 cm².V⁻¹.s⁻¹ et 1.10¹³ cm⁻²). En plus des avantages précédemment évoqués, l'utilisation de silicium pour l'hétéroépitaxie de GaN permet également de limiter les courants de fuite dans le substrat du fait de la résistance électrique élevée de la couche tampon d'AlN.

Suite à l'obtention de couches de GaN/Si de bonne qualité cristalline, la croissance des premiers transistors à haute mobilité d'électrons (HEMTs, de l'anglais *high electron mobility transistor*) sur silicium a été démontrée au début des années 2000 [47, 48]. Ici encore, les principaux problèmes proviennent des défauts et fissures dans le matériau induisant des fuites et limitant les performances de dispositifs. Des techniques de gestion de la contrainte et de réduction de la densité de défauts (décrites dans la section 1.2.3) sont donc également nécessaires dans ce domaine.

Des dispositifs pour l'électronique de puissance sont actuellement commercialisés – entre autres – par Infineon, Epigan ou encore Macom. A Grenoble, la spin-off Exagan s'est également lancée dans le domaine en 2014 en se basant sur le savoir-faire du CEA LETI et de SOITEC. Bien qu'une application pour l'électronique de puissance n'ait pas été étudiée au cours de cette thèse, notre procédé reste intéressant pour la réalisation de transistors (en adaptant le design des croissances).

1.2.2 Spécificités de l'hétéroépitaxie sur silicium

1.2.2.1 Melt-back etching

L'un des problèmes posé par l'utilisation de substrat silicium pour la croissance de GaN est la puissante réaction chimique entre le Ga et le Si survenant à haute température [49], appelée melt-back etching. L'eutectique ainsi formé entraîne une détérioration du substrat et de la couche épitaxiée, conduisant à une rugosification de la surface ainsi qu'à l'apparition de cavités dans le silicium (voir Figure 1.18). Il est donc nécessaire de protéger la surface du substrat afin de ne pas dégrader la qualité cristalline de la couche épitaxiée.

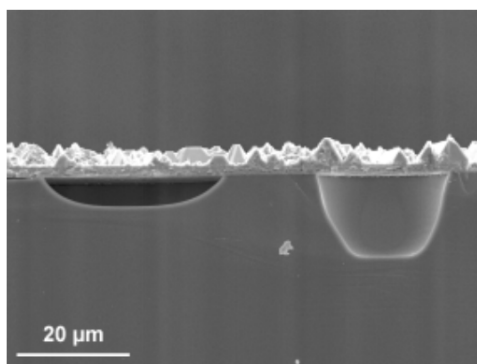


FIGURE 1.18 – Image MEB en coupe d’une couche de GaN sur Si (111) montrant une surface rugueuse et la présence de trous dans le substrat dus au melt-back etching [50].

Pour cela, de nombreux matériaux ont été étudiés [51–57]. Du fait de sa bonne mouillabilité sur le silicium et de ses caractéristiques proches de celles du GaN, l’AlN a été choisi comme couche tampon. Sa température de dépôt (environ 1080°C par EPVOM) est un paramètre important : trop haute, elle entraîne une diffusion du silicium dans la couche, alors que la qualité cristalline du matériau est mauvaise pour une température trop faible. Son épaisseur doit également être suffisante pour prévenir la diffusion du Si dans la couche GaN [58], sans être trop importante pour éviter l’augmentation de la contrainte en tension de la couche, pouvant mener à la fissuration de l’AlN [59]. Ces fissures entraînent la diffusion du silicium, favorisant le melt-back etching. Bien qu’étant encore sujette à discussions, l’épaisseur de cette couche est généralement de l’ordre d’une centaine de nanomètres d’épaisseur.

1.2.2.2 Orientation cristalline du silicium

Alors que le GaN possède une structure wurtzite, le silicium cristallise suivant une structure cubique face centrée. Un choix d’orientation est donc nécessaire afin d’obtenir la meilleure relation épitaxiale possible entre la couche et le substrat. Le nitrure de gallium présente une croissance préférentielle selon l’axe c . Le plan (0001) possédant une symétrie d’ordre 6, il est alors préférable de choisir l’orientation du substrat présentant la symétrie la plus proche possible de ce plan. Ceci explique l’utilisation majoritaire de Si (111), possédant une symétrie d’ordre 3 (Figure 1.19). La relation épitaxiale du nitrure de gallium avec le Si (111) est donnée dans la Figure 1.20.

L’orientation (100) du silicium a également été étudiée. Celle-ci, de symétrie de surface 4 (Figure 1.19), présente l’intérêt d’être largement connue et utilisée dans le domaine de la microélectronique. Son utilisation faciliterait donc l’intégration ultérieure des dispositifs réalisés. Cependant, lors de la croissance de GaN sur ce substrat, la présence de deux orientations cristallines présentant une rotation de 30° l’une par rapport à l’autre a été mise en évidence [60]. L’utilisation d’un substrat désorienté a permis de favoriser la croissance de l’une d’entre elles [61], mais des densités de dislocations légèrement plus

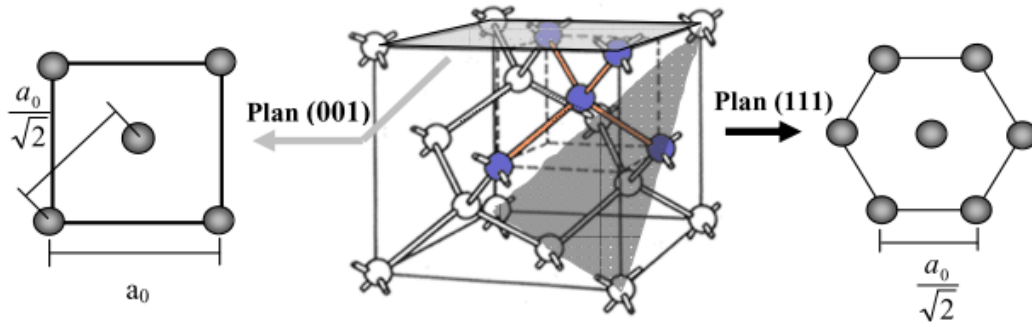


FIGURE 1.19 – Structure cristalline du silicium et de ses orientations (100) et (111) [12].

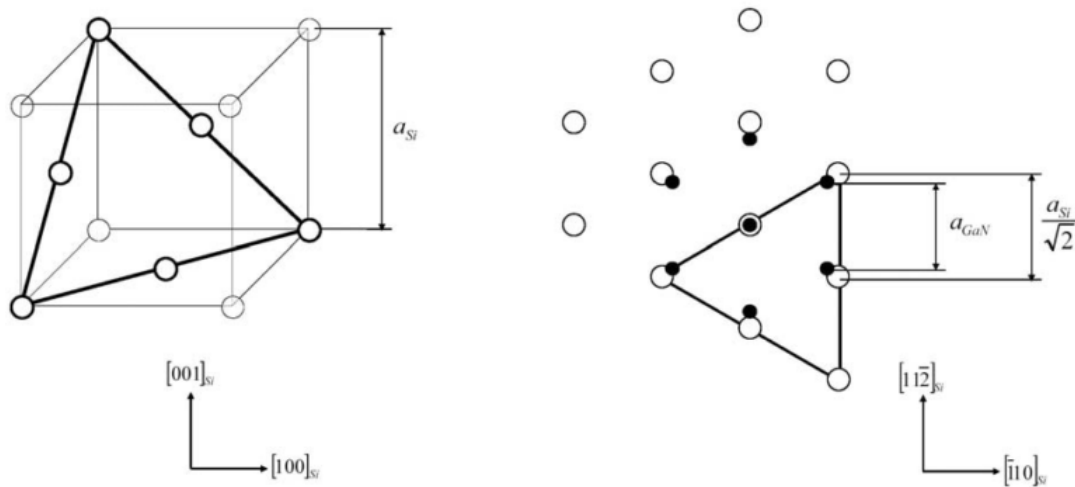


FIGURE 1.20 – Relation épitaxiale du GaN avec le Si (111) [16].

élevées sur (100) que sur (111) ont été mesurées [62]. Des traitements thermiques du substrat ainsi que l'utilisation de superréseaux AlN/GaN permettent également d'obtenir une seule orientation de GaN hexagonal orienté selon l'axe $\langle 0001 \rangle$ [63]. L'épitaxie de GaN hexagonal mono-orienté sur Si (100) a aussi été démontrée en utilisant une structure silicon on insulator (SOI) avec du Si (111) reporté sur silicium cubique [64].

Plus récemment, la croissance de GaN hexagonal orienté selon l'axe $\langle 0001 \rangle$ a été démontrée sur Si (110) malgré la symétrie d'ordre 2 de cette orientation du substrat [65, 66]. L'épitaxie est rendue possible du fait du quasi-accord de paramètre de maille ($-0,7\%$) suivant la direction $\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\text{AlN}} \parallel \langle 001 \rangle_{\text{Si}}$. Celui-ci permet l'obtention de couches de qualité cristalline comparable à celle obtenue sur Si (111) en terme de densité de dislocations et de mobilité de porteurs [67]. Cependant, le Si (111) reste à ce jour le principal substrat d'étude pour l'hétéroépitaxie de GaN sur silicium.

1.2.2.3 Courbure des substrats de large diamètre

Lors de l'hétéroépitaxie, une courbure du substrat est observée du fait de la présence de contraintes dans chaque couche de la structure. Dans le cas du silicium, celle-ci est concave. Pouvant être négligée pour de petits diamètres, elle se révèle gênante lors de la

croissance sur de plus grands substrats. En effet, comme le montre la Figure 1.21, pour un même rayon de courbure, la convexité augmente en suivant le carré du diamètre du substrat, pouvant empêcher le traitement ultérieur de la plaque.

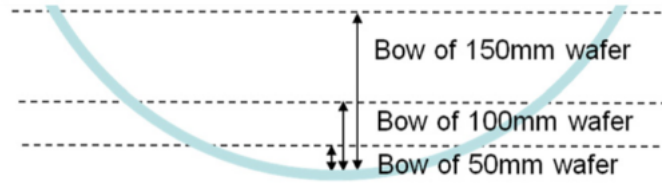


FIGURE 1.21 – Représentation schématique de l'augmentation de la courbure du substrat en fonction de son diamètre, pour un rayon de courbure constant [68].

1.2.3 Améliorations techniques existantes

D'importants progrès ont été fait concernant la gestion de la contrainte et la réduction de la densité de dislocations. Ceux-ci ont permis une commercialisation de dispositifs réalisés sur silicium (Toshiba ou Lattice Power, par exemple). Nous allons ici détailler les techniques utilisées.

1.2.3.1 Blocage et réduction de la densité de dislocations

Le GaN 2D hétéroépitaxié sur silicium présente une densité de dislocations supérieure à 10^{10} cm^{-2} . Alors que les dispositifs à base d'arséniures nécessitent des densités de dislocations maximales de l'ordre de 10^5 cm^{-2} pour être fonctionnels, les performances des semi-conducteurs nitrures sont moins impactées par ces défauts : les LEDs nécessitent une densité inférieure à $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ [69, 70], alors que les transistors à haute mobilité d'électrons (HEMTs, de l'anglais *high electron mobility transistor*) nécessitent une densité inférieure à 10^{10} cm^{-2} [71]. L'efficacité observée pour des dispositifs optoélectroniques provient de phénomènes encore non totalement expliqués de localisation des porteurs. En effet, dans les puits quantiques, ces derniers se trouvent dans des puits de potentiels les empêchant d'atteindre les centres de recombinaison non radiative [72]. La réduction de la densité de dislocations reste néanmoins primordiale afin d'assurer des performances optimales aux dispositifs, notamment pour les diodes lasers. Plusieurs techniques visant à bloquer ces défauts et à éviter leur propagation à la surface du matériau ont été mises au point.

a) Traitement SiN Une des méthodes les plus simples pour la réduction de la densité de dislocations au sein du GaN est l'utilisation d'un masque auto-organisé de SiN déposé in-situ sur une couche 2D de GaN [73]. La croissance du matériau se déroule ainsi dans les nano ou micro-ouvertures du masque auto-organisé. Elle suit alors un mode de croissance tridimensionnel [74], également appelé Volmer-Weber. La sélectivité de croissance

du GaN entraînant une morphologie en îlots pyramidaux, ceux-ci vont ensuite coalescer pour former une couche 2D.

Certaines dislocations sont ainsi bloquées sous le masque, entraînant une première réduction de leur densité. Les dislocations traversantes restantes peuvent alors adopter plusieurs comportements, représentés sur la Figure 1.22 :

- A : propagation verticale ; cela arrive généralement quand la dislocation rencontre une facette (0001) d'un îlot.
- B : courbure de la dislocation au niveau d'une facette inclinée $\{1\bar{1}01\}$; elle se propage ensuite dans le plan de croissance au cours de l'élargissement des pyramides, à moins d'être bloquée par un défaut ou au niveau d'un joint de grain ou de se courber à nouveau lors du passage d'une croissance 3D à 2D.
- C : courbure de la dislocation au niveau d'une facette inclinée $\{1\bar{1}01\}$; elle se propage ensuite dans le plan de croissance au cours de l'élargissement des pyramides, puis forme une demi-boucle de dislocation en rencontrant une autre.

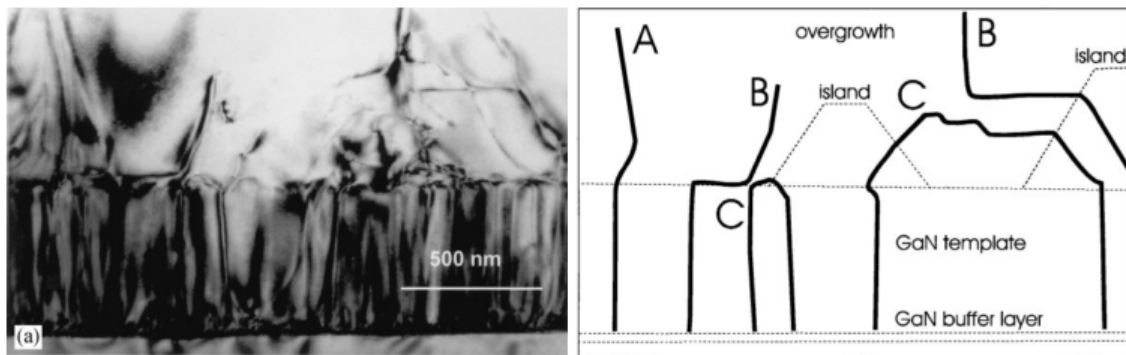


FIGURE 1.22 – Observation au microscope électronique en transmission (TEM, à gauche) et représentation schématique (droite) du comportement des dislocations lors de l'utilisation d'un masque auto-organisé SiN [75].

On observe alors une importante réduction de la densité de dislocations dans le matériau coalescé, avec une diminution de plus de deux ordres de grandeurs reportée sur substrat saphir (généralement quelques 10^8 cm^{-2} , avec une valeur minimale observée de $7 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ [76]).

b) Croissance latérale et sélective

Epitaxial Lateral OverGrowth Une autre méthode largement utilisée pour réduire la densité de dislocations est la croissance épitaxiale latérale, notée ELOG (de l'anglais *epitaxial lateral overgrowth*, ou également appelée LEO, *lateral epitaxial overgrowth*). Mise au point pour la croissance de GaAs [77], elle a été adaptée à la croissance de GaN pour améliorer la qualité cristalline du matériau [78]. C'est notamment grâce à

cette technique que la première LED bleue d'une durée de vie supérieure à 10 000 heures a pu être réalisée [79].

Comme présenté dans la Figure 1.23, on procède tout d'abord à la croissance d'une fine couche de GaN sur le substrat. Celle-ci est ensuite recouverte par un masque comportant des ouvertures en forme de bandes (obtenues par lithographie) de l'ordre de quelques micromètres. Comme pour le traitement de surface SiN, une partie des dislocations est alors bloquée sous le masque. La croissance est ensuite poursuivie localement à travers les ouvertures du masque, le matériau crû présentant une grande densité de dislocations traversantes au-dessus de l'ouverture du masque. L'épitaxie est poursuivie jusqu'à coalescence de deux bandes voisines au-dessus du masque. Le matériau crû latéralement ne présente alors pas de dislocations à sa surface, mis à part dans la zone de coalescence du fait de la désorientation pouvant exister entre deux bandes. Cette technique a ainsi permis d'épitaxier des zones présentant une densité de dislocations au-dessus du masque de moins de 10^7 cm^{-2} pour du saphir [80,81] et de $5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ pour du Si (111) [82]. Des techniques dérivées de l'ELOG, telles que la pendeo-épitaxie, ont également été mises au point pour des performances similaires [83].

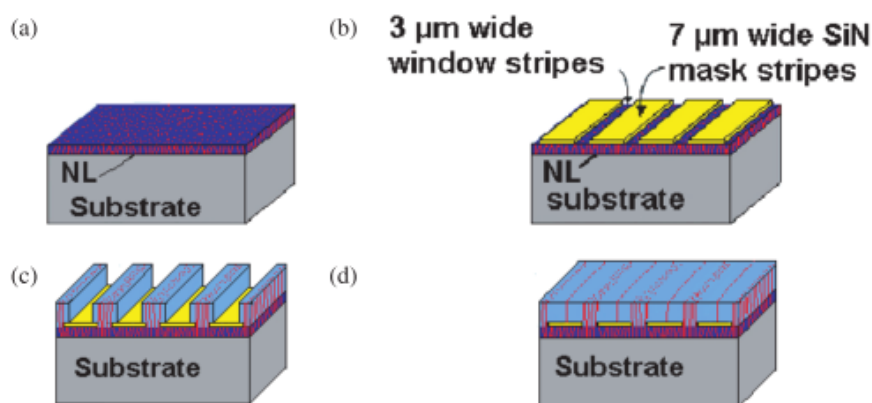


FIGURE 1.23 – Représentation schématique des différentes étapes de l'ELOG : (a) croissance de GaN sur le substrat, (b) dépôt du masque, (c) croissance localisée à travers les ouvertures et (d) coalescence du matériau [84].

Selective area growth Il a été démontré qu'un contrôle des conditions de croissance, et notamment de la température [85], de la pression [86] et du rapport V/III [87] permet de modifier et contrôler les morphologies de croissance. On parle alors de croissance sélective, notée SAG (*selective area growth*). Les premières références au SAG ont été faites sur saphir [78].

L'utilisation de ce contrôle de la morphologie a permis d'améliorer l'ELOG grâce à un procédé en deux étapes. Comme présenté sur la Figure 1.24, un contrôle des conditions de croissance peut permettre de favoriser la croissance verticale et d'obtenir des structures présentant des flancs inclinés. Au-niveau de ceux-ci, les dislocations viennent se courber

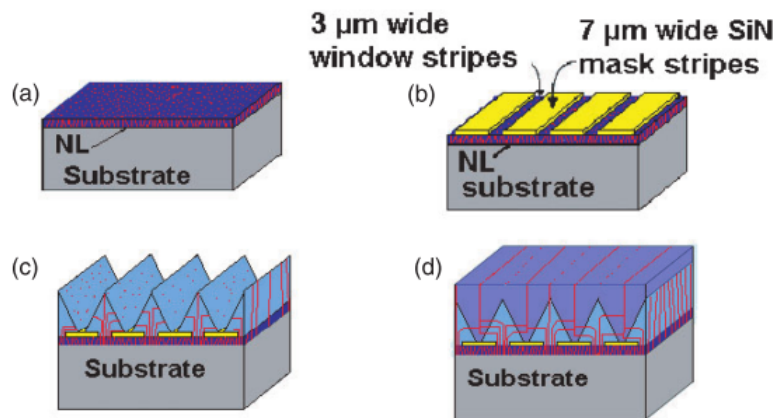


FIGURE 1.24 – Représentation schématique des différentes étapes de l'ELOG en deux étapes : (a) croissance de GaN sur le substrat, (b) dépôt du masque, (c) croissance sélective pour favoriser une croissance verticale avec des plans inclinés et (d) modification des conditions de croissance pour obtenir un élargissement et la coalescence du matériau [84].

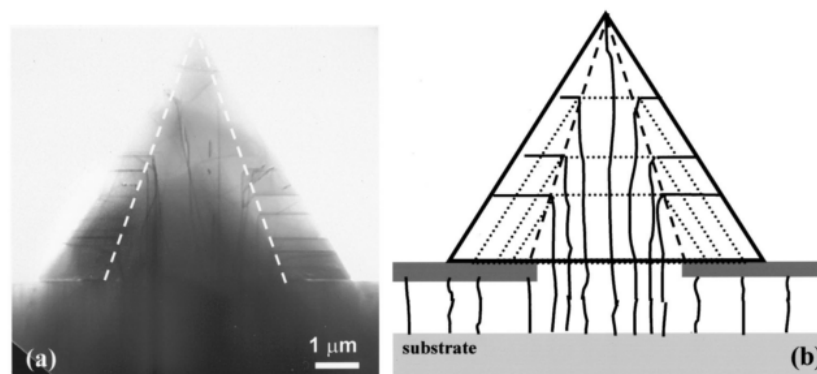


FIGURE 1.25 – Courbure des dislocations au niveau des facettes semi-polaires du GaN lors de l'ELOG. (a) Image MEB en cross section montrant la courbure au niveau des flancs de croissance. (b) Schématisation du comportement de ces dislocations. [88]

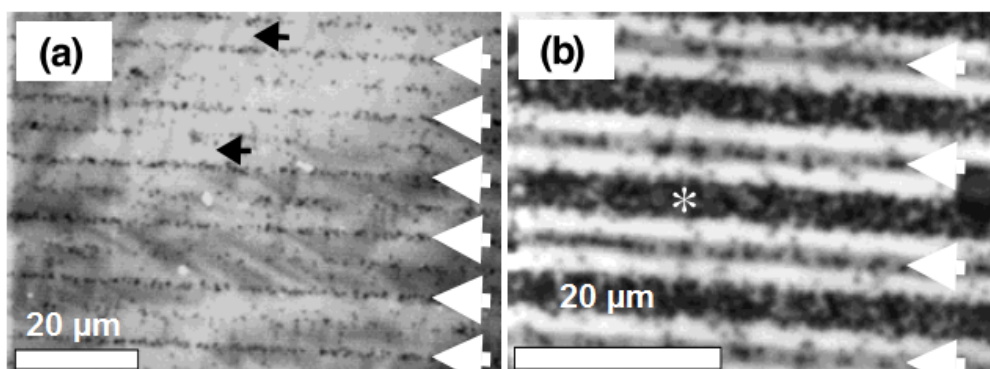


FIGURE 1.26 – Cartographie de cathodoluminescence (CL) de couches obtenues par (a) ELOG en deux étapes avec SAG et (b) ELOG standard [81]. Les points noirs correspondent à des dislocations traversantes et les flèches blanches pointent les domaines de coalescence. Sur (b), les zones présentant une haute densité de défauts se trouvent au-dessus de l'ouverture du masque.

dans le plan de croissance (0001) comme on peut le voir dans la Figure 1.25 (et comme précédemment évoqué). La présence quasi-systématique de dislocations courbées montre que la propagation verticale n'est pas la configuration énergétique la plus favorable. Cette amélioration a permis de réduire la densité de dislocations traversantes au-dessus de l'ouverture du masque (cf. Figure 1.26). Sur silicium, Feltin *et al.* ont ainsi obtenu des densités de $5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ dans les zones de croissance latérale [89]. Ces valeurs remontent à $1,5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ pour une région de $7 \mu\text{m}$ de large incluant les zones de coalescence. Cependant, il faut noter que des fissures dans la couche de GaN ne sont pas évitées par l'ELOG.

Les techniques et réalisations évoquées jusqu'à présent se sont essentiellement intéressées à la croissance de couches 2D. Cependant, le SAG peut également permettre de croître uniquement dans les zones non masquées en évitant toute coalescence. Les conditions de croissances sont ainsi scrupuleusement contrôlées afin de modifier les vitesses de croissance des différentes facettes et ainsi favoriser une direction épitaxiale. On peut ainsi réaliser des micro-structures par approche *bottom up* telles que des pyramides ou des fils (voir Figure 1.27 ci-dessous).

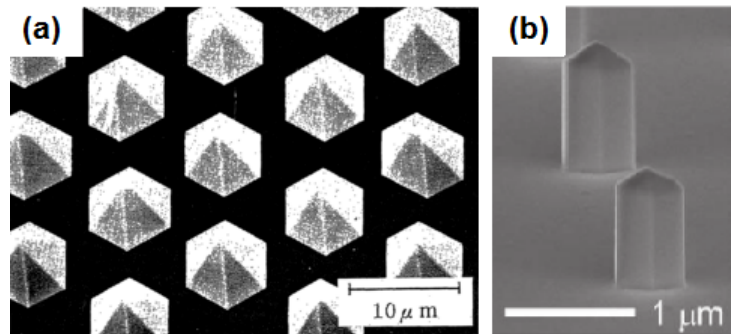


FIGURE 1.27 – Exemples de structures obtenues par SAG : (a) pyramides [85] et (b) fils [90].

Nano-SAG Grâce aux progrès des techniques de lithographie, la croissance sélective peut également être réalisée dans des ouvertures de l'ordre de la centaine de nanomètre : il s'agit du nano-SAG. Dans le cas de l'hétéroépitaxie conventionnelle, seule une relaxation verticale de la contrainte est permise (voir Figure 1.28(a)). La contrainte augmente donc linéairement en fonction de l'épaisseur de la couche, jusqu'à apparition d'une dislocation. Du fait de leur taille réduite, les nanostructures possèdent des propriétés mécaniques uniques. Au contraire de la croissance planaire, le nano-SAG permet en effet une déformation tridimensionnelle du matériau (Figure 1.28(b)). L'énergie de contrainte emmagasinée est donc réduite, mettant en évidence une forte dépendance de l'épaisseur critique envers la dimension latérale de la couche épitaxiée [91].

La Figure 1.29 montre le résultat de calculs de contrainte effectués pour du germanium épitaxié sur silicium en faisant varier deux paramètres : l'épaisseur du substrat et

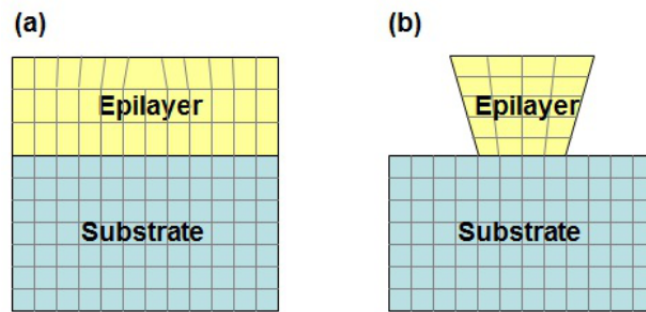


FIGURE 1.28 – Schéma des différences de relaxation des contraintes entre (a) épitaxie conventionnelle et (b) Nano-SAG [92].

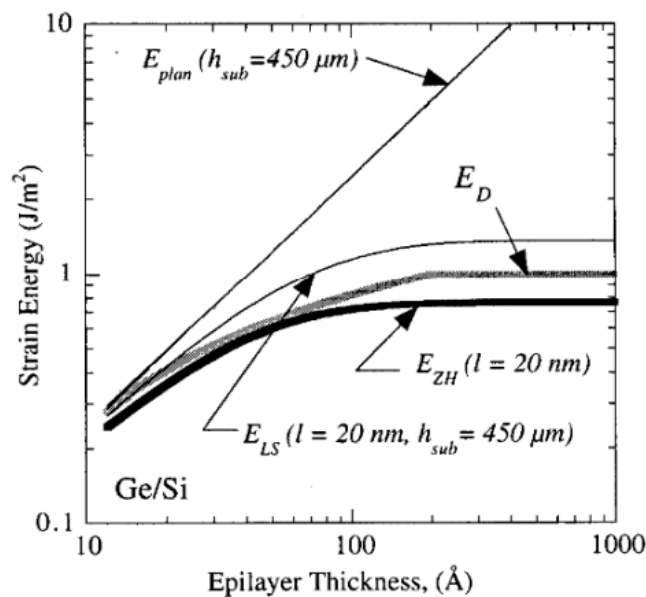


FIGURE 1.29 – Calculs d'énergie de contrainte d'une couche de germanium épitaxiée sur silicium en fonction de son épaisseur pour une épitaxie planaire et deux modèles de nano-SAG (d'après [93]).

le mode de croissance [93]. Dans le cas de l'épitaxie planaire conventionnelle, l'énergie de contrainte accumulée dans la couche E_{plan} atteint rapidement celle de formation d'une dislocation E_D , expliquant la présence de celles-ci dès la croissance des premières monocouches. Lors du nano-SAG, l'énergie E_{plan} calculée augmente jusqu'à atteindre une valeur finie. Pour un substrat épais et non compliant (modèle LS), celle-ci n'est inférieure à l'énergie de formation d'une dislocation que jusqu'à quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. Grâce à l'utilisation d'un substrat compliant (plus fin, modèle ZH), il a été démontré que l'énergie de contrainte peut ne jamais atteindre celle de formation d'une dislocation. L'effet combiné du nano-SAG et de la compliance du substrat est donc mis en évidence.

Une épaisseur critique infinie est donc théoriquement possible. Les calculs ont démontré l'absence de formation de dislocations pour une différence de paramètre de maille n'excédant pas 4,2% (valeur pour le Ge sur Si). Dans le cas du GaN sur silicium, cette

différence est trop importante pour totalement empêcher leur formation. Cependant, leur densité est fortement réduite, et la faible taille des nanostructures facilite la courbure des dislocations au niveau des surfaces latérales, limitant leur propagation et diminuant donc davantage leur densité. Des densités de dislocations inférieures à 10^8 cm^{-2} ont ainsi été démontrées en recourant uniquement au nano-SAG de GaN sur substrat Si [94] (la taille des grains d'AlN n'est cependant pas précisée).

1.2.3.2 Gestion de la contrainte

L'épaisseur critique pour la formation de fissures dans du GaN épitaxié sur substrat silicium a été évaluée à environ 250 nm [95]. Cette valeur est trop faible pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques et de puissance nécessitant des épaisseurs supérieures à un micromètre. Afin d'éviter la formation de ces fissures et réduire la courbure des structures épitaxiées, différentes techniques pouvant être associées ont été élaborées.

a) Compensation de la contrainte : intercalaires et super réseaux d'Al(Ga)N

D'abord utilisées dans le but de réduire la densité de dislocations dans le matériau [96], l'utilisation d'intercalaires d'AlN a rapidement démontré son intérêt dans la gestion de la contrainte dans le matériau épitaxié sur Si [97, 98]. Cette technique a été à l'origine d'un brevet développé au CRHEA et aujourd'hui détenu par Soitec [99].

Afin de compenser la contrainte, une (ou plusieurs) fine(s) couche(s) d'AlN (environ une vingtaine de nanomètres d'épaisseur) est (sont) déposée(s) sur du GaN, comme le montre la Figure 1.30. En EPVOM, le dépôt est réalisé à basse température (environ 550°C). Il présente alors l'avantage de relaxer rapidement la contrainte : n'étant pas dans un état d'équilibre thermodynamique, sa croissance se fera préférentiellement de manière tridimensionnelle, permettant une relaxation rapide. Cette méthode peut être répétée, permettant ainsi d'épitaxier du GaN épais sur silicium. L'obtention de couches allant jusqu'à $14,6 \mu\text{m}$ d'épaisseur a ainsi été reportée [100, 101]. Néanmoins, ces structures, mêmes parfaitement équilibrées, mènent inévitablement à la courbure du substrat sur 200 mm. Du silicium 8" plus épais, résistant mieux à la déformation, est alors utilisé pour l'éviter. Cependant, son épaisseur trop importante pose problème pour le traitement ultérieur des échantillons sur des équipements de microélectronique standard. Des superréseaux AlN/GaN ont également été utilisés, permettant d'épitaxier $2,5 \mu\text{m}$ de GaN ne présentant pas de fissures [102].

De même que pour le traitement SiN, l'utilisation d'intercalaires peut servir de «filtre» de dislocations. Au niveau de l'interface, du fait des différences de contraintes dans les couches, celles-ci peuvent se courber pour relaxer la contrainte. La couche supérieure présentera alors moins de défauts. Une densité de dislocations de 3.10^8 cm^{-2} a ainsi été rapportée sur substrat Si (111) en combinant un traitement SiN et l'utilisation d'intercalaires d'AlGaIn [103]. Cependant, la mauvaise qualité de la couche peut entraîner la

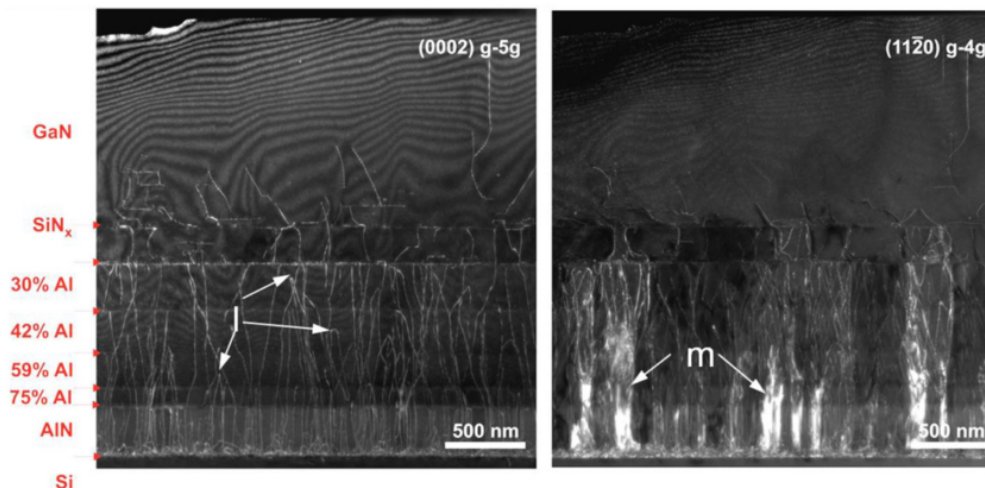


FIGURE 1.30 – Couche 2D de GaN sur Si (111) observée en section transversale au TEM en champ faible. Celle-ci comporte des intercalaires d’AlGaN présentant différentes concentrations en aluminium (diminution graduelle depuis le substrat jusqu’à la surface de la couche) visant à contrôler la contrainte dans le matériau. Le rôle de «filtre» de dislocations est également visible sur ces deux images. Celle de gauche met également en évidence les dislocations à composante vis, alors que celle de droite montre les dislocations coin. Les demi-boucles de dislocations se recombinaient pour former des boucles sont marquées «l», tandis que les grains désorientés sont marqués «m» [68].

formation de nouvelles dislocations [104].

b) Buffer d’AlGaN Afin de limiter la différence de paramètre de maille entre la couche d’AlN protégeant le substrat et le dépôt de GaN, un buffer d’AlGaN peut être utilisé. Le principe est de réduire graduellement la concentration d’aluminium dans la couche afin de limiter la contrainte lors de l’épitaxie du GaN. L’épaisseur du buffer dépendra alors de celle du GaN épitaxié (et donc de sa contrainte). Un brevet concernant cette technique a été déposé par l’Institut de Microélectronique et Composants (IMEC) en 2009.

La variation de la composition peut être progressive ou bien par paliers, les deux techniques ayant mené à de bons résultats avec des épaisseurs allant jusqu’à 2 μm [68, 103]. Ce dernier mode de croissance permet cependant de diminuer la densité de dislocations en en courbant certaines. La présence de cette couche permet également de compenser la courbure du substrat due à la tension dans la couche de GaN. De plus, ce buffer induit une isolation électrique de la structure se révélant intéressante pour la croissance de transistors.

c) Substrat patterné Une autre méthode pour l’épitaxie sur silicium est l’utilisation de substrat patterné. Ici, la surface du substrat est structurée à l’aide d’un masque ou par gravure. Comme présenté sur la Figure 1.31, on cherche ainsi à relaxer la contrainte de la structure en favorisant la fissuration dans les zones masquées/gravées plutôt que dans les

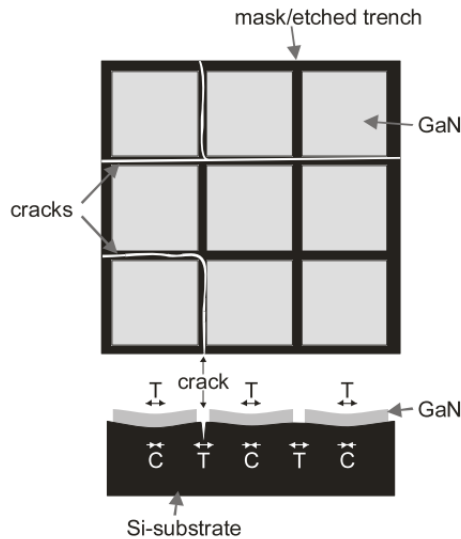


FIGURE 1.31 – Schéma du principe de l'utilisation de substrat patterné [50]. «C» représente une contrainte de compression et «T» une contrainte de tension.

zones épitaxiées. Une relaxation est également observée sur les bords du matériau lorsque celui-ci croît latéralement au-dessus du masque/de la zone gravée.

Du GaN de $1,5\ \mu\text{m}$ d'épaisseur ne présentant pas de fissure a ainsi pu être épitaxié dans des zones de $200 \times 200\ \mu\text{m}^2$ [105]. Grâce à l'utilisation d'intercalaires $\text{Al}(\text{Ga})\text{N}$, des structures libres de fissures de $200 \times 200\ \mu\text{m}^2$ (épaisseur totale $3,6\ \mu\text{m}$ [106]) et $300 \times 300\ \mu\text{m}^2$ ($2\ \mu\text{m}$ d'épaisseur [107, 108]) ont pu être réalisées.

d) Substrat compliant La croissance sur substrat compliant est étudiée depuis une dizaine d'années. Il s'agit de structures pouvant absorber une partie de la contrainte par transfert depuis la couche épitaxiée vers le substrat. Pour cela, du silicium sur isolant réalisé par deux techniques est utilisé : soit par report d'une couche de silicium sur une couche d'isolant (SOI), soit par implantation ionique (*separation by implantation of oxygen*, SIMOX). La présence de la couche d'oxyde sous la fine couche de silicium permettrait ainsi de relaxer la contrainte par fluage à haute température (plus de 1000°C). Celle-ci est alors réduite par glissement du cristal sur la matrice amorphe. Des démonstrations de ce concept ont été faites sur SOI [109, 110] et sur SIMOX [111]. Cependant, bien que permettant d'accommoder la contrainte lors de la croissance, elle ne modifie pas celle provenant de la différence de CET entre le GaN et le substrat.

1.3 Objet de la thèse : croissance sélective de GaN sur silicium

Nous venons de voir les différentes techniques permettant de réduire la densité de dislocations dans le matériau et de relaxer la contrainte. Celles-ci sont ou ont été utilisées

dans l'industrie pour la réalisation de LEDs GaN sur silicium, par exemple chez Lattice Power [112] ou Toshiba [113]. Cependant, leur utilisation représente une augmentation du nombre d'étape de croissance. Ces procédés, en plus d'être complexes, allongent donc la durée de croissance (de plusieurs heures dans certains cas) et augmentent le prix de production des dispositifs. La réalisation de ceux-ci est également compliquée par l'utilisation de substrat Si (111) épais. L'intérêt économique du silicium étant mis à mal par l'utilisation de ces techniques, la mise en œuvre d'une alternative simple et rapide se révèle donc intéressante.

1.3.1 Solutions proposées par la thèse

Cette thèse s'inscrit donc dans un contexte visant à épitaxier un matériau de bonne qualité cristalline avec des durées de croissances réduites. Pour cela, le SAG du matériau a été jugé comme étant le meilleur candidat tant au niveau de la réduction de la densité de dislocations que de la relaxation de la contrainte (avec le nano-SAG). Malgré l'utilisation de cette technique, nous avons vu que la coalescence génère de nouvelles dislocations. La croissance d'une couche complète bidimensionnelle s'accompagne également d'une plus forte contrainte engendrant des effets de courbures du substrat. Pour éviter ces problèmes, nous avons donc choisi de faire croître sélectivement le GaN sur silicium sans coalescence.

Comme montré sur la Figure 1.32(a), le substrat est protégé par une couche d'AlN. Un masque diélectrique est déposé sur cette couche et des étapes de lithographie et de gravure sont réalisées afin d'obtenir des ouvertures circulaires dans le masque (Figure 1.32(b)). La croissance se déroule ensuite en deux étapes. Au cours de la première (Figure 1.32(c)), du GaN de forme pyramidale est crû dans le trou. Comme le montre la Figure 1.32(d), cette morphologie permet de courber les dislocations au niveau des flancs semi-polaires. Les conditions de croissance sont alors modifiées afin de favoriser une croissance latérale du matériau (Figure 1.32(e)). On cherche cette fois à redresser les flancs des pyramides pour obtenir des pseudo-substrats de GaN présentant une surface plane et des flancs verticaux. Les dislocations courbées au cours de la première étape se propagent ici horizontalement dans le plan de croissance, sans atteindre la surface. Les prismes hexagonaux obtenus présentent alors une qualité cristalline améliorée à leur surface (Figure 1.32(f)). Les plateformes ainsi formées pourront ensuite servir de pseudo-substrats pour des applications optoélectroniques, telles que la croissance de μ -LEDs (Figure 1.32(g)).

1.3.2 Epitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques

Il existe trois techniques de croissance pour l'épitaxie des nitrures d'éléments III :

- l'épitaxie par jets moléculaires, notée EJM (ou MBE, de l'anglais *molecular beam epitaxy*)

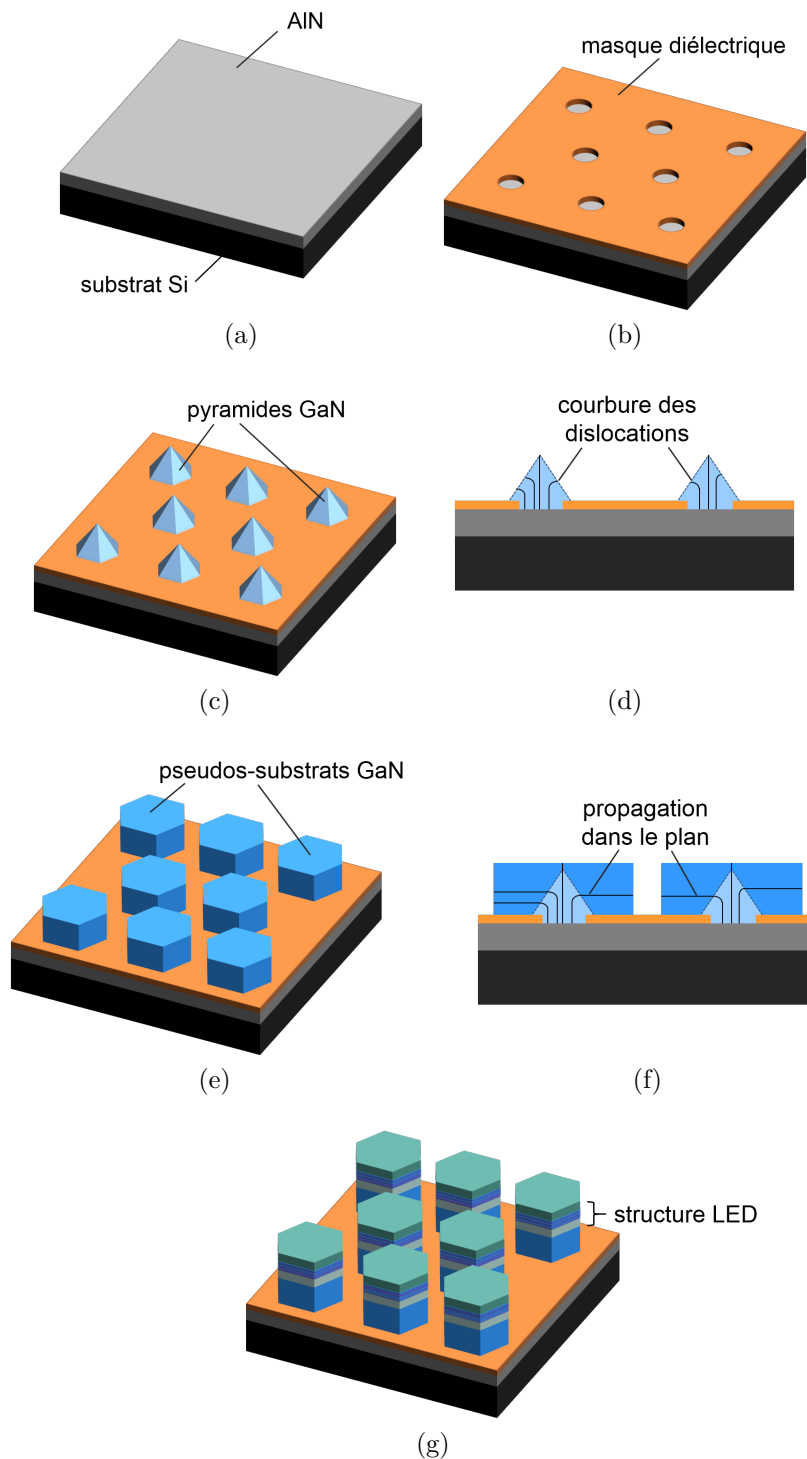


FIGURE 1.32 – Représentation schématique du principe de la thèse : (a) dépôt d'AlN sur le substrat silicium, (b) dépôt et lithographie d'un masque diélectrique présentant des ouvertures circulaires, (c) croissance de pyramides à travers les trous, (d) courbure des dislocations au niveau des flancs des pyramides (vue en cross-section), (e) élargissement des pyramides pour former des pseudo-substrats de GaN, (f) propagation des dislocations courbées dans le plan (vue en cross section). Les pseudo-substrats ainsi formés peuvent ainsi servir pour la croissance de structure LEDs à leur surface (g).

- l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques, EPVOM (ou MOVPE, *metal-organic vapour phase epitaxy*)
- l'épitaxie en phase vapeur aux halogénures, EPVH (ou HVPE, *hydride vapour phase epitaxy*).

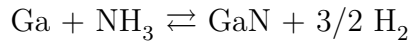
Les caractéristiques de ces différentes techniques sont résumées dans le Tableau 1.3.

Caractéristiques	EJM	EPVOM	EPVH
Température de croissance	500-900°C	700-1100°C	900-1100°C
Pression de croissance	10 ⁻⁸ mbar	50-800 mbar	500-1000 mbar
Vitesse de croissance	0,1 à 1 µm.h ⁻¹	1 à 5 µm.h ⁻¹	10 à 300 µm.h ⁻¹
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> - Maîtrise des interfaces, épaisseurs et compositions - Suivi <i>in situ</i> de la croissance 	<ul style="list-style-type: none"> - Maîtrise des interfaces, épaisseurs et compositions - Croissance rapide - Croissance possible sur plusieurs substrats et/ou substrats de grande dimension 	<ul style="list-style-type: none"> - Croissance rapide de couches épaisses
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> - Ultravide - Faible vitesse de croissance - Un seul substrat à la fois (et diamètre limité) 	<ul style="list-style-type: none"> - Moins bon suivi <i>in situ</i> qu'avec l'EJM - Grandes quantités de NH₃ nécessaire 	<ul style="list-style-type: none"> - Mauvaise maîtrise des interfaces

TABLEAU 1.3 – Caractéristiques et comparatif des techniques de croissance épitaxiale des nitrures d'éléments III.

L'EPVOM a été utilisée pour notre étude, avec un réacteur vertical Aixtron 6×2" équipé d'une *Close Coupled Showerhead*. Avec cette technique, la croissance se déroule au sein d'un réacteur à parois froides. Seul le substrat est chauffé et maintenu à la température de croissance. Les précurseurs utilisés pour la croissance de GaN sont le triméthylgallium (noté TMGa) ou plus rarement le triéthylgallium (TEGa) pour le métal et l'ammoniac gazeux (NH₃) pour l'azote. Les puits quantiques InGaN présentés à la fin de ce rapport ont été réalisés grâce à l'utilisation de triméthylindium (noté TMIIn). Ces éléments sont introduits séparément dans le réacteur afin d'éviter de possibles réactions parasites. Portés par de l'hydrogène, de l'azote ou un mélange des deux, ceux-ci ne se rencontreront qu'à la surface du substrat. Sous l'effet de la chaleur, ils vont alors se dissocier par pyrolyse, permettant ainsi la décomposition en espèces actives. Ils vont réagir et s'adsorber à la

surface du substrat et diffuser jusqu'à incorporation ou désorption. Les résidus chimiques seront évacués par le(s) gaz vecteur(s). L'équation de la réaction est la suivante :



L'ammoniac possédant un faible taux de décomposition dépendant de la température, la présence d'une grande quantité de NH_3 est nécessaire dans l'enceinte du réacteur. L'EP-VOM est donc réalisée sous forts flux de NH_3 , avec des rapports V/III élevés (généralement de l'ordre de 2000 dans le cas de la croissance 2D de GaN).

1.3.3 Masques utilisés

La croissance sélective de GaN est réalisée au travers d'un masque. Le choix du matériau diélectrique ainsi que le design du masque vont influencer sur la qualité du matériau épitaxié ainsi que sa morphologie. Nous allons présenter les différents masques utilisés pour cette étude.

1.3.3.1 Choix du matériau

Concernant le choix du diélectrique, deux matériaux sont principalement utilisés : le SiO_2 et le SiN . Alors que cette étude a commencé en utilisant un masque d'oxyde, des soupçons de contamination par l'oxygène ont entraîné un changement pour le nitrure. La majeure partie des croissances et des résultats présentés ici a donc été réalisée au travers d'un masque de SiN . Celui-ci présente une épaisseur de 30 nm. Il est déposé sur l'AlN par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD, *plasma enhanced chemical vapour deposition* en anglais). Une lithographie (UV ou à faisceau d'électrons, en fonction du diamètre des trous) puis une gravure ionique réactive à torche à plasma (ICP-RIE) sont ensuite réalisées afin d'obtenir des ouvertures circulaires dans le masque.

1.3.3.2 Design

Au cours de cette thèse, différents masques présentant différents designs ont été utilisés pour la croissance sélective du GaN. Ils ont été réalisés par photolithographie UV (pour des diamètres de trous de 400 nm et plus) et par lithographie à faisceau d'électrons (également appelée e-beam). Pour la première technique, des masques déjà existants ont été utilisés. Présentés dans les Figures 1.33(a) et 1.33(b), leurs caractéristiques sont les suivantes :

- masque A : deux zones ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) arrangées suivant un pas triangulaire, avec les caractéristiques suivantes :
 - D2P6 : diamètre des trous 2 μm , pas 6 μm
 - D2P10 : diamètre des trous 2 μm , pas 10 μm
- masque B : trous de 400 nm de diamètre arrangés suivant un pas carré de 1 μm .

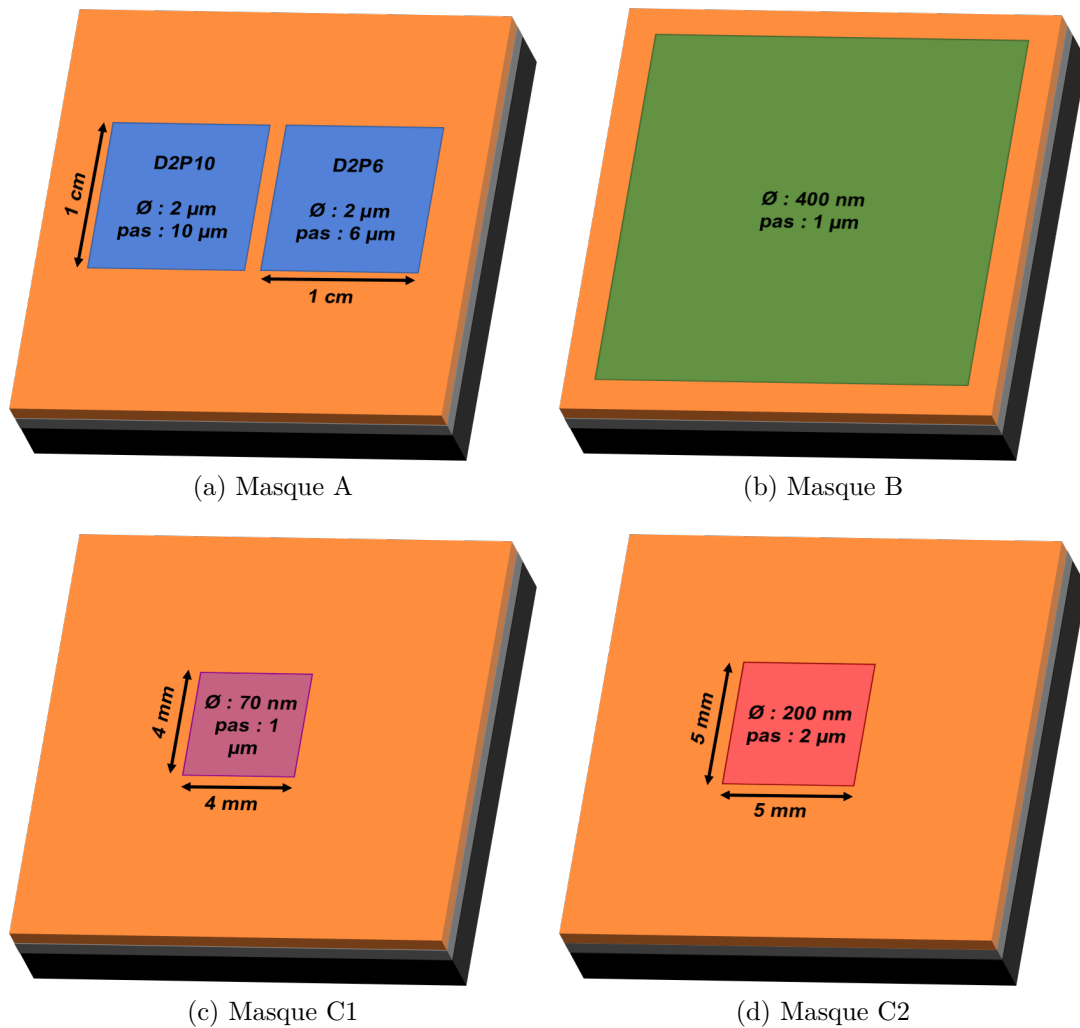


FIGURE 1.33 – Présentation du design des différents masques utilisés au cours de la thèse.

La lithographie e-beam ne nécessitant pas l'utilisation de masque dur, plusieurs designs ont été utilisés et modifiés au cours de cette thèse. Les trous, de l'ordre de la centaine de nanomètres de diamètre, ont servi à l'étude du nano-SAG. Deux designs sont retenus et seront présentés dans ce rapport :

- masque C1 : trous de 70 nm de diamètre arrangés suivant un pas triangulaire de 1 μm dans une zone de $4 \times 4 \text{ mm}^2$
- masque C2 : trous de 200 nm de diamètre arrangés suivant un pas triangulaire de 2 μm dans une zone de $5 \times 5 \text{ mm}^2$.

L'ouverture des trous est circulaire pour tous les masques.

Conclusion

Nous venons donc de voir que malgré des avantages indéniables, l'utilisation du silicium pour la croissance du nitrure de gallium pose de nombreux problèmes. A ce jour, ce

substrat peine encore à s'imposer face au saphir. Cette thèse vise donc à proposer une alternative aux techniques utilisées jusqu'ici en développant un procédé simple, rapide et efficace. Les travaux qui vont être présentés consistent en l'étude, le contrôle et la compréhension des différents paramètres de croissance visant à obtenir la morphologie désirée. Nous verrons qu'en plus de ces critères, la polarité du matériau joue un rôle majeur sur la morphologie du matériau crû sélectivement.

Références du chapitre 1

- [1] T. Lei, T. D. Moustakas, R. J. Graham, Y. He, and S. J. Berkowitz, *J. Appl. Phys.* **71**, 4933 (1992).
- [2] S. Strite, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **9**, 1924 (1991).
- [3] H. Okumura, S. Yoshida, and T. Okahisa, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2997 (1994).
- [4] R. C. Powell, N.-E. Lee, Y.-W. Kim, and J. E. Greene, *J. Appl. Phys.* **73**, 189 (1993).
- [5] C. Stampfl and C. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **59**, 5521 (1999).
- [6] M. Leszczynski, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, K. Pakula, J. M. Baranowski, C. T. Foxon, and T. S. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 73 (1996).
- [7] S. Strite, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **10**, 1237 (1992).
- [8] M. Leszczynski, in *Prop. Process. Appl. Gall. Nitride Relat. Semicond.*, Institution of Engineering and Technology, 1999.
- [9] Z. Bougrioua, M. Laügt, P. Vennéguès, I. Cestier, T. Günhe, E. Frayssinet, P. Gibart, and M. Leroux, *Phys. Status Solidi* **204**, 282 (2007).
- [10] T. D. H. Nguyen, *Réalisation et caractérisation de HEMTs AlGa_N/Ga_N sur silicium pour applications à haute tension*, PhD thesis, Université Paris Sud, 2013.
- [11] L. Liu and J. Edgar, *Mater. Sci. Eng. R Reports* **37**, 61 (2002).
- [12] S. Joblot, *Croissance d'hétérostructures à base de GaN sur substrat de silicium orienté (001) : applications aux transistors à haute mobilité d'électrons*, PhD thesis, Université de Nice-Sophia Antipolis, 2007.
- [13] K. M. Taylor and C. Lenie, *J. Electrochem. Soc.* **107**, 308 (1960).
- [14] Y. Okada and Y. Tokumaru, *J. Appl. Phys.* **56**, 314 (1984).
- [15] Caractéristiques techniques de monocristaux de saphir, Technical report, Kyocera Corporation, 1999.
- [16] E. Feltin, *Hétéro-épitaxie de Nitrure de Gallium sur substrat de silicium (111) et applications*, PhD thesis, Université de Nice - Sophia Antipolis, 2003.
- [17] T. Sugahara, H. Sato, M. Hao, Y. Naoi, S. Kurai, S. Tottori, K. Yamashita, K. Nishino, L. T. Romano, and S. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L398 (1998).
- [18] S. J. Rosner, E. C. Carr, M. J. Ludowise, G. Girolami, and H. I. Erikson, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 420 (1997).
- [19] D. Cherns, S. J. Henley, and F. a. Ponce, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2691 (2001).

-
- [20] M. Takeya, T. Mizuno, T. Sasaki, S. Ikeda, T. Fujimoto, Y. Ohfuji, K. Oikawa, Y. Yabuki, S. Uchida, and M. Ikeda, Degradation in AlGaInN lasers, in *Phys. Status Solidi C Conf.*, number 7, pp. 2292–2295, 2003.
- [21] P.-M. Coulon, *Croissance et Caractérisation de Nanofils/Microfils de GaN*, PhD thesis, Université de Nice-Sophia Antipolis, 2014.
- [22] B. Jahnen, M. Albrecht, W. Dorsch, S. Christiansen, H. P. Strunk, D. Hanser, and R. F. Davis, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **3**, 1 (1998).
- [23] N. Baron, *Optimisation de l'épitaxie sous jets moléculaires d'hétérostructures à base de GaN : application aux transistors à haute mobilité d'électrons sur substrat silicium*, PhD thesis, Université de Nice-Sophia Antipolis, 2009.
- [24] S. Srinivasan, L. Geng, R. Liu, F. A. Ponce, Y. Narukawa, and S. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **83**, 5187 (2003).
- [25] J.-M. Bethoux and P. Vennéguès, J. Appl. Phys. **97**, 123504 (2005).
- [26] A. E. Romanov and J. S. Speck, Appl. Phys. Lett. **83**, 2569 (2003).
- [27] J. E. Northrup and J. Neugebauer, Phys. Rev. B **53**, R10477 (1996).
- [28] B. Daudin, J. L. Rouviere, and M. Arlery, Appl. Phys. Lett. **69**, 2480 (1996).
- [29] M. Sumiya, M. Tanaka, K. Ohtsuka, S. Fuke, T. Ohnishi, I. Ohkubo, M. Yoshimoto, H. Koinuma, and M. Kawasaki, Appl. Phys. Lett. **75**, 674 (1999).
- [30] S. Pezzagna, P. Vennéguès, N. Grandjean, and J. Massies, J. Cryst. Growth **269**, 249 (2004).
- [31] L. T. Romano, J. E. Northrup, and M. A. O'Keefe, Appl. Phys. Lett. **69**, 2394 (1996).
- [32] X. J. Chen, G. Perillat-Merceroz, D. Sam-Giao, C. Durand, and J. Eymery, Appl. Phys. Lett. **97**, 151909 (2010).
- [33] W. Bergbauer, M. Strassburg, C. Kolper, N. Linder, C. Roder, J. Lahnemann, A. Trampert, S. Fuendling, S. Li, H. H. Wehmann, and A. Waag, J. Cryst. Growth **315**, 164 (2011).
- [34] J. E. Northrup, J. Neugebauer, and L. T. Romano, Phys. Rev. Lett. **77**, 103 (1996).
- [35] F. Liu, R. Collazo, S. Mita, Z. Sitar, S. J. Pennycook, and G. Duscher, Adv. Mater. **20**, 2162 (2008).
- [36] P. B. Perry and R. F. Rutz, Appl. Phys. Lett. **33**, 319 (1978).
- [37] B. Gil, O. Briot, and R.-L. Aulombard, Phys. Rev. B **52**, 17031 (1995).
- [38] W. Shan, R. Hauenstein, A. J. Fischer, J. Song, W. Perry, M. D. Bremser, R. F. Davis, and B. Goldenberg, Phys. Rev. B **54**, 13460 (1996).
- [39] W. G. Perry, T. Zheleva, M. D. Bremser, R. F. Davis, W. Shan, and J. J. Song, J. Electron. Mater. **26**, 224 (1997).

- [40] A. Shikanai, T. Azuhata, T. Sota, S. Chichibu, A. Kuramata, K. Horino, and S. Nakamura, *J. Appl. Phys.* **81**, 417 (1997).
- [41] H. Lahrèche, M. Leroux, M. Laugt, M. Vaille, B. Beaumont, and P. Gibart, *J. Appl. Phys.* **87**, 577 (2000).
- [42] Y. Varshni, *Physica* **34**, 149 (1967).
- [43] M. Leroux, H. Lahrèche, F. Semond, M. Laugt, E. Feltin, N. Schnell, B. Beaumont, P. Gibart, and J. Massies, *Mater. Sci. Forum* **353-3**, 795 (2001).
- [44] S. Guha and N. A. Bojarczuk, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 415 (1998).
- [45] C. a. Tran, a. Osinski, R. F. Karliceck, and I. Berishev, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1494 (1999).
- [46] B. J. Zhang, T. Egawa, H. Ishikawa, N. Nishikawa, T. Jimbo, and M. Umeno, *Phys. Status Solidi Appl. Res.* **188**, 151 (2001).
- [47] A. T. Schremer, J. A. Smart, Y. Wang, O. Ambacher, N. C. MacDonald, and J. R. Shealy, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 736 (2000).
- [48] F. Semond, Y. Cordier, N. Grandjean, F. Natali, B. Damilano, S. Vézian, and J. Massies, *Phys. Status Solidi Appl. Res.* **188**, 501 (2001).
- [49] H. Ishikawa, K. Yamamoto, T. Egawa, T. Soga, T. Jimbo, and M. Umeno, *J. Cryst. Growth* **189-190**, 178 (1998).
- [50] A. Dadgar, A. Strittmatter, J. Bläsing, M. Poschenrieder, O. Contreras, P. Veit, T. Riemann, F. Bertram, A. Reiher, A. Krtischil, A. Diez, T. Hempel, T. Finger, A. Kasic, M. Schubert, D. Bimberg, F. a. Ponce, J. Christen, and A. Krost, *Phys. Status Solidi* **1606**, 1583 (2003).
- [51] T. Takeuchi, H. Amano, K. Hiramatsu, N. Sawaki, and I. Akasaki, *J. Cryst. Growth* **115**, 634 (1991).
- [52] P. Kung, A. Saxler, X. Zhang, D. Walker, T. C. Wang, I. Ferguson, and M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2958 (1995).
- [53] Y. Lu, X. Liu, D.-C. Lu, H. Yuan, Z. Chen, T. Fan, Y. Li, P. Han, X. Wang, D. Wang, and Z. Wang, *J. Cryst. Growth* **236**, 77 (2002).
- [54] J. W. Yang, C. J. Sun, Q. Chen, M. Z. Anwar, M. Asif Khan, S. A. Nikishin, G. A. Seryogin, A. V. Osinsky, L. Chernyak, H. Temkin, C. Hu, and S. Mahajan, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3566 (1996).
- [55] A. Strittmatter, D. Bimberg, A. Krost, J. Bläsing, and P. Veit, *J. Cryst. Growth* **221**, 293 (2000).
- [56] Y. Nakada, I. Aksenov, and H. Okumura, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 827 (1998).
- [57] L. Wang, X. Liu, Y. Zan, J. Wang, D. Wang, D.-c. Lu, and Z. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 109 (1998).

- [58] Y. Lu, X. Liu, X. Wang, D.-C. Lu, D. Li, X. Han, G. Cong, and Z. Wang, *J. Cryst. Growth* **263**, 4 (2004).
- [59] J. H. Yang, S. M. Kang, D. V. Dinh, and D. H. Yoon, *Thin Solid Films* **517**, 5057 (2009).
- [60] V. Lebedev, J. Jinschek, U. Kaiser, B. Schröter, W. Richter, and J. Kräußlich, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2029 (2000).
- [61] V. Lebedev, J. Jinschek, J. Kräußlich, U. Kaiser, B. Schröter, and W. Richter, *J. Cryst. Growth* **230**, 426 (2001).
- [62] S. Joblot, E. Feltin, E. Beraudo, P. Vennéguès, M. Leroux, F. Omnès, M. Laügt, and Y. Cordier, *J. Cryst. Growth* **280**, 44 (2005).
- [63] F. Schulze, A. Dadgar, J. Biasing, and A. Krost, *J. Cryst. Growth* **272**, 496 (2004).
- [64] Y. Fujikawa, Y. Yamada-Takamura, G. Yoshikawa, T. Ono, M. Esashi, P. P. Zhang, M. G. Lagally, and T. Sakurai, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 2005 (2007).
- [65] A. Dadgar, F. Schulze, M. Wienecke, A. Gadanez, J. Blasing, P. Veit, T. Hempel, A. Diez, J. Christen, and A. Krost, *New J. Phys.* **9** (2007).
- [66] Y. Cordier, J.-C. Moreno, N. Baron, E. Frayssinet, S. Chenot, B. Damilano, and F. Semond, *IEEE Electron Device Lett.* **29**, 1187 (2008).
- [67] Y. Cordier, J.-C. Moreno, N. Baron, E. Frayssinet, J.-M. Chauveau, M. Nemoz, S. Chenot, B. Damilano, and F. Semond, *J. Cryst. Growth* **312**, 2683 (2010).
- [68] D. Zhu, D. J. Wallis, and C. J. Humphreys, *Rep. Prog. Phys.* **76**, 106501 (2013).
- [69] S. Y. Karpov and Y. N. Makarov, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4721 (2002).
- [70] J. Tsao, *IEEE Circuits Devices Mag.* **20**, 28 (2004).
- [71] F. A. Marino, N. Faralli, T. Palacios, D. K. Ferry, S. M. Goodnick, and M. Saraniti, *IEEE Trans. Electron Devices* **57**, 353 (2010).
- [72] A. Hangleiter, F. Hitzel, C. Netzels, D. Fuhrmann, U. Rossow, G. Ade, and P. Hinze, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 127402 (2005).
- [73] P. Vennéguès, B. Beaumont, S. Haffouz, M. Vaille, and P. Gibart, *J. Cryst. Growth* **187**, 167 (1998).
- [74] S. Haffouz, H. Lahrèche, P. Vennéguès, P. De Mierry, B. Beaumont, F. Omnès, and P. Gibart, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1278 (1998).
- [75] H. Lahrèche and P. Vennéguès, *J. Cryst. Growth* **205**, 245 (1999).
- [76] E. Frayssinet and B. Beaumont, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **7** (2002).
- [77] T. Nishinaga, T. Nakano, and S. Zhang, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L964 (1988).
- [78] Y. Kato, S. Kitamura, K. Hiramatsu, and N. Sawaki, *J. Cryst. Growth* **144**, 133 (1994).

- [79] S. Nakamura, M. Senoh, S.-i. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho, *J. Cryst. Growth* **190**, 820 (1998).
- [80] S.-I. Nagahama, N. Iwasa, M. Senoh, T. Matsushita, Y. Sugimoto, H. Kiyoku, T. Kozaki, M. Sano, H. Matsumura, H. Umemoto, K. Chocho, and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L647 (2000).
- [81] B. Beaumont, P. Vennéguès, and P. Gibart, *Phys. Status Solidi* **43**, 1 (2001).
- [82] E. Feltin, B. Beaumont, P. Vennegues, M. Vaille, P. Gibart, T. Riemann, J. Christen, L. Dobos, and B. Pecz, *J. Appl. Phys.* **93**, 182 (2003).
- [83] R. F. Davis, T. Gehrke, K. J. Linthicum, T. S. Zheleva, E. A. Preble, P. Rajagopal, C. A. Zorman, and M. Mehregany, *J. Cryst. Growth* **225**, 134 (2001).
- [84] P. Gibart, *Reports Prog. Phys.* **67**, 667 (2004).
- [85] S. Kitamura, K. Hiramatsu, and N. Sawaki, *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* **34** (1995).
- [86] H. Miyake, K. Nakao, and K. Hiramatsu, *Superlattices Microstruct.* **41**, 341 (2007).
- [87] T. Akasaka, Y. Kobayashi, S. Ando, N. Kobayashi, and M. Kumagai, *J. Cryst. Growth* **189/190**, 72 (1998).
- [88] P. Vennéguès, B. Beaumont, V. Bousquet, M. Vaille, and P. Gibart, *J. Appl. Phys.* **87**, 4175 (2000).
- [89] E. Feltin, B. Beaumont, P. Vennéguès, T. Riemann, J. Christen, J. P. Faurie, and P. Gibart, *Phys. Status Solidi Appl. Res.* **188**, 733 (2001).
- [90] K. A. Bertness, A. W. Sanders, D. M. Rourke, T. E. Harvey, A. Roshko, J. B. Schlager, and N. A. Sanford, *Adv. Funct. Mater.* **20**, 2911 (2010).
- [91] S. Luryi and E. Suhir, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 140 (1986).
- [92] W. H. Goh, *Selective Area Growth and Characterization of GaN Based Nanostructures By Metal Organic Vapor Phase Epitaxy*, PhD thesis, Georgia Institute of Technology, 2013.
- [93] D. Zubia and S. D. Hersee, *J. Appl. Phys.* **85**, 6492 (1999).
- [94] K. Y. Zang, Y. D. Wang, S. J. Chua, L. S. Wang, S. Tripathy, and C. V. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 2004 (2006).
- [95] S. Raghavan and J. M. Redwing, *J. Appl. Phys.* **98** (2005).
- [96] H. Amano, M. Iwaya, T. Kashima, M. Katsuragawa, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1540**, 1540 (1998).
- [97] A. Dadgar, J. Bläsing, A. Diez, A. Alam, M. Heuken, and A. Krost, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L1183 (2000).

-
- [98] F. Semond, P. Lorenzini, N. Grandjean, and J. Massies, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 335 (2001).
- [99] F. Semond, J. C. Massies, and N. P. Grandjean, Method of forming a gallium nitride layer (EP1290721 B1), 2001.
- [100] A. Krost, A. Dadgar, G. Strassburger, and R. Clos, *Phys. Status Solidi Appl. Res.* **200**, 26 (2003).
- [101] A. Dadgar, T. Hempel, J. Blasing, O. Schulz, S. Fritze, J. Christen, and A. Krost, *Phys. Status Solidi* **8**, 1503 (2011).
- [102] E. Feltin, B. Beaumont, M. Laügt, P. De Mierry, P. Vennéguès, H. Lahrèche, M. Leroux, and P. Gibart, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3230 (2001).
- [103] K. Cheng, M. Leys, S. Degroote, M. Germain, and G. Borghs, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 192111 (2008).
- [104] A. Dadgar, M. Poschenrieder, J. Blasing, O. Contreras, F. Bertram, T. Riemann, A. Reiher, M. Kunze, I. Daumiller, A. Krtschil, A. Diez, A. Kaluza, A. Modlich, M. Kamp, J. Christen, F. Ponce, E. Kohn, and A. Krost, *J. Cryst. Growth* **248**, 556 (2003).
- [105] Y. Honda, Y. Kuroiwa, M. Yamaguchi, and N. Sawaki, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 222 (2002).
- [106] A. Dadgar, A. Alam, T. Riemann, and J. Bla, *Phys. Status Solidi* **158**, 155 (2001).
- [107] C. H. Chen, C. M. Yeh, J. Hwang, T. L. Tsai, C. H. Chiang, C. S. Chang, and T. P. Chen, *J. Appl. Phys.* **98** (2005).
- [108] B. Zhang, H. Liang, Y. Wang, Z. Feng, K. W. Ng, and K. M. Lau, *J. Cryst. Growth* **298**, 725 (2007).
- [109] J. Cao, D. Pavlidis, A. Eisenbach, A. Philippe, C. Bru-Chevallier, and G. Guillot, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3880 (1997).
- [110] J. Cao, D. Pavlidis, Y. Park, J. Singh, and A. Eisenbach, *J. Appl. Phys.* **83**, 3829 (1998).
- [111] M. Jamil, J. R. Grandusky, V. Jindal, F. Shahedipour-Sandvik, S. Guha, and M. Arif, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 082103 (2005).
- [112] *Compound Semicond.* , 30 (2010).
- [113] S.-y. Nunoue, T. Hikosaka, H. Yoshida, J. Tajima, S. Kimura, N. Sugiyama, K. Tachibana, T. Shioda, T. Sato, E. Muramoto, and M. Onomura, LED manufacturing issues concerning gallium nitride-on-silicon (GaN-on-Si) technology and wafer scale up challenges, in *IEEE Int. Electron Devices Meet.*, pp. 13.2.1 – 13.2.4, 2013.

2

SAG sur polarité Ga

Le chapitre précédent a montré que la structure wurtzite du GaN entraîne une polarisation du matériau (section 1.1.1.2). Historiquement, la polarité gallium a été la première étudiée. Ainsi, c'est avec du GaN (0001) qu'a été réalisée la première LED bleue en 1992. Aujourd'hui encore, la plupart des dispositifs commerciaux est fabriquée avec cette orientation. De précédentes études ont rapporté la formation préférentielle de pyramides lors de la croissance de GaN de polarité Ga au travers de trous de l'ordre du micron [1–4]. Cette morphologie correspondant à celle recherchée pour la première étape de notre procédé, cette étude a donc naturellement débuté avec la croissance sélective de nitrure de gallium de polarité métallique.

Ce chapitre présente les essais de développement du SAG pour du GaN de polarité Ga. Les paramètres de croissance, à savoir le type de substrat et les différentes conditions utilisées, seront tout d'abord présentés. L'influence de ces conditions de croissance sur la morphologie du matériau sélectivement épitaxié sera ensuite étudiée. L'effet de chaque facteur, pris indépendamment des autres, sera dans un premier temps mis en évidence, avant d'observer l'impact du design du masque sur la croissance. Nous verrons alors que la croissance du GaN de polarité Ga est régie par une très grande stabilité de certains de ses plans, rendant très difficile la modification morphologique des structures épitaxiées. Un tour d'horizon des alternatives existant dans la littérature sera alors fait.

2.1 Paramètres de croissance

2.1.1 Substrats utilisés

Cette étude s'est déroulée au cours des premiers mois de la thèse. N'ayant pas encore de substrats silicium à notre disposition, nous avons commencé à travailler avec des templates de GaN épitaxiés sur saphir, avant de continuer sur Si. Deux types de structures ont donc été utilisés pour la croissance de GaN de polarité Ga :

- templates : 4 μm de GaN épitaxié sur substrat saphir de 2 pouces de diamètre ; ces

substrats ont principalement été utilisés pour les croissances au travers de trous de l'ordre du micron (masque A),

- silicium : 10 nm de GaN crus sur 300 nm d'AlN épitaxiés sur Si (111) par EPVOM ; ces substrats ont été utilisés pour la croissance au travers de trous de diamètre allant de 70 à 400 nm (masques B et C1).

Ce chapitre s'intéressant principalement à la morphologie du matériau épitaxié – et n'ayant pas observé de différence pour des croissances réalisées sur templates ou silicium –, le type de substrat utilisé pour les résultats présentés ici ne sera pas spécifié. Le motif de référence choisi pour cette étude est le D2P6 du masque A, avec une taille de trous de 2 μm et un pas triangulaire de 6 μm .

2.1.2 Conditions de croissance étudiées

Afin d'étudier leur influence sur la morphologie du matériau sélectivement épitaxié, nous avons fait varier les principaux paramètres de croissance dans le réacteur :

- la température de croissance : plusieurs températures de consignes ont été utilisées ; en fonction de la nature du substrat, différentes températures ont été mesurées à la surface des échantillons et seront ici regroupées en cinq groupes : 970, 1000, 1030, 1060 et 1090°C,
- la pression dans le réacteur : deux pressions limites ont été testées pour les croissances, 100 et 800 mbar,
- le rapport d'éléments V/III : pour un flux de TMGa constant de 123 sccm (277 $\mu\text{m}\cdot\text{mol}^{-1}$), différents flux de NH_3 ont été utilisés pour avoir des rapports de 50, 1175 et 2350 (respectivement 310, 7300 et 14 600 sccm d'ammoniac),
- le gaz vecteur utilisé : 100% azote ou hydrogène.

Dans tous les cas, le flux total dans le réacteur est maintenu à 20 000 sccm, pour une durée de croissance de 1000 secondes.

2.2 Influence des conditions de croissance sur la morphologie

2.2.1 Lien entre vitesse de croissance et morphologie

La croissance commence par la germination du GaN dans les ouvertures du masque. Dans le cas où le transport en phase vapeur est assez rapide pour que les fronts de croissance soient tous exposés au même environnement chimique – ce qui est le cas dans les conditions étudiées –, la croissance du matériau sera limitée par la réactivité de ses différentes facettes en fonction des conditions de croissance. Ainsi, sa morphologie sera déterminée par la vitesse de croissance de ces surfaces. Comme le montre la Figure 2.1,

deux types de mécanismes déterminent la morphologie du matériau en fonction de la configuration du front de croissance :

- pour un front de croissance convexe, la morphologie sera déterminée par les facettes présentant la plus faible vitesse de croissance,
- à l'inverse, pour un front concave, la morphologie est régie par les facettes présentant la vitesse de croissance la plus élevée.

Dans notre cas, la croissance va présenter un front convexe. Les surfaces ayant une faible vitesse de croissance seront donc celles observées après croissance.

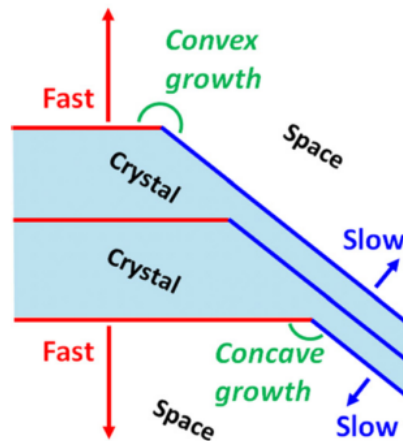


FIGURE 2.1 – Représentation schématique montrant l'évolution morphologique des fronts de croissance convexe et concave [5]. La forme des premiers sera déterminée par les facettes présentant une faible vitesse de croissance, alors que celle des deuxièmes est gouvernée par les facettes ayant une vitesses de croissance rapide.

De telles informations, associées aux résultats obtenus après croissance, ont permis de mettre au point des diagrammes cinétiques de Wulff donnant une représentation de la vitesse de croissance du matériau en fonction de l'orientation de ses facettes. Sur ces diagrammes, la vitesse est proportionnelle à la longueur des vecteurs et l'orientation de croissance est définie par le plan orthogonal à ceux-ci. La Figure 2.2 en montre un exemple. Celui-ci met en évidence la faible vitesse de croissance des plans r $\{10\bar{1}1\}$ et m $\{10\bar{1}0\}$, menant à la formation préférentielle des pyramides à base hexagonale évoquée en début de chapitre. Cependant, il est important de noter que chaque diagramme cinétique de Wulff est dépendant des conditions de croissance considérées (non communiquées dans la référence [6]). Leur utilisation n'est donc pas générale. Nous verrons dans le chapitre 3 que la symétrie planaire définie par le plan c sur le diagramme présenté ici est en réalité fautive, des différences existant entre les deux polarités du matériau.

Au cours de la croissance sélective, nous cherchons donc à modifier les vitesses de croissance de certaines orientations afin d'obtenir la morphologie désirée. On va donc tout d'abord minimiser la vitesse de croissance des plans semi-polaires afin de former des

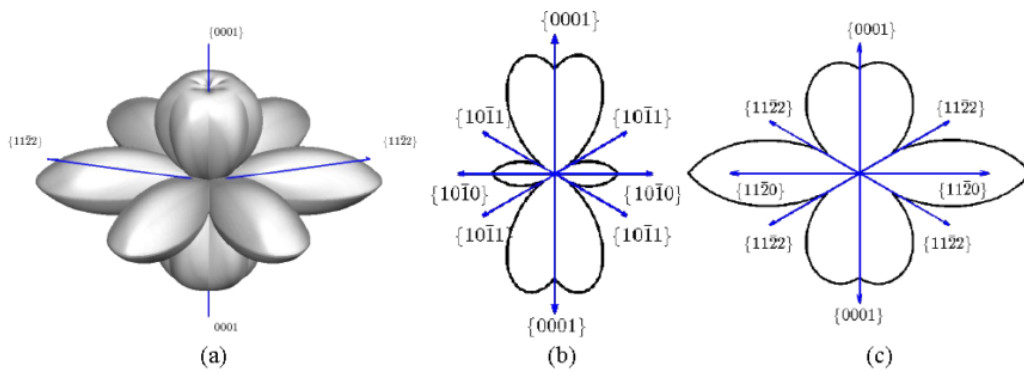


FIGURE 2.2 – Diagrammes cinétiques de Wulff ne prenant pas en compte la différence de polarité du GaN. (a) La représentation 3D permet de mettre en évidence la symétrie hexagonale du matériau, alors que les projections 2D dans les plans (b) m et (c) a permettent de comparer la vitesse de croissance des facettes du matériau [6].

pyramides, avant d'augmenter cette vitesse en limitant celle des plans c (0001) et m lors de l'élargissement pour obtenir des pseudo-substrats plans ayant des flancs verticaux.

2.2.2 Gaz porteurs

Des essais préliminaires ont été menés sur un autre bâti de croissance EPVOM afin de déterminer le type de gaz porteur à utiliser. Pour cela, deux croissances ont été réalisées dans les mêmes conditions (1040°C visés, 800 mbar, V/III = 990, 1000 secondes) sous deux atmosphères différentes : hydrogène et azote. Les images MEB des deux échantillons obtenus sont présentées dans la Figure 2.3. Dans les deux cas, le masque SiO_2 présente des points noirs à sa surface pouvant provenir d'un mauvais état de surface du diélectrique. Cette observation, en plus de la possible contamination du GaN par l'oxygène du masque, nous a conforté dans l'idée de changer pour du SiN, ce qui a été fait en cours d'étude. Une légère nucléation parasite est également observée à la surface du masque, signe d'une mauvaise sélectivité aux conditions de croissance utilisées (celles-ci n'ayant

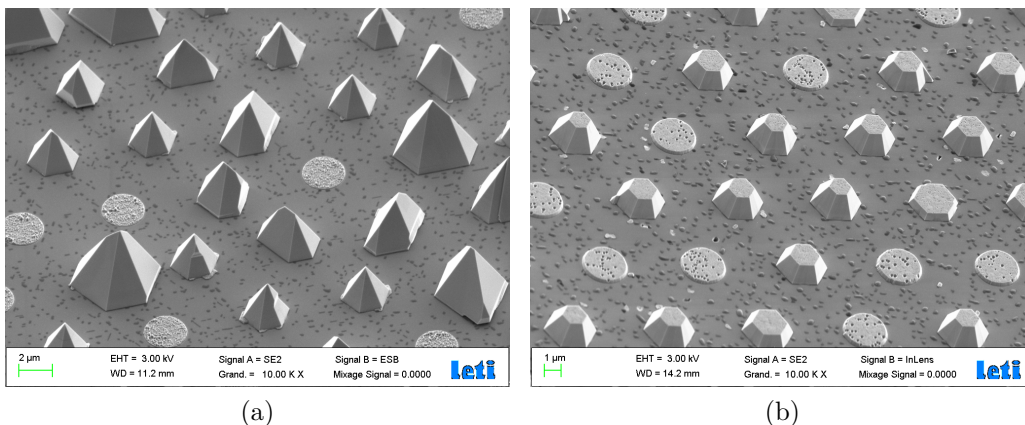
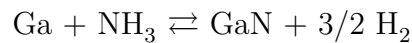


FIGURE 2.3 – Images MEB de pyramides obtenues après croissance sous (a) H_2 et (b) N_2 .

pas été optimisées).

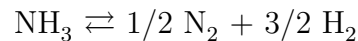
Sur chaque échantillon, des structures pyramidales à base hexagonale sont observées. Sous les deux atmosphères, un angle d'environ $61,9^\circ$ a été mesuré entre les facettes des pyramides et le plan basal, indiquant la présence de plans $\{1\bar{1}01\}$ [7], également appelés plans r. Ces images montrent un mauvais taux de remplissage des trous du masque, avec certaines ouvertures ne présentant pas ou peu de croissance, ainsi que la présence de trous à leur surface. Ceci peut être dû à des conditions de croissance non optimales, notamment une température trop importante, comme nous le verrons par la suite.

Dans le cas de l'hydrogène (Figure 2.3(a)), les pyramides montrent une morphologie hétérogène. En effet, la plupart d'entre elles présente un aspect irrégulier avec prédominance de certaines de leurs facettes. Lors de l'utilisation d'ouvertures de plus petits diamètres (B et C1), aucune croissance n'a pu être observée sous H_2 . Ceci peut provenir d'une gravure du GaN [8–10] lors des premières instants de croissance. En effet, comme évoqué dans le chapitre précédent, la réaction de croissance du GaN est la suivante :



Sous fort flux d'hydrogène, l'équilibre de cette réaction est alors déplacé, avec désorption et dissociation du GaN formé, pouvant engendrer la présence de défauts ou l'absence totale de croissance en début d'épitaxie. Cet effet est amplifié avec la température.

La formation de pyramides s'explique par la structure atomique des plans r. Comme le montre la Figure 2.4, ces facettes sont terminées par des atomes d'azote. Ceux-ci peuvent alors former des liaisons N-H avec l'hydrogène présent dans le réacteur. Celui-ci, en plus de l'utilisation de H_2 , provient de la réaction de dissociation de l'ammoniac :



Il vient alors passiver ces plans et réduire leur réactivité [11–14]. Leur vitesse de croissance est ainsi fortement diminuée, formant des pyramides. L'utilisation d'hydrogène pose alors

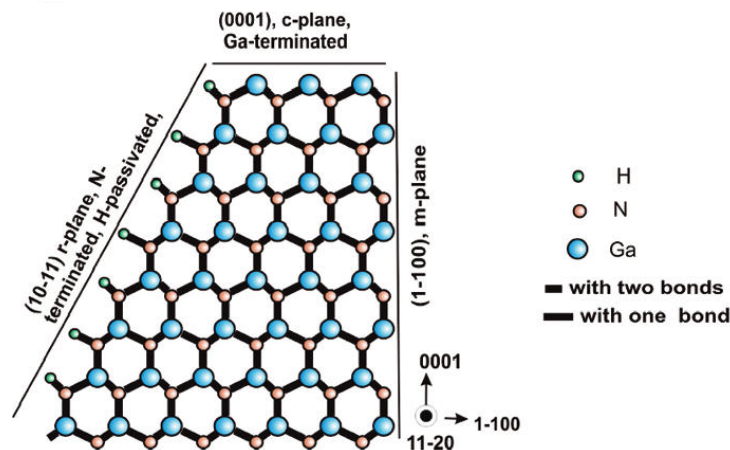


FIGURE 2.4 – Stabilisation des plans $\{1\bar{1}01\}$ par la formation de liaisons N-H avec l'hydrogène présent dans le réacteur [11].

problème pour modifier la morphologie du matériau lors de la seconde étape de notre procédé SAG.

Dans le cas de la croissance sous azote (Figure 2.3(b)), des structures pyramidales tronquées sont observées. Celles-ci sont plus régulières que sous H_2 , avec six facettes proportionnelles et un plan (0001) visible. La présence de ce plan c , déjà mise en évidence lors de la croissance sous azote [15], s'explique par une augmentation de la vitesse de croissance des plans semi-polaires. Sous N_2 , probablement moins de liaisons N-H sont formées, diminuant ainsi la passivation des facettes $\{1\bar{1}01\}$. Leur vitesse de croissance est alors du même ordre de grandeur que celle du plan (0001), expliquant la présence du plan c à la surface des structures épitaxiées. Il est tout de même important de souligner la présence d'hydrogène dans le réacteur (provenant de la dissociation de l'ammoniac) malgré la croissance exclusivement sous N_2 .

Au vu des différences observées pour la croissance sous ces deux atmosphères, l'étude de l'influence des conditions a été réalisée sous azote. D'autres essais ponctuels comparatifs sous H_2 – non présentés ici – ont en effet montré la forte passivation des plans r et ont donc confirmé ce choix. Les différentes morphologies obtenues aux conditions présentées dans la section 2.1.2 sont présentées dans le Tableau 2.1. Dans la majorité des cas, des structures à base hexagonale présentant des facettes $\{1\bar{1}01\}$ sont observées, mettant en évidence une importante passivation des plans r sur cette large gamme de conditions de croissance. L'influence de chaque facteur sur le SAG du GaN va être étudiée et détaillée séparément. Leur effet sur la morphologie de croissance sera déterminé en étudiant et comparant l'aspect et les dimensions des structures crues. Dans ce but, la hauteur moyenne des structures a été déterminée par la réalisation de plusieurs mesures au MEB en section transversale. Le diamètre moyen a été obtenu grâce à un logiciel d'analyse à partir d'images MEB en vue planaire. Celui-ci associe à chaque structure épitaxiée une ellipse pour laquelle il détermine deux diamètres perpendiculaires (minimal et maximal), la valeur moyenne donnée dans ce manuscrit étant calculée à partir du diamètre minimal. Les écarts-types obtenus sur les mesures de hauteur et diamètre seront représentés sur les graphiques par des barres d'erreur.

2.2.3 Température

L'effet de la température est étudié pour des croissances réalisées avec un V/III de 1175 et une pression de 800 mbar. Dans ces conditions, la présence de la facette (0001) ainsi que des plans r est observée sur toute la gamme de température, formant des pyramides tronquées.

Alors que la croissance des structures est homogène à 1030 et 1060°C, des différences

2.2. Influence des conditions de croissance sur la morphologie

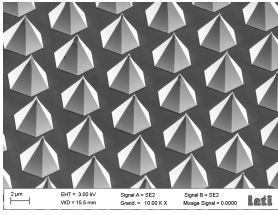
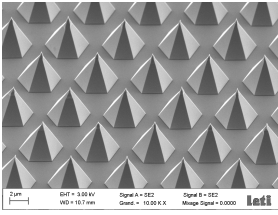
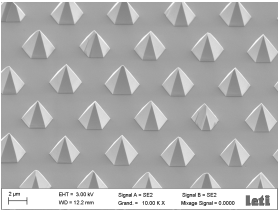
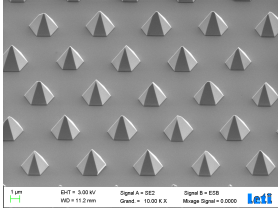
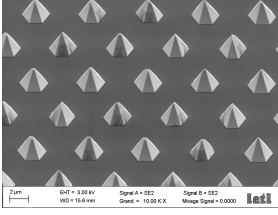
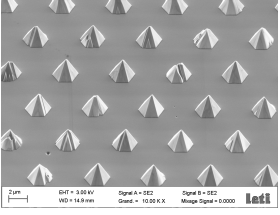
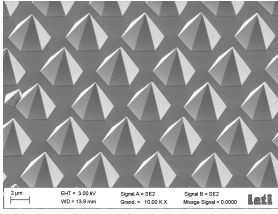
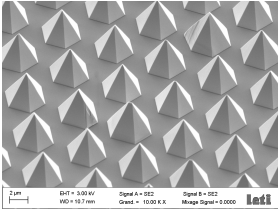
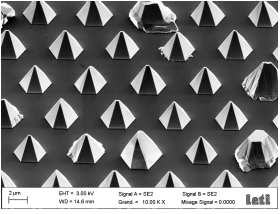
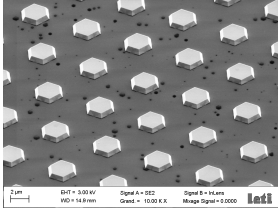
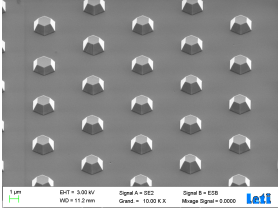
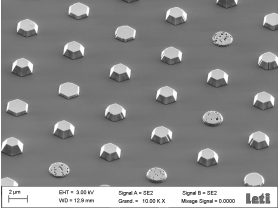
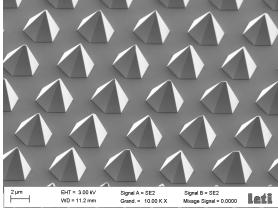
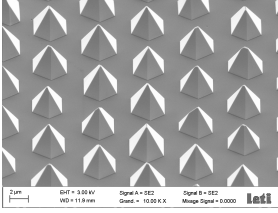
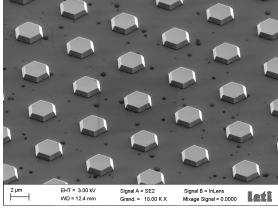
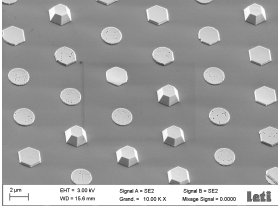
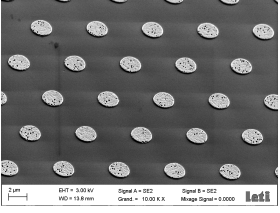
V/III	P (mbar)	Température mesurée (°C)		
		1030	1060	1090
50	100			
	800			
1175	100			
	800			
2350	100			-
	800			

TABLEAU 2.1 – Influence des conditions de croissance sur le SAG du GaN sous N₂ pour le motif D2P6 du masque A.

de hauteur des structures hexagonales sont constatées à 1090°C. L'absence de plans r en sortie de certaines ouvertures est également observée, avec présence de trous à la surface du matériau. Une température trop élevée pourrait expliquer ce comportement. En effet,

à haute température, la vitesse de décomposition du matériau entre en compétition avec celle de croissance. Du GaN désorbe alors de la surface, expliquant la diminution de l'épaisseur de certaines structures. Une trop faible épaisseur peut alors expliquer l'absence de morphologie hexagonale [16]. Des inhomogénéités du même type ont été observées pour la plupart des croissances réalisées à 1090°C.

Le diamètre de ces structures évolue peu avec la température. En effet, alors qu'une réduction du diamètre des pyramides est observée entre 1030 et 1060°C, celui-ci reste constant au-delà (voir Figure 2.5(a)). Les facettes $\{1\bar{1}01\}$ sont donc stables sur la gamme de température étudiée [2, 17].

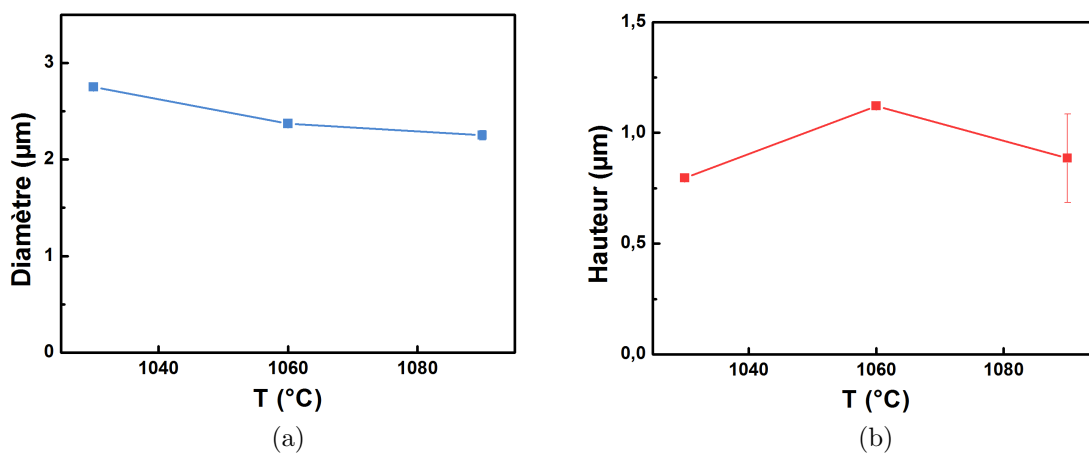


FIGURE 2.5 – Influence de la température de croissance sur (a) le diamètre et (b) la hauteur des structures GaN sélectivement épitaxiées à $P = 800$ mbar et $V/III = 1175$ pour le motif D2P6 du masque A.

Toutes les structures épitaxiées pour un V/III de 1175 et une pression de 800 mbar présentent une facette (0001). Plusieurs études ont montré qu'une augmentation de la température entraîne son apparition [2, 17]. Ceci peut s'expliquer par une augmentation de la mobilité des espèces et de leur vitesse de désorption à la surface du plan c. Au lieu de s'assembler pour former une nouvelle couche, celles-ci peuvent migrer vers les plans semi-polaires $\{1\bar{1}01\}$ d'où elles s'évaporent facilement, ceux-ci présentant une forte stabilité. Elles peuvent également directement désorber de la facette (0001). Cependant, dans notre cas, une augmentation inexplicable de l'épaisseur des structures est observée en passant de 1030 à 1060°C (voir Figure 2.5(b)). Cette épaisseur diminue ensuite en augmentant davantage la température. Un comportement plus en accord avec la littérature est observé pour un V/III plus élevé, laissant penser à un problème lors de la croissance de l'échantillon à 1030°C pour $V/III = 1175$ à 800 mbar.

Une augmentation de la température entraîne donc une diminution de la vitesse de croissance du GaN dans la direction [0001], favorisant la formation d'une surface horizontale plane. Cependant, aucune modification morphologique significative des flancs de la

structure n'est constatée. Sur cette gamme de conditions de croissance, la température ne permet donc pas de modifier de manière significative la morphologie pour obtenir des flancs verticaux. Les différences observées avec les résultats obtenus à d'autres rapports V/III seront discutées dans la section 2.2.5.

2.2.4 Pression

L'influence de la pression sur la morphologie est étudiée pour un V/III de 1175.

Les images MEB du Tableau 2.1 mettent en évidence une augmentation de la vitesse de croissance de la facette (0001), menant à la formation de pyramides complètes. Comme le montre la Figure 2.6(b), la hauteur des structures épitaxiées est augmentée d'un facteur 4 environ en passant de 800 à 100 mbar. Dans une moindre mesure, on constate également une augmentation de la vitesse de croissance des facettes semi-polaires avec un élargissement du diamètre des pyramides (voir Figure 2.6(a)). Des observations contraires sont présentées par Miyake *et al.* dans plusieurs articles, faisant état d'une vitesse de croissance indépendante de la pression pour les facettes $\{1\bar{1}01\}$ alors que la vitesse du plan (0001) devrait diminuer avec celle-ci [17–19]. Un début d'explication peut être trouvé dans la différence de gaz porteur utilisé pour les croissances. En effet, les résultats présentés par ce groupe sont obtenus après croissance sous H_2 . Dans ces conditions, les plans semi-polaires sont fortement passivés du fait des nombreuses liaisons N-H formées et sont peu dépendants des variations de pression à l'intérieur du réacteur. La différence de réactivité de la facette (0001), par contre, reste encore inexpliquée. Ce comportement est observé aux différents rapports V/III et températures étudiés.

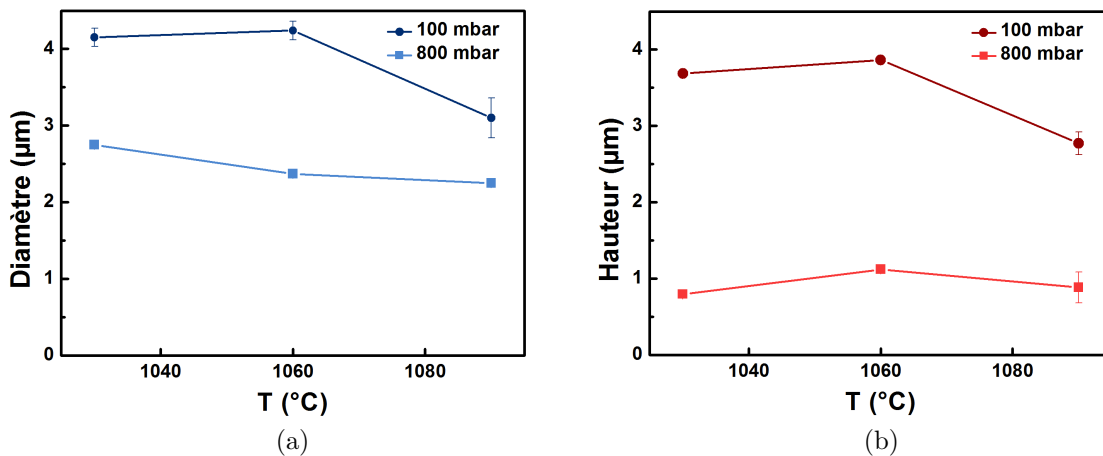


FIGURE 2.6 – Influence de la pression dans le réacteur sur (a) le diamètre et (b) la hauteur des structures GaN sélectivement épitaxiées avec un rapport V/III de 1175 pour le motif D2P6 du masque A.

Sous azote, la réactivité du plan (0001) augmente donc en diminuant la pression. Ici encore, comme pour la température, aucune modification de l'orientation des flancs des pyramides n'est observée. Bien qu'une diminution de la pression entraîne une augmentation de la vitesse de croissance latérale, cette modification n'est pas suffisante pour permettre la croissance de plans m lors de la deuxième étape de notre procédé SAG.

2.2.5 Rapport V/III

Le rapport molaire des éléments V/III est étudié à 800 mbar. Comme nous venons de le voir, la vitesse de croissance des plans c est réduite à cette pression, formant des pyramides tronquées (excepté pour un rapport V/III de 50). Celles-ci permettent d'avoir une meilleure visibilité des effets de la variation des conditions de croissance.

Les images MEB du Tableau 2.1 et la Figure 2.7(b) montrent une augmentation de la vitesse de croissance de la facette (0001) en diminuant le rapport V/III. En effet, les croissances réalisées pour le plus faible flux d'ammoniac sont les seules ne présentant pas de plan c visible à 800 mbar. Ce comportement a également été rapporté dans la littérature [1, 2, 20]. En diminuant le flux d'ammoniac, le taux de couverture de la surface (0001) par le gallium adsorbé augmente. En EPVOM, celui-ci est l'élément limitant de l'épitaxie de GaN. Augmenter cette couverture permet donc d'augmenter la réactivité de la surface, et ainsi sa vitesse de croissance. Une diminution de la vitesse latérale accompagne généralement la baisse du rapport V/III, mais n'est observée ici qu'à 1030°C (Figure 2.7(a)). Aux plus hautes températures, le diamètre mesuré est du même ordre de grandeur que celui des structures épitaxiées avec un plus fort V/III.

Au contraire, une augmentation du flux d'ammoniac entraîne une réduction de la

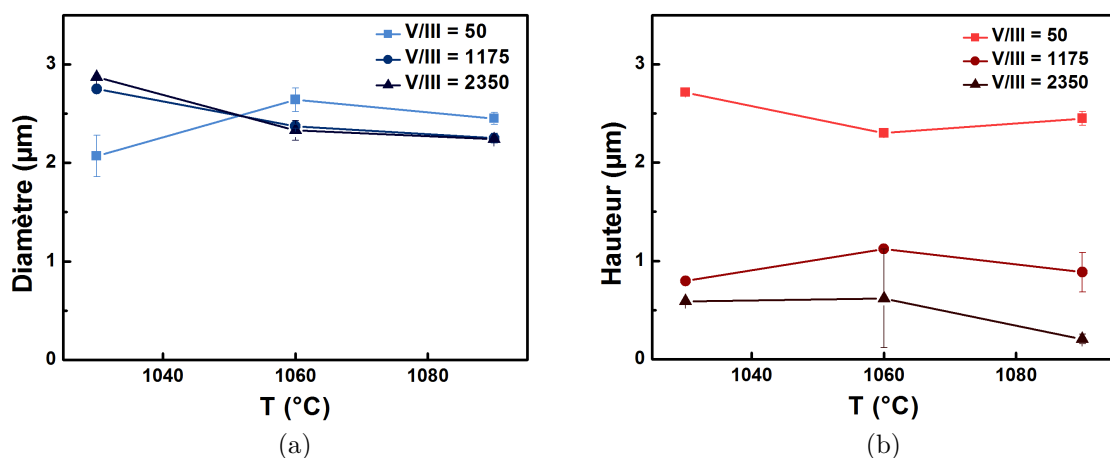


FIGURE 2.7 – Influence du rapport V/III sur (a) le diamètre et (b) la hauteur des structures GaN sélectivement épitaxiées avec $P = 800$ mbar pour le motif D2P6 du masque A.

vitesse de croissance du plan c . Celui-ci étant saturé d'atomes d'azote, peu de gallium parvient à atteindre la surface. La croissance est donc ralentie, et entre alors en concurrence avec la désorption du matériau à haute température, expliquant la présence de trous dans le matériau observé à 1090°C pour un V/III de 2350.

La plus forte variation en hauteur qu'en largeur observée en réduisant le flux d'ammoniac s'explique par la forte stabilité des plans r dans les conditions de croissance utilisées ici, alors que la réactivité des plans c est fortement impactée par la diminution de flux d'ammoniac. Une diminution du rapport V/III permet donc de favoriser une croissance verticale, avec une légère modification de la vitesse de croissance latérale. Cependant, ici encore, aucune modification morphologique des flancs de croissance n'est observée.

L'étude des conditions de croissance nous a permis de mettre en évidence la très importante stabilité des facettes $\{1\bar{1}01\}$ lors de la croissance de GaN de polarité Ga. La faible vitesse de ces plans ne permettant pas la mise en place du procédé SAG en deux étapes envisagé, nous avons cherché à limiter l'influence de ces facettes sur la morphologie de croissance. Pour cela, la durée d'épitaxie a été réduite afin d'arrêter la croissance en sortie de trou. La Figure 2.8(a) montre alors un matériau présentant un large plan c épousant la forme circulaire des ouvertures, avec absence quasi-totale de plans r . Cependant, plusieurs essais d'élargissement de ces structures sous différentes conditions ont uniquement mené à la formation de pyramides, comme le montre la Figure 2.8(b).

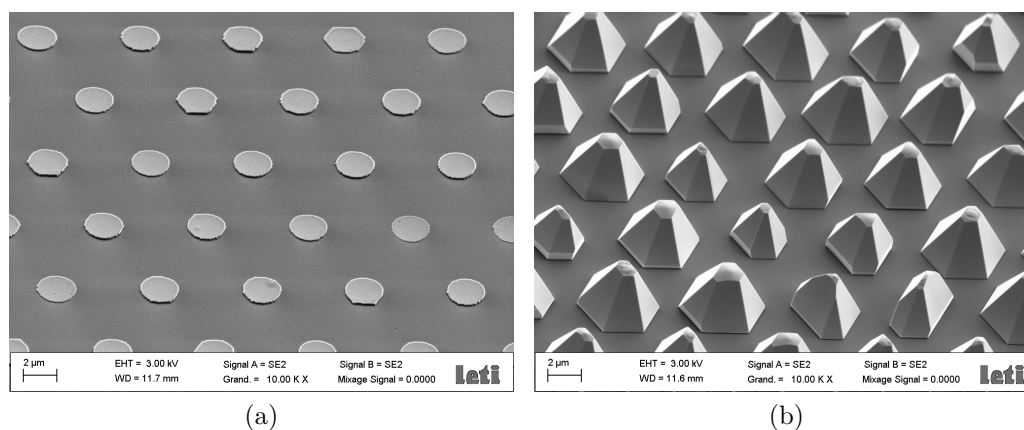


FIGURE 2.8 – Images MEB (a) d'une croissance arrêtée en sortie d'ouverture du masque et (b) après un essai d'élargissement menant à la formation de pyramides.

Nous voyons donc que la modification seule des conditions de croissance ne permet pas de modifier la morphologie du matériau épitaxié. Une étude de l'influence du design du masque a donc été réalisée afin d'observer une possible influence sur la croissance sélective.

2.3 Influence du design du masque

2.3.1 Pas du masque

Un des paramètres à prendre en compte lors de la croissance sélective est le taux d'ouverture du masque. Il est défini par le rapport :

$$\text{taux d'ouverture} = \frac{\text{aire des ouvertures du masque}}{\text{aire totale du masque}} \times 100$$

L'influence de ce taux a été étudiée en faisant varier le pas du masque. Ainsi, entre les motifs D2P6 et D2P10 du masque A (diamètre 2 μm et pas respectifs de 6 et 10 μm), on passe d'un taux d'ouverture de 12,6 à 4,7%.

Le Tableau 2.2 présente les morphologies obtenues grâce à ce dernier motif. On constate tout d'abord l'absence de nucléation à la surface du masque malgré l'augmentation du pas. La mobilité des espèces est donc suffisante sur la gamme de conditions étudiées pour permettre la croissance uniquement dans les ouvertures. La formation de pyramides complètes est observée sur D2P10 pour des conditions où des pyramides tronquées étaient épitaxiées sur D2P6. Ceci est directement lié à la modification du pas : du fait du plus faible taux d'ouverture et d'une mobilité suffisante des espèces, la même quantité de matière va participer à la croissance d'un plus petit nombre de germes que pour le motif D2P6. La vitesse de croissance du matériau augmente donc, mais les facettes $\{1\bar{1}01\}$ étant plus stables que le plan (0001), ce dernier va croître rapidement jusqu'à formation d'une pyramide complète. Seules les croissances réalisées à haute pression, fort V/III et température élevée (conditions auxquelles la facette (0001) est la plus stable) voient subsister le plan c à la surface du matériau.

Le Tableau 2.3 et la Figure 2.9 présentent l'évolution de la morphologie pour les motifs D2P6 et D2P10 en fonction de la température (pour une pression de 800 mbar et un V/III de 1175). Ici encore, l'importante différence de vitesse entre les plans r et c est observée, avec une forte augmentation de la hauteur des structures (formation de pyramides complètes sur D2P10) pour un faible élargissement latéral.

La stabilité des facettes $\{1\bar{1}01\}$ est mise en évidence en comparant cette évolution avec celle observée pour des conditions menant déjà à la croissance de pyramides complètes sur D2P6. Le Tableau 2.4 et la Figure 2.10 présentent ainsi l'évolution de la morphologie pour les deux motifs en fonction de la température, pour un V/III de 50 à 800 mbar. Sous ces conditions, une meilleure homogénéité de la variation du diamètre et de la hauteur en fonction du motif est constatée. On constate également que le diamètre des pyramides crues sur D2P10 pour un V/III de 1175 est moins important que celui des pyramides

V/III	P (mbar)	Température mesurée (°C)			
		1030	1060	1090	
50	100				
	800				
	1175	100			
800					
2350		100			
	800				

TABLEAU 2.2 – Influence des conditions de croissance sur le SAG du GaN sous N₂ pour le motif D2P10 du masque A.

obtenues pour un rapport de 50 sur le même motif. Ceci peut s'expliquer en comparant les morphologies obtenues pour les deux motifs de masque. Pour un V/III de 1175, alors que des pyramides tronquées sont observées sur le motif D2P6, seules des structures complètes

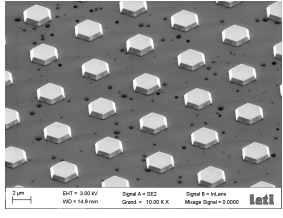
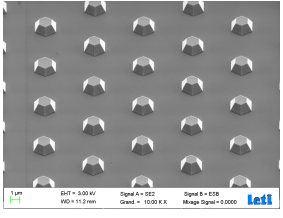
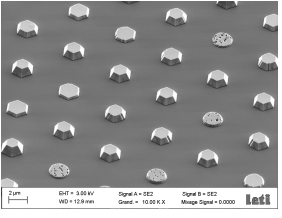
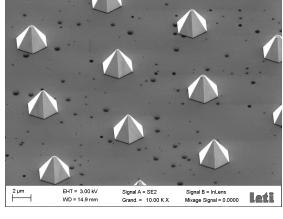
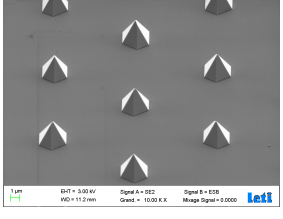
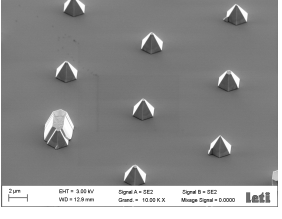
Motif	Température mesurée (°C)		
	1030	1060	1090
D2P6			
D2P10			

TABLEAU 2.3 – Comparaison des croissances obtenues sur les motifs D2P6 et D2P10 du masque A pour un V/III de 1175 et une pression de 800 mbar.

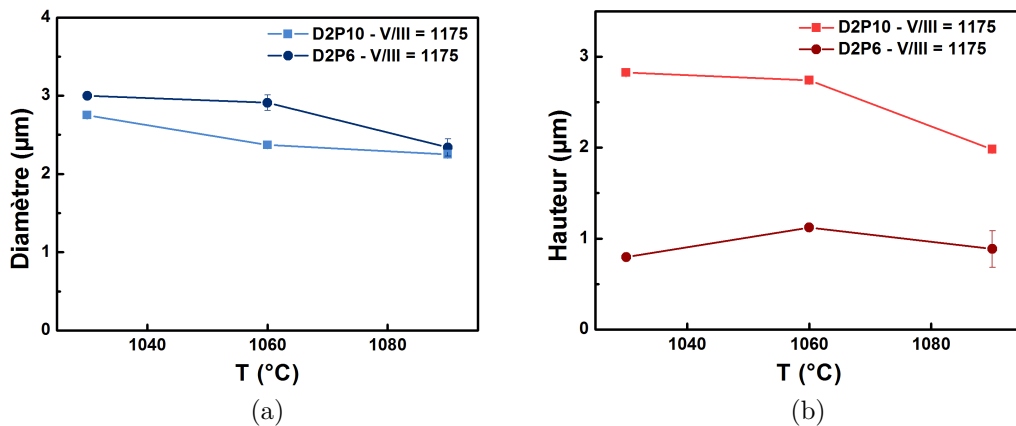


FIGURE 2.9 – Influence du pas du masque sur (a) le diamètre et (b) la hauteur des structures GaN sélectivement épitaxiées pour des conditions menant à la formation de pyramides tronquées sur D2P6 (pression de 800 mbar et V/III de 1175).

sont visibles pour le D2P10. Le flux de matière arrivant au niveau de l'ouverture a donc principalement servi à la croissance verticale du matériau, limitant alors son élargissement (les plans r étant moins réactifs). Pour un V/III de 50, des pyramides complètes étaient déjà observées sur D2P6. La seule croissance possible est alors celles des plans semi-polaires, expliquant l'élargissement plus important des pyramides pour un pas de 10 µm sur la Figure 2.10(a).

La modification du taux d'ouverture du masque ne permet donc qu'une modification de l'ensemble des vitesses de croissance du GaN, sans changement spécifique à une facette.

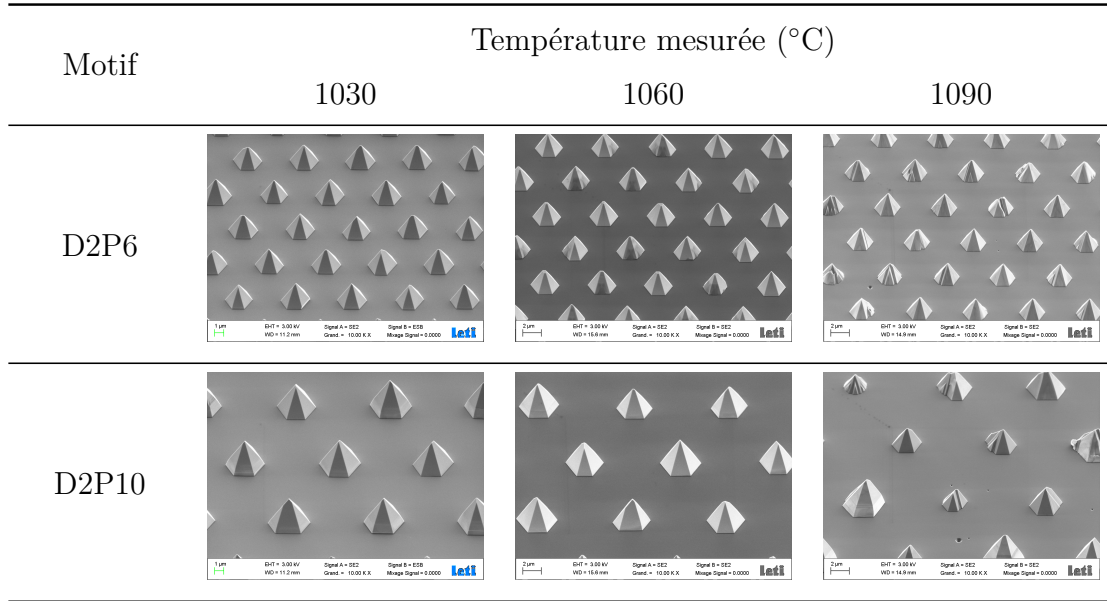


TABLEAU 2.4 – Comparaison des croissances obtenues sur les motifs D2P6 et D2P10 du masque A pour un V/III de 50 et une pression de 800 mbar.

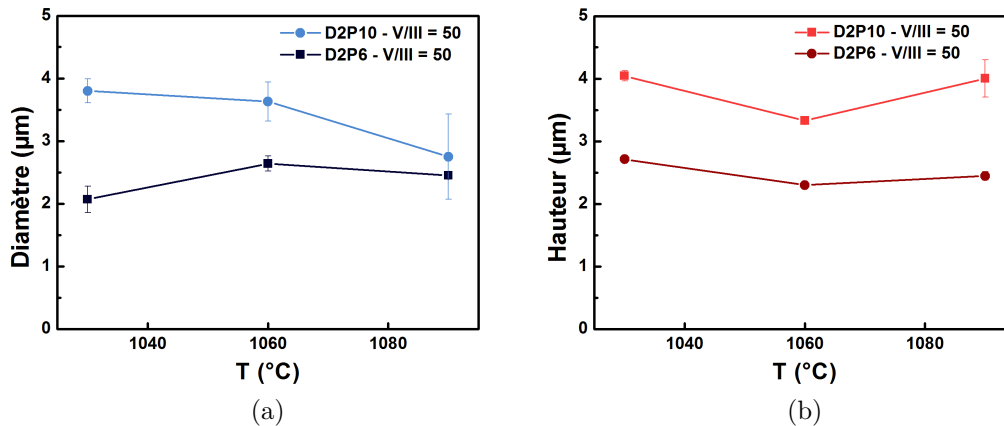


FIGURE 2.10 – Influence du pas du masque sur (a) le diamètre et (b) la hauteur des structures GaN sélectivement épitaxiées pour des conditions menant à la formation complète de pyramides sur D2P6 (pression de 800 mbar et V/III de 50).

Ce paramètre ne permet donc pas de modifier la morphologie du GaN SAG polarité Ga.

2.3.2 Diamètre des ouvertures

L'influence du diamètre des ouvertures sur la morphologie est étudié grâce aux masques B et C1, devant respectivement permettre le SAG et le nano-SAG du GaN.

2.3.2.1 Masque B

Le masque B (diamètre 400 nm, pas 1 µm) présente un taux d'ouverture de 12,6% identique à celui du motif D2P6 du masque A. Les résultats, présentés dans le Tableau 2.5, ont

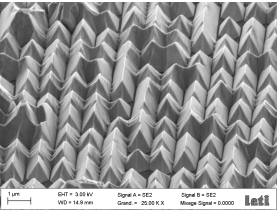
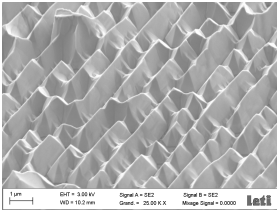
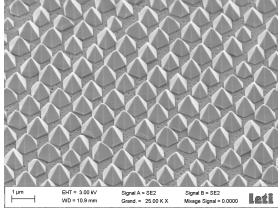
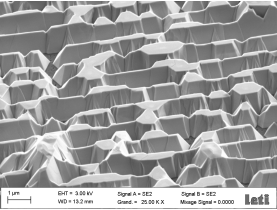
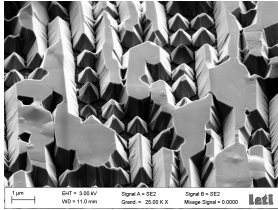
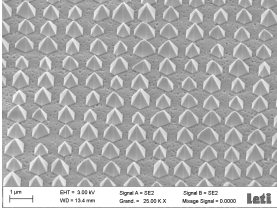
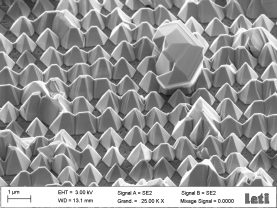
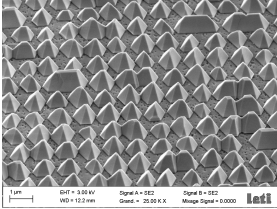
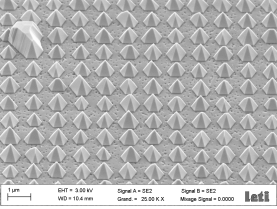
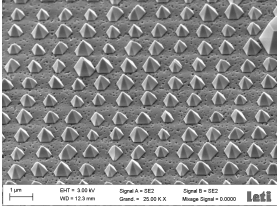
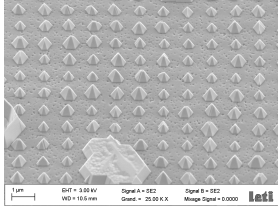
V/III	P (mbar)	Température mesurée (°C)		
		970	1000	1030
50	100			-
	800	-	-	
1175	100		-	
	800	-		-
2350	100			-
	800			

TABLEAU 2.5 – Influence des conditions de croissance sur la croissance sélective du GaN sous N_2 pour le masque B.

été obtenus sous les mêmes conditions de croissance (même température de consigne). Le décalage observé de température mesurée est dû à la croissance sur substrat silicium. Les durées de croissance n'ayant pas été adaptées à la réduction du diamètre des trous, des

débuts de coalescence sont constatés pour certains échantillons, notamment à basse pression. Celle-ci survient préférentiellement dans une direction $[11\bar{2}0]$, formant rapidement une facette (0001). La croissance de pyramides pour chaque cas testé ici nous a poussé à ne pas mener cette étude à son terme. Les mêmes effets des conditions de croissance que sur A ont cependant été mis en évidence :

- une réduction de la vitesse de croissance en augmentant la température, avec une plus grande stabilité du plan (0001) à haute température,
- une augmentation de la vitesse de croissance à basse pression, menant ici à la coalescence des pyramides,
- une augmentation de la hauteur ainsi que du diamètre des pyramides à faible V/III.

Ce premier essai de réduction du diamètre des ouvertures n'a donc pas permis de mettre en évidence une modification morphologique, hormis celle due à la coalescence que nous cherchons à éviter.

2.3.2.2 Masque C1 : Nano-SAG

Le nano-SAG du GaN a été étudié grâce au masques C1 (trous de 70 nm de diamètre, pas triangulaire de 1 μm) présentant un taux d'ouverture de 0,6%. Le même pourcentage que précédemment n'a pas été conservé afin de maintenir un écart suffisant entre les structures épitaxiées dans l'optique de la mise en place de futures étapes technologiques.

Au vu des précédents résultats sur les différents masques, seuls quelques essais ont été menés afin de conclure sur une possible modification morphologique par le nano-SAG. Celles-ci ont toutes abouti à la formation de pyramides de diamètre similaire à celui des ouvertures, quelles que soient les conditions de croissance. Des variations du pas du masques (motifs non présentés dans cette thèse) ont également donné le même résultat. Une modification de la durée d'épitaxie a donc été mise en place afin d'observer l'évolution morphologique des structures.

Le Tableau 2.6 présente les résultats obtenus pour des croissances de 500 et 1000 secondes, pour des conditions de croissances choisies arbitrairement (1030°C, 800 mbar et un V/III de 1175). Dans les deux cas, la même taille de pyramide est observée, mettant en évidence la vitesse de croissance quasi-nulle du matériau en sortie de trou. Ce phénomène, déjà reporté dans la littérature, est connu sous le nom de croissance auto-limitante (SLG, *self-limiting growth* en anglais) [21]. Une fois les pyramides formées, leur élargissement est empêché par la très faible vitesse des facettes $\{1\bar{1}01\}$. Alors qu'un pas réduit favorise la coalescence (cas du masque B), dans le cas du masque C1, la distance entre les ouvertures est trop importante pour permettre ce genre d'interaction. Ce comportement peut alors expliquer la croissance parasite observée à la surface du masque. Cependant, il n'est pas exclu que celle-ci soit présente dès le début du procédé, aucune croissance n'ayant été menée durant moins de 500 secondes.

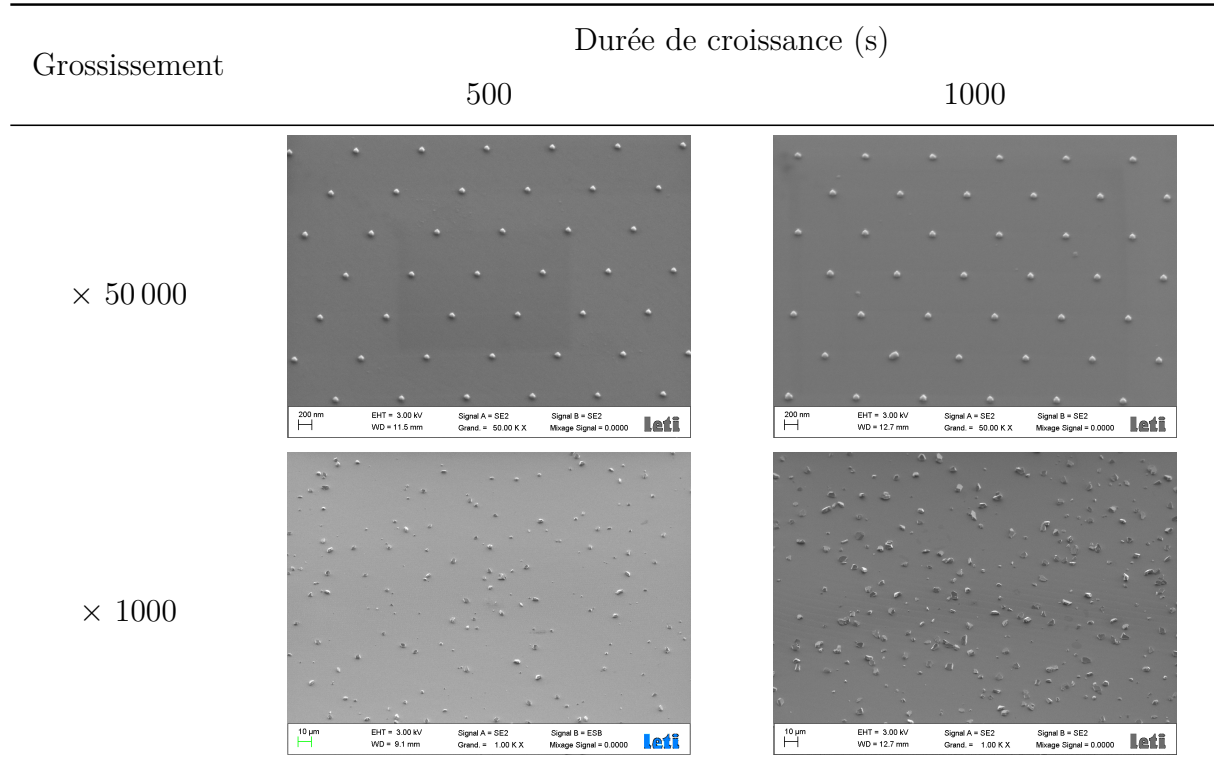


TABLEAU 2.6 – Images MEB du nano-SAG de GaN à travers le masque C1 à 1030°C, 800 mbar et $V/III = 1175$. Deux durées de croissances (500 et 1000 s) sont observées à deux grossissements différents ($\times 50\,000$ et $\times 1000$).

Sur une large gamme de conditions de croissance «standard» en EPVOM, la très grande stabilité des facettes $\{1\bar{1}01\}$ du GaN de polarité Ga mène donc à la formation de plans semi-polaires dominants. Une recherche d’alternatives dans la littérature pour cette méthode de croissance va donc être présentée dans la dernière partie de ce chapitre.

2.4 Alternatives dans l’état de l’art

2.4.1 Dopage Mg

Une première démonstration de modification de la stabilité des plans r a été faite en dopant le GaN avec du magnésium [22]. L’injection de $(MeCp)_2Mg$ dans le réacteur au cours de la croissance a ainsi permis d’augmenter la vitesse de croissance de ces plans par rapport aux plans c en augmentant le rapport $[Mg]/[Ga]$ (voir la Figure 2.11). Une réduction de la passivation des plans semi-polaires par l’hydrogène a été avancée comme explication [23]. L’utilisation de magnésium entraîne cependant un dopage p du matériau pouvant se révéler incompatible avec une volonté de dopage n du GaN.

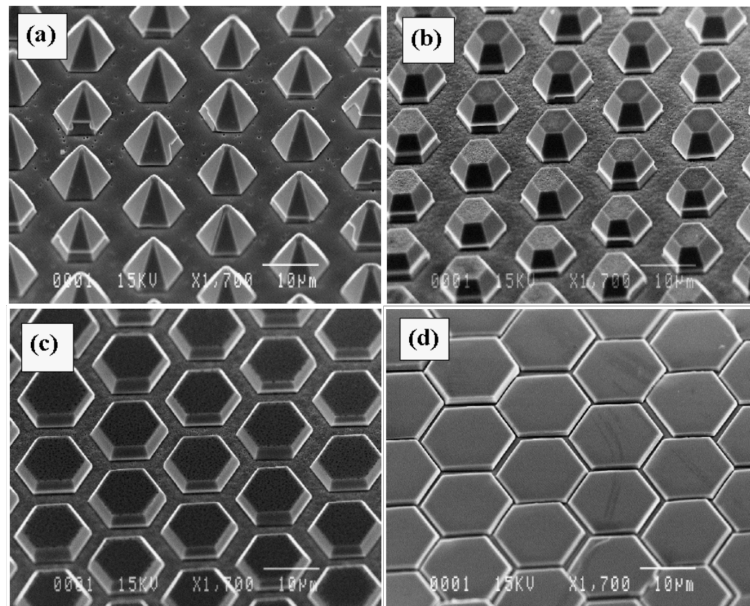


FIGURE 2.11 – Influence du dopage magnésium sur la croissance sélective de GaN polarité Ga pour différents rapports $[Mg]/[Ga]$: (a) 0, (b) 0,08, (c) 0,11 et (d) 0,14 [22].

2.4.2 Croissance pulsée

Un des exemples les plus évidents de modification de la stabilité des facettes est la croissance de micro et nanofils de GaN. La première démonstration d'une telle réalisation a été faite en utilisant la croissance pulsée [24]. En début de croissance, des conditions «standard» sont appliquées afin d'assurer un bon remplissage des trous et une bonne sélectivité de croissance. Celles-ci sont ensuite modifiées en alternant les injections de NH_3 et de TMGa dans le réacteur. Alors qu'une déstabilisation des facettes semi-polaires avait originalement été avancée pour expliquer cette croissance, des études ont mis en évidence la présence d'un mécanisme plus complexe. Les pauses entre les différentes injections de précurseurs semblent ainsi permettre de purger le réacteur de l'hydrogène résiduel qui pourrait venir stabiliser les plans r . Une croissance verticale est alors favorisée [25] (voir Figure 2.12). Un strict contrôle des conditions de croissance est cependant nécessaire afin de maîtriser la morphologie [26], et une dépendance à l'équipement de croissance utilisé a également été notée.

2.4.3 Utilisation de silane

Des démonstrations de croissance de nanofils ont par la suite été faites en régime constant. L'utilisation de silane a ainsi montré une favorisation de la croissance verticale du matériau permettant l'épitaxie de fils auto-assemblés [27]. Pour cette approche, un masque SiN auto-organisé est déposé *in-situ* afin de favoriser une nucléation localisée formant des îlots de GaN. La croissance est ensuite poursuivie en injectant un flux important de SiH_4 dans le réacteur. Une croissance verticale est ainsi mise en oeuvre. Alors que

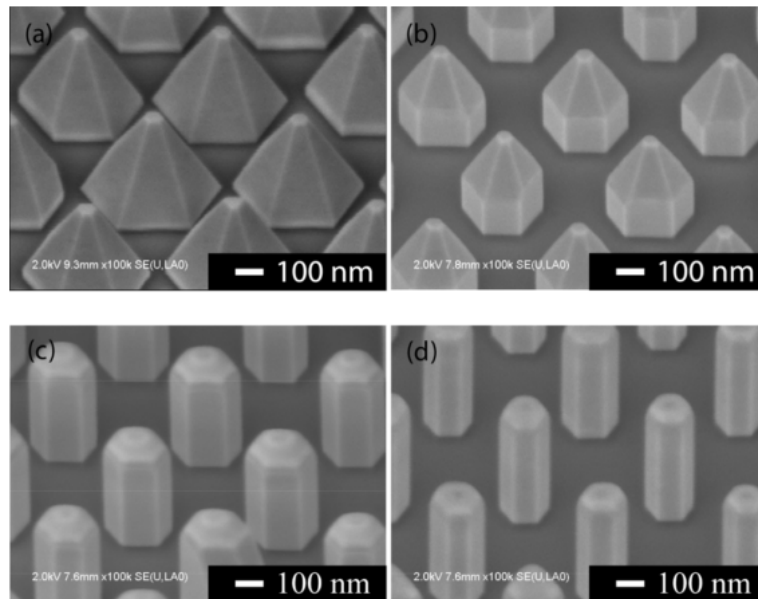


FIGURE 2.12 – Influence de l'interruption d'injection d'ammoniac sur la morphologie des nanostructures : (a) 0 s, (b) 1 s, (c) 2 s et (d) 4 s [25].

le mécanisme exact n'est pas encore clairement défini, une modification anisotrope de la réactivité chimique de surface a été proposée comme une possible explication de ce phénomène [28]. Celle-ci pourrait être fortement diminuée à la surface des plans m du fait de la formation d'une monocouche de SiGaN_3 en présence d'un flux élevé de silane [29].

2.4.4 Croissance faibles flux

Une dernière technique utilisée pour la croissance de nanofils est l'utilisation, en plus d'un faible rapport V/III , de faibles flux de précurseurs. La forte réduction de ces flux (de plus de deux ordres de grandeur) permet alors d'avoir une croissance limitée non plus par le transport d'éléments mais par la cinétique de réaction. Des démonstrations de croissances auto-organisées [30] et SAG [31] ont ainsi été reportées pour des rapports V/III respectifs de 26 et environ 50. Comme le montrent les Figures 2.13(a) et 2.13(b), une forte dépendance envers le motif du masque et ce rapport a été mise en évidence. On observe notamment que l'augmentation du flux d'ammoniac entraîne une diminution du facteur de forme avec la présence dominante de facettes $\{1\bar{1}01\}$ et $\{1\bar{1}02\}$.

Des essais de croissance à faibles flux ont été réalisés afin de tester un élargissement à partir de nanofils, en utilisant des conditions de croissance développées au sein de l'équipe. Des fils de hauteur réduite, présentés dans la Figure 2.14(a), ont ainsi pu être épitaxiés en limitant la durée de croissance. Ils présentent quasiment tous des plans m définissant leurs flancs ainsi qu'une surface plane. Différentes conditions d'élargissement ont été testées afin d'obtenir une croissance latérale du matériau. Cependant, tous les essais ont abouti à la formation de pyramides (voir Figure 2.14(b)).

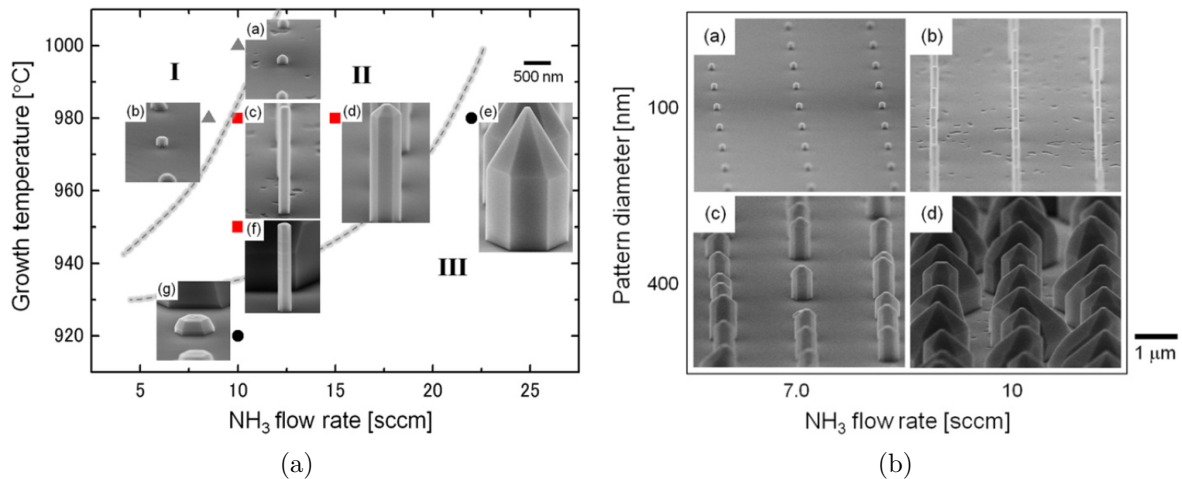


FIGURE 2.13 – Images MEB montrant l'influence de la (a) température de croissance et du flux de NH₃ et (b) du diamètre des trous en fonction du flux d'ammoniac pour une croissance faibles flux [31].

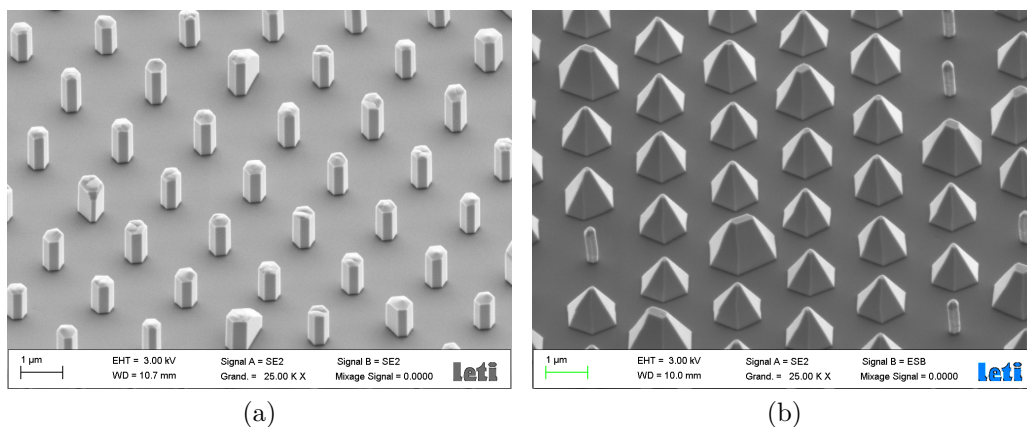


FIGURE 2.14 – Images MEB de (a) nanofils épitaxiés avec de faibles flux de précurseurs et (b) d'un essai d'élargissement de ceux-ci. Tous les élargissement mis en place ont mené à la croissance de pyramides.

On constate alors que le facteur de forme visé pour nos structures présente une forte influence sur leur morphologie finale. En effet, lors la croissance d'une structure coquille ou de puits quantiques sur des nanofils «standard» (plusieurs micromètres de hauteur), la présence de plans semi-polaires en bout de fil est également observée (Figure 2.15(a)). Néanmoins, l'élargissement limité des fils lors de ces étapes empêche les facettes semi-polaires de dominer la structure. Dans notre cas, la hauteur des fils étant réduite et un élargissement important étant nécessaire afin d'obtenir des plots de GaN plus larges que hauts, la faible vitesse de croissance des facettes semi-polaire mène à la formation de pyramides (Figure 2.15(b)).

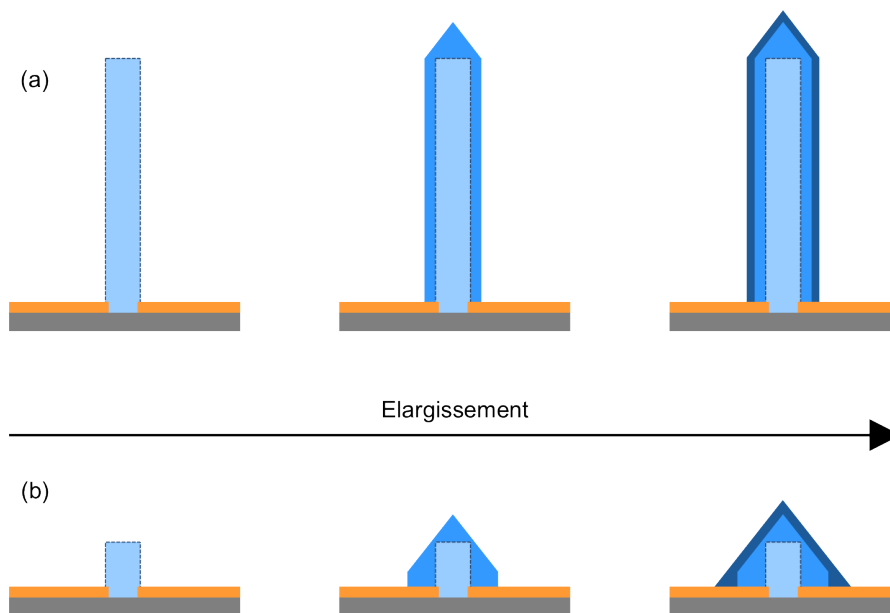


FIGURE 2.15 – Comparaison de l’élargissement de fils présentant un facteur de forme (a) élevé et (b) réduit. L’importance de ce facteur est mise en évidence et explique la formation de pyramides à partir de fils de taille réduite.

Conclusion

Nous venons de voir que la morphologie du GaN de polarité Ga est régie par la vitesse de croissance de ses différents plans. Les facettes semi-polaires $\{1\bar{1}01\}$, notamment, présentent une réactivité chimique très limitée du fait de leur passivation par l’hydrogène présent dans le réacteur (gaz porteur, décomposition de l’ammoniac, précurseurs organométalliques...). Le développement de modèles numériques, basés sur les diagrammes cinétiques de Wulff du matériau, a permis de simuler la morphologie de croissance obtenue en fonction du design de l’ouverture du masque [6, 32]. Ces travaux théoriques, en accord avec des résultats expérimentaux, peuvent permettre d’adapter le motif afin d’essayer de limiter l’effet de la stabilité d’une facette sur la morphologie du matériau épitaxié. Néanmoins, mise à part la croissance à faibles flux qui présente des limites, aucune technique ne permet une modification efficace de la réactivité des plans semi-polaires à ce jour.

En 2010, X.J. Chen *et al.* ont mis en évidence le lien entre polarité du matériau et morphologie [33]. Une différence de réactivité des surfaces entre les orientations c et $-c$ est à l’origine de variations de vitesses de croissance observées entre les deux directions. La Figure 2.16 révèle ainsi que du GaN de polarité N présente de manière préférentielle des flancs verticaux ainsi qu’une surface plane. Cette morphologie étant intéressante pour la croissance de pseudo-substrats de GaN, le SAG de l’orientation $[000\bar{1}]$ du nitrure de gallium sera étudiée dans le prochain chapitre.

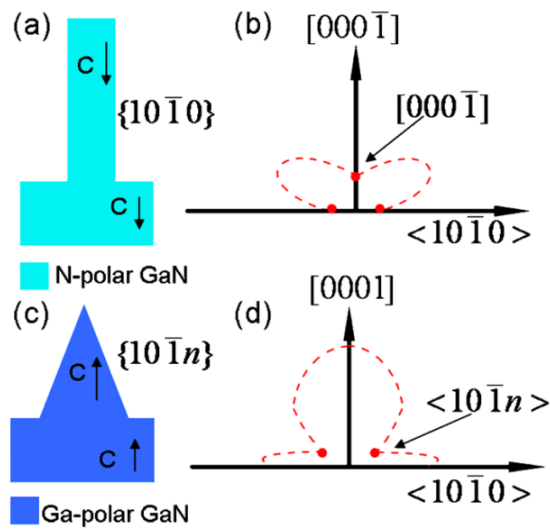


FIGURE 2.16 – Schémas de coupes de nanostructures de GaN de polarité (a) N et (c) Ga montrant la croissance suivant une morphologie préférentielle. Les diagrammes cinétiques de Wulff correspondant dans le plan $(11\bar{2}0)$ sont données en (b) et (d) : les points correspondent aux facettes observées, et les lignes pointillées correspondent aux valeurs extrapolées de vitesses [33].

Références du chapitre 2

- [1] T. S. Zheleva, O. H. Nam, W. M. Ashmawi, J. D. Griffin, and R. F. Davis, *J. Cryst. Growth* **222**, 706 (1997).
- [2] S. Kitamura, K. Hiramatsu, and N. Sawaki, *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* **34** (1995).
- [3] K. Hiramatsu, K. Nishiyama, M. Onishi, H. Mizutani, M. Narukawa, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, and T. Maeda, *J. Cryst. Growth* **221**, 316 (2000).
- [4] D. Y. Song, A. Chandolu, N. Stojanovic, S. a. Nikishin, and M. Holtz, *J. Appl. Phys.* **104**, 064309 (2008).
- [5] Q. Sun, C. D. Yerino, B. Leung, J. Han, and M. E. Coltrin, *J. Appl. Phys.* **110**, 053517 (2011).
- [6] D. Du, D. J. Srolovitz, M. E. Coltrin, and C. C. Mitchell, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 1 (2005).
- [7] V. N. Bessolov, E. V. Konenkova, S. A. Kukushkin, A. V. Osipov, and S. N. Rodin, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **38**, 75 (2014).
- [8] M. Mayumi, F. Satoh, Y. Kumagai, K. Takemoto, and A. Koukitu, *J. Cryst. Growth* **237-239**, 1143 (2002).
- [9] D. D. Koleske, M. E. Coltrin, A. A. Allerman, K. C. Cross, C. C. Mitchell, and J. J. Figiel, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1170 (2003).
- [10] E. Zavarin, D. Sizov, W. Lundin, A. Tsatsulnikov, R. Talalaev, A. Kondratyev, and O. Bord, In-situ investigations of GaN chemical instability during MOCVD, in *Proc. - Electrochem. Soc.*, volume 09, pp. 299–305, 2005.
- [11] S. Li, S. Fuending, X. Wang, S. Merzch, M. Al Suleiman, J. D. Wei, H. H. Wehmann, A. Waag, W. Bergbauer, and M. Strassburg, *Cryst. Growth Des.* **11**, 1573 (2011).
- [12] B. L. VanMil, H. Guo, L. J. Holbert, K. Lee, T. H. Myers, T. Liu, and D. Korakakis, *J. Vac. Sci. Technol. B* **22**, 2149 (2004).
- [13] J. E. Northrup and J. Neugebauer, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3429 (2004).
- [14] R. M. Feenstra, Y. Dong, C. D. Lee, and J. E. Northrup, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **23**, 1174 (2005).
- [15] H. Miyake, S. Bohyama, M. Fukui, K. Hiramatsu, Y. Iyechika, and T. Maeda, *J. Cryst. Growth* **237-239**, 1055 (2002).
- [16] T. Akasaka, Y. Kobayashi, S. Ando, N. Kobayashi, and M. Kumagai, *J. Cryst. Growth* **189/190**, 72 (1998).
- [17] K. Hiramatsu, K. Nishiyama, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, and T. Maeda, *Phys. Status Solidi Appl. Res.* **176**, 535 (1999).

-
- [18] H. Miyake, A. Motogaito, and K. Hiramatsu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 1000 (1999).
- [19] H. Miyake, K. Nakao, and K. Hiramatsu, *Superlattices Microstruct.* **41**, 341 (2007).
- [20] R. Zhang, L. Zhang, D. M. Hansen, M. P. Boleslawskic, K. L. Chen, D. Q. Lu, B. Shen, Y. D. Zheng, and T. F. Kuech, *GaN Relat. Alloy. Symp. Relat. Alloy. Symp.* , G4.7/6 pp.1028 (1999).
- [21] C. Liu, P. a. Shields, Q. Chen, D. W. E. Allsopp, W. N. Wang, C. R. Bowen, T. L. Phan, and D. Cherns, *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* **7**, 32 (2010).
- [22] S. Haffouz, B. Beaumont, and P. Gibart, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **3** (1998).
- [23] S. Y. Bae, K. Lekhal, H. J. Lee, J. W. Min, D. S. Lee, Y. Honda, and H. Amano, *Phys. Status Solidi Basic Res.* (2017).
- [24] S. D. Hersee, X. Sun, and X. Wang, *Nano Lett.* **6**, 1808 (2006).
- [25] Y.-T. Lin, T.-W. Yeh, and P. Daniel Dapkus, *Nanotechnology* **23**, 465601 (2012).
- [26] B. O. Jung, S.-Y. Bae, Y. Kato, M. Imura, D.-S. Lee, Y. Honda, and H. Amano, *CrystEngComm* **16**, 2273 (2014).
- [27] R. Koester, J. S. Hwang, C. Durand, D. L. S. Dang, and J. Eymery, *Nanotechnology* **21**, 015602 (2010).
- [28] X. Wang, S. Li, S. Fuending, H. H. Wehmann, M. Strassburg, H.-J. Lugauer, U. Steegmüller, and A. Waag, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **46**, 205101 (2013).
- [29] T. Markurt, L. Lymperakis, J. Neugebauer, P. Drechsel, P. Stauss, T. Schulz, T. Remele, V. Grillo, E. Rotunno, and M. Albrecht, *Phys. Rev. Lett.* **110** (2013).
- [30] X. J. Chen, B. Gayral, D. Sam-Giao, C. Bougerol, C. Durand, and J. Eymery, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 3 (2011).
- [31] K. Choi, M. Arita, and Y. Arakawa, *J. Cryst. Growth* **357**, 58 (2012).
- [32] V. Jindal and F. Shahedipour-Sandvik, *J. Appl. Phys.* **106** (2009).
- [33] X. J. Chen, G. Perillat-Merceroz, D. Sam-Giao, C. Durand, and J. Eymery, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 151909 (2010).

3

SAG sur polarité N : Première étape

Le chapitre précédent a permis de mettre en évidence le rôle majeur de la réactivité des différents plans du GaN au cours de sa croissance. Après les difficultés rencontrées lors de la mise en place de notre procédé pour le matériau de polarité Ga, une analyse du SAG du nitrure de gallium de polarité N s'est révélée nécessaire. Celle-ci fera l'objet de ce troisième chapitre qui s'intéresse plus particulièrement à la première étape du SAG.

Cette troisième partie commencera par une analyse de l'orientation $[000\bar{1}]$ du matériau. Les conditions permettant son obtention seront tout d'abord présentées, ainsi que les applications visées par le matériau de polarité N et les spécificités liées à cette polarité, notamment la stabilité des facettes. Nous verrons qu'une adaptation de notre procédé SAG se révèle nécessaire, tant au niveau des substrats utilisés que des conditions de croissance. La deuxième partie de ce chapitre s'intéressera alors à la mise en œuvre de la première étape de ce procédé, avec l'analyse de l'influence des conditions de croissance et du design du masque sur la morphologie. Enfin, des caractérisations effectuées sur le matériau épitaxié permettront d'étudier sa qualité cristalline et de valider les conditions de la première étape de croissance.

3.1 GaN de polarité N

Afin de débiter ce chapitre, une étude de la polarité N du GaN va être réalisée. Pour cela, les méthodes de croissance permettant l'obtention de cette orientation cristalline seront détaillées, ainsi que les applications visées par l'utilisation de GaN $[000\bar{1}]$. Comme évoqué précédemment, cette polarité entraîne des différences par rapport au matériau Ga-polaire, au niveau de la morphologie de surface mais également de l'incorporation d'impuretés. Une revue de l'état de l'art des spécificités décrites dans la littérature sera donc ensuite effectuée. Enfin, l'influence de cette polarité sur la stabilité des facettes du matériau sera présentée

3.1.1 Croissance de GaN N-polaire

Une inversion de la polarité du matériau peut être obtenue grâce à un traitement apporté en cours de croissance. En effet, une modification de l'orientation cristalline a été démontrée en effectuant un fort dopage Mg du matériau [1, 2]. De plus, cette technique se révèle réversible, une démonstration d'inversion ayant également été effectuée depuis polarité N vers une polarité Ga [3]. L'utilisation de magnésium entraîne cependant un fort dopage p du matériau, la présence de fautes d'empilement dans le plan prismatique et/ou de dislocations vis dans la couche de polarité inversée [1].

La croissance directe de GaN $[000\bar{1}]$ dépend du substrat utilisé, des conditions d'initiation de croissance, mais également de la technique de croissance employée. Sur saphir, par exemple, des résultats contraires sont observés selon que l'on travaille en EPVOM ou EJM. Dans le premier cas, une nitruration du substrat mène à la formation d'une fine couche d'AlN de polarité N en surface. Celle-ci permet alors la croissance de matériau $[000\bar{1}]$ [4, 5]. En EJM, au contraire, du GaN N-polaire est directement obtenu sur saphir, alors qu'une couche tampon d'AlN déposée à haute température convertit la polarité [6–8].

Tandis que la polarité du matériau épitaxié sur saphir dépend des conditions d'initiation de croissance, celle du matériau crû sur SiC est directement déterminée par l'orientation du substrat. Un matériau N-polaire sera ainsi obtenu sur la face C et une polarité Ga sur la face Si [9].

La plupart des études concernant la polarité N ont été réalisées sur les deux types de substrat précédemment évoqués. En effet, peu de publications rapportent la croissance sur silicium [10, 11]. Ceci est dû à sa forte réactivité [12] qui rend difficile la croissance d'une couche d'AlN de polarité N de bonne qualité cristalline : une nitruration de la surface du silicium survient rapidement en présence d'ammoniac, pouvant mener à la formation de SiN amorphe qui détériore la qualité cristalline de la couche d'AlN.

A ce jour, seule l'EJM a permis une croissance d'une couche N-polaire de bonne qualité. Pour cela, deux techniques ont été développées. La première consiste à éviter la formation de SiN en venant déposer plusieurs monocouches d'aluminium à la surface du substrat [13]. Pour la seconde, un monocristal de SiN est intentionnellement crû afin de servir de couche tampon pour la croissance d'AlN de polarité N [14]. Dans les deux cas, un strict contrôle des conditions d'épitaxie est nécessaire afin d'assurer une bonne qualité cristalline et d'empêcher une croissance multipolaire.

3.1.2 Applications

L'orientation $[000\bar{1}]$ fournit au GaN des propriétés différentes de celles du matériau Ga-polaire. L'utilisation de la polarité N présente donc un intérêt pour diverses applications

qui vont être présentées ici.

3.1.2.1 Optoélectronique

Le GaN de polarité N présente des propriétés intéressantes pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques. En effet, lors de la croissance de puits quantiques (MQW, de l'anglais *multiple quantum wells*) InGaN/GaN, une plus importante incorporation d'indium a été mise en évidence sur le matériau $[000\bar{1}]$ [15, 16]. Celle-ci serait due à une couverture quasi-immédiate de l'In adsorbé sur le plan -c par une couche d'azote. Passivée par l'hydrogène en présence dans le réacteur (comme nous le verrons dans la section 3.1.3.4), celle-ci empêche alors la désorption de l'indium. De plus, des simulations ont montré de meilleurs confinement et répartition des porteurs dans les puits, avec l'absence de barrières de potentiel pour l'injection des électrons et des trous (Figure 3.1). Ceci entraîne une amélioration de l'efficacité d'injection et donc une diminution du courant seuil, accompagnée d'une réduction du droop [17–19].

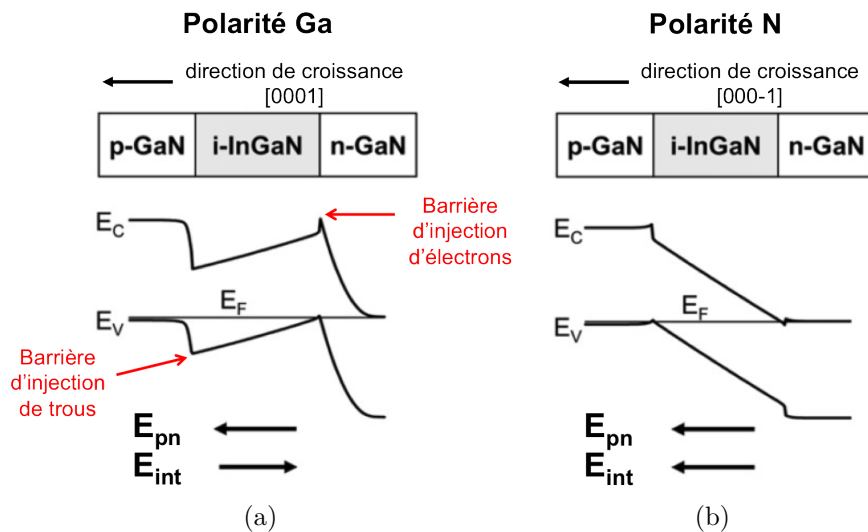


FIGURE 3.1 – Hétérostructures LED n-GaN/InGaN/p-GaN de polarité (a) Ga et (b) N accompagnées de leurs diagrammes de bande d'énergie respectifs (d'après [20]). Les schémas montrent également la direction du champ électrique inhérent à la jonction p-n (E_{pn}) ainsi que celle du champ électrique de polarisation interne (E_{int} , dû aux polarisations spontanée et piézoélectrique). L'absence de barrières de potentiel pour l'injection d'électrons et de trous est constatée pour le matériau orienté $[000\bar{1}]$, permettant une meilleure efficacité d'injection et donc une diminution du courant seuil.

3.1.2.2 Transistors

L'absence de symétrie dans la structure wurtzite induit une polarisation du GaN selon l'axe c. Le matériau N-polaire présente alors une inversion du champ électrique par rapport à celui de polarité Ga. Les différences induites peuvent être mises à profit au

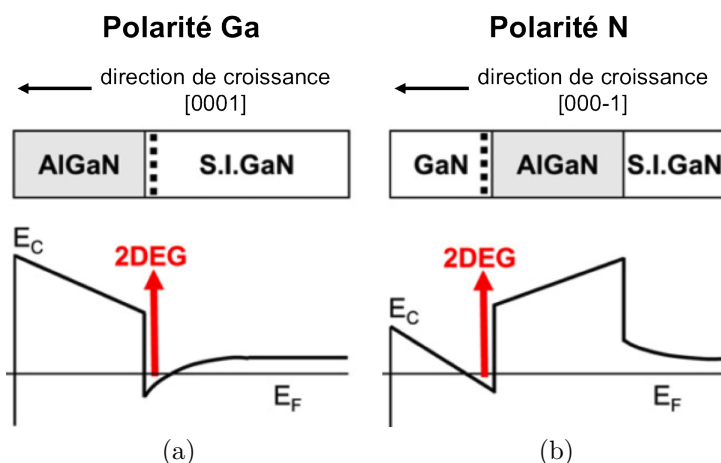


FIGURE 3.2 – Hétérostructures HEMT AlGaN/GaN pour une orientation (a) [0001] et (b) [000 $\bar{1}$] du matériau accompagnées de la représentation schématique de leur bande de conduction respective (d’après [20]). Pour le matériau de polarité N, le 2DEG se forme au-dessus de la couche barrière d’AlGaN qui joue alors le rôle de *back-barrier*.

sein de transistors à haute mobilité d’électrons (HEMTs, de l’anglais *high electron mobility transistor*). Un meilleur confinement des électrons est ainsi observé dans ces structure avec le positionnement du gaz d’électrons bidimensionnel (2DEG, *2D electron gas*) au-dessus de la couche d’AlGaN. Cette dernière forme alors une forte *back-barrier* [21,22], observable dans la Figure 3.2. Une résistance de contact réduite est également rapportée, avec des valeurs minimales de 0,027 Ω .mm [23]. Ces structures permettent aussi d’améliorer la modularité des dispositifs [24].

3.1.2.3 Autres applications

Le GaN N-polaire a principalement été étudié pour les applications présentées ci-dessus. Cependant, des études ont également relevé l’intérêt de cette orientation cristalline pour la réalisation de cellules solaires [25], de diodes Zener [26] ou de capteurs [27].

3.1.3 Spécificités de la polarité N

3.1.3.1 Morphologie de surface

Le GaN de polarité azote présente généralement une moins bonne qualité de surface que le matériau de polarité métal. En effet, alors que le matériau Ga-polaire démontre communément une surface lisse, la présence de structures hexagonales à la surface du nitrure de gallium orienté [000 $\bar{1}$] est reportée lors de la croissance sur différents substrats [10, 28, 29], comme le montre la Figure 3.3. Celles-ci entraînent une augmentation de la rugosité de surface du matériau, ce qui peut être préjudiciable pour le dépôt ultérieur de couches homogènes, et donc pour la réalisation de dispositifs. La formation de ces

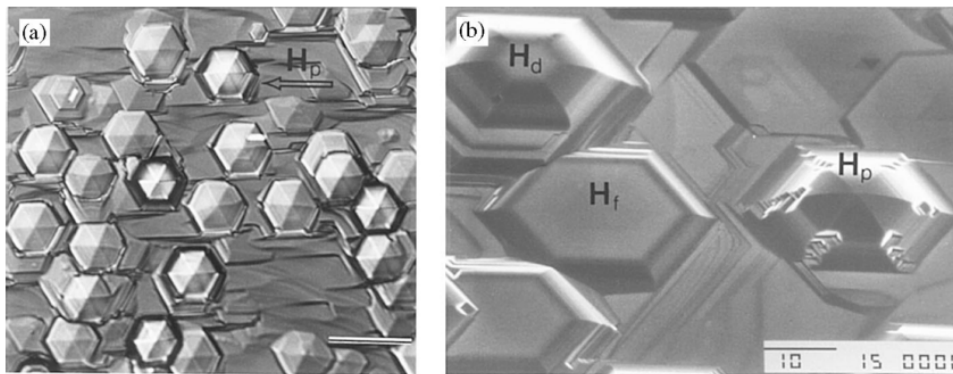


FIGURE 3.3 – (a) Image au microscope optique montrant la présence d’*hilllocks* à la surface de GaN de polarité N. (b) Image MEB montrant les différents types de «monticules» : pyramides complètes (notées H_p), tronquées (H_d) et plateaux (H_f). Le marqueur représente 100 μm . [29]

«monticules» (*hilllocks* en anglais) s’explique par la croissance de matériau de polarité Ga lors de la reprise d’épitaxie (sur GaN free standing ou template) ou de la nitruration [29, 30]. La croissance de GaN $[000\bar{1}]$ présentant une surface plane a cependant été démontrée en utilisant des substrats désorientés ou par un contrôle précis de la nitruration lors de la croissance par EJM et EPVOM [10, 31, 32]. La rugosité de la surface est ainsi réduite tout en favorisant la croissance unipolaire de GaN $[000\bar{1}]$.

3.1.3.2 Incorporation d’impuretés

Outre la qualité de surface, un des principaux problèmes pour la réalisation de dispositifs à partir de GaN N-polaire est la forte incorporation d’impuretés dans le matériau. Pour des applications optoélectroniques, notamment, celles-ci entraînent la présence de courants de fuite limitant les performances.

Le carbone et l’oxygène représentent les principales impuretés retrouvées dans le GaN. La présence du premier est due à l’utilisation de précurseurs organométalliques. Il s’agit d’un dopant amphotère pour la plupart des semi-conducteurs. Cependant, il s’incorpore de manière préférentielle sur les sites N dans le GaN en raison de la grande différence de rayon entre les atomes de carbone et de gallium. Il agit alors comme un donneur superficiel, mais des rapports font également état d’un comportement accepteur dans certaines conditions [33–35]. Des liens ont également été établis entre sa présence et l’observation d’une bande jaune de luminescence centrée autour de 2,2 - 2,3 eV [36–38].

De son côté, l’oxygène peut provenir d’impuretés dans les précurseurs ou les gaz, d’une contamination de la surface du substrat, ou peut se retrouver dans le réacteur lors de l’ouverture de celui-ci. Il s’incorpore également sur les sites N pour former des niveaux donneurs superficiels.

Dans des conditions de croissance EPVOM standard, c'est-à-dire avec le gallium comme réactif limitant et une forte présence d'azote dans le réacteur (due à la décomposition de l'ammoniac), les surfaces $+c$ et $-c$ du GaN sont toutes deux considérées comme terminées par des atomes d'azote pendant la croissance. La plus grande concentration d'impuretés dans le GaN de polarité N s'explique par la structure cristalline du matériau : les impuretés formant trois liaisons avec la dernière couche de gallium en surface contre une seule pour la polarité métal, celles-ci peuvent moins facilement désorber. La formation d'une liaison plus forte (chimisorption) entre l'azote ou l'impureté et la surface ($000\bar{1}$) par rapport à celle observée sur la surface (0001) (physisorption) est également envisagée comme une cause de cette différence d'incorporation.

Des valeurs de concentrations en carbone et oxygène respectivement 10 et 100 fois plus importantes que sur polarité Ga ont ainsi été mesurées [39]. Ces résultats ont cependant été relevés sur des échantillons présentant des *hillocks* à leur surface. Une plus grande incorporation d'impuretés sur les plans semi-polaires que sur les plans de polarité azote ayant été démontrée [40], ces fortes concentrations peuvent donc en partie être expliquées par la présence d'une polarité mixte à la surface de l'échantillon (N sur la couche 2D, Ga au sommet des *hillocks* et semi-polaire sur leurs flancs).

Les Figures 3.4(a) et 3.4(b) présentent des mesures de concentration respectivement en oxygène et carbone obtenues par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS de l'anglais *secondary ion mass spectrometry*) pour du GaN de polarité Ga et de polarité N épitaxié sur substrats désorientés (présentant une surface lisse). La variation de la concentration en impuretés dans le matériau est observée en fonction de plusieurs paramètres de croissance. On constate que l'oxygène présente toujours des concentrations au moins 10 fois plus élevées sur polarité N que sur polarité Ga, oscillant entre 2×10^{17} et $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ en fonction des conditions de croissance. Cependant, le taux de carbone incorporé se révèle ici plus faible que sur polarité Ga, avec des valeurs mesurées à environ $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Des mesures de photoluminescence (PL) notant la présence d'une bande jaune moins intense sur polarité N corroborent ces résultats [41].

Des concentrations en oxygène et en carbone respectivement de 2×10^{16} et $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ont pu être atteintes en contrôlant les conditions de croissance ainsi que la pureté des précurseurs [42]. D'autres études menées sur des substrats différents ont également mis en évidence le rôle du saphir sur la concentration en oxygène [42]. Le développement du SAG sur silicium pourrait donc permettre de limiter encore davantage l'incorporation d'impuretés dans le matériau.

3.1.3.3 Densité de dislocations

Peu de rapports dans la littérature donnent des valeurs de densité de dislocations dans le GaN N-polaire, et les seuls résultats présentés sont contradictoires. Quelques groupes

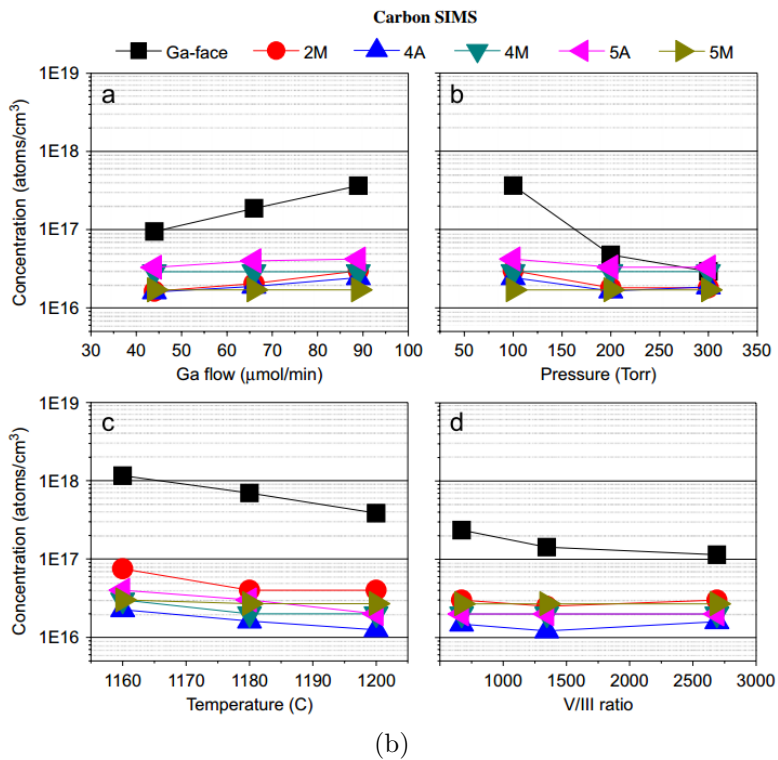
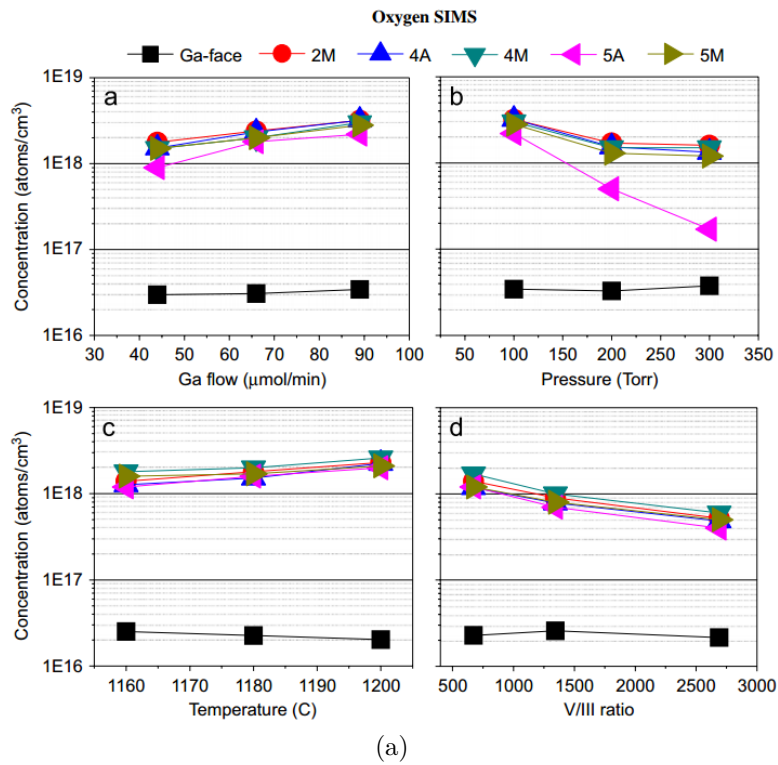


FIGURE 3.4 – Mesures SIMS de la concentration (a) en oxygène et (b) en carbone en fonction des conditions de croissance (flux molaire de gallium, pression, température et rapport V/III) pour des croissances réalisées sur substrats saphir de polarité Ga (Ga-face) et N désorientés dans les directions $[10\bar{1}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (2M, 4M et 5M : désorientations respectives de 2, 4 et 5°) et $[11\bar{2}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (4A et 5A : désorientations respectives de 4 et 5°) [43].

ont ainsi relevé la présence d'une plus grande densité pour cette polarité que pour l'orientation [0001] [44, 45]. Une explication de cette différence peut être trouvée dans la nucléation du GaN polarité N : une grande densité de germes est formée et leur coalescence rapide entraîne la formation de dislocations du fait de leur désorientation respective. Cependant, une autre publication fait état d'une densité de dislocations réduite par rapport à la polarité métal [31], pouvant résulter d'un meilleur contrôle de la germination en début de croissance. A notre connaissance, aucun consensus n'a été à ce jour publié à ce sujet.

Nous venons de voir que malgré des différences de morphologie de surface et d'incorporation d'impuretés, le GaN de polarité N présente un réel intérêt pour des applications diverses. Avant d'étudier le SAG de cette orientation cristalline, une étude de la stabilité des facettes est nécessaire afin de comprendre les différences de morphologie entre les deux polarités et leurs origines.

3.1.3.4 Influence de la polarité N sur la stabilité des facettes

L'adsorption et la migration des espèces à la surface d'un matériau dépendent de l'arrangement atomique de celle-ci et de sa réactivité. La Figure 3.5 présente la structure des surfaces +c ([0001]) et -c ([000 $\bar{1}$]) afin de comprendre les différences de comportement du matériau de polarité N par rapport à celui de polarité métal. Nous avons précédemment vu que dans des conditions de croissance EPVOM standard, c'est-à-dire avec le gallium comme réactif limitant et une forte présence d'azote dans le réacteur (due à la décomposition de l'ammoniac), les deux types de surfaces sont considérés comme terminés par des atomes d'azote pendant la croissance. Cependant, alors que l'azote sur la surface +c présente trois liaisons pendantes orientées dans la direction [0001], les atomes N sur la surface -c n'en présentent qu'une seule dans la direction [000 $\bar{1}$]. L'adsorption du gallium sera donc plus forte lors de la croissance de matériau de polarité métallique. A l'inverse, l'adhésion du Ga sur une surface -c est énergétiquement plus faible, assurant une plus grande mobilité de celui-ci [46]. Cette différence explique la vitesse de croissance plus faible observée dans la direction [000 $\bar{1}$] [47].

La mobilité du métal est également limitée par la densité de sites d'adsorption stables, représentés sur les Figures 3.5(b) et (d) par des cercles en pointillés. Pour une orientation +c, une forte densité de présence de ces sites est observée. Le gallium est alors rapidement adsorbé sur l'un d'entre eux. Dans le cas du matériau N, les sites les plus stables se trouvent au niveau des marches de croissance, présentant une liaison pendante d'un atome d'azote de la couche inférieure et deux liaisons provenant de l'atome N de la couche supérieure. La mobilité est donc moins limitée, et un mode de croissance 2D, également appelé mode Frank-van der Merwe, est donc favorisé.

L'arrangement atomique des différents plans du GaN influence la morphologie du

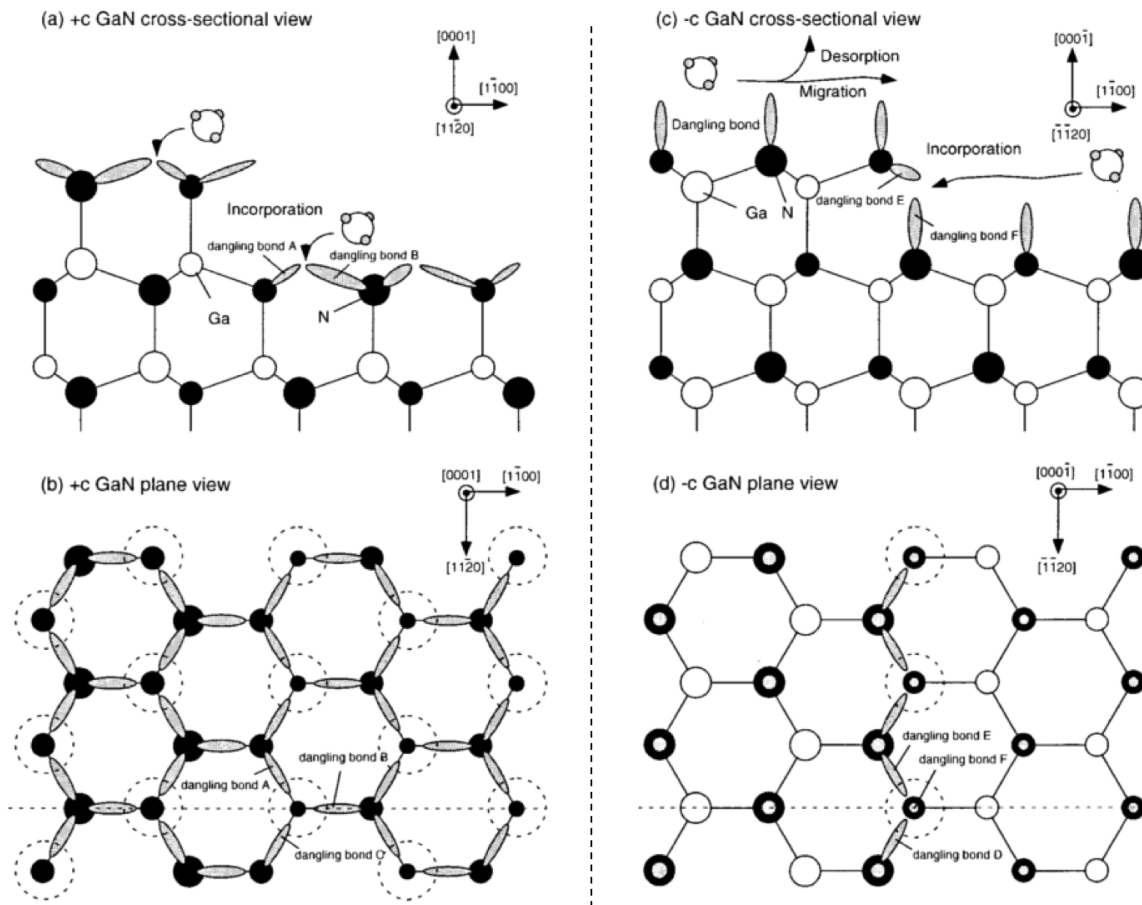


FIGURE 3.5 – Structures atomiques des facettes (a-b) $[0001]$ et (c-d) $[000\bar{1}]$ du GaN projetées dans les plans (a et c) $[11\bar{2}0]$ et (b) $[0001]$ et (d) $[000\bar{1}]$ [46]. Les cercles en pointillés indiquent la localisation des sites d'adsorption les plus stables.

matériau épitaxié. En effet, deux structures distinctes peuvent être observées sur la Figure 3.6, avec l'observation de plans $(000\bar{1})$ et $(1\bar{1}00)$ dans la direction de croissance $[000\bar{1}]$ ou de plans $(1\bar{1}01)$ dans la direction $[0001]$. Ceci s'explique par une passivation différente des facettes dans les deux directions [48]. Comme le montre la Figure 3.7(a), pour le matériau de polarité N, l'hydrogène présent dans le réacteur vient former des liaisons N-H à la surface du plan $(000\bar{1})$. Celui-ci se trouve alors stabilisé, et sa vitesse de croissance s'en retrouve réduite. Nous avons vu précédemment que pour un front de croissance convexe, la morphologie est déterminée par les facettes présentant la plus faible vitesse de croissance. La polarité N favorise donc la présence du plan -c après croissance, au contraire de l'orientation $[0001]$.

Concernant les flancs du matériaux, deux familles de plans cristallins peuvent être formées : les plans r ($\{1\bar{1}0\bar{1}\}$, terminés par des atomes de Ga) et les plans m ($\{1\bar{1}00\}$, terminés par une alternance Ga/N). Les atomes de Ga en surface du premier type de plan sont alternativement doublement ou triplement liés avec les atomes d'azote de la couche sous-jacente. Ceux présentant deux liaisons sont donc moins stables et sont plus facilement attaqués par l'hydrogène en présence dans le réacteur. Celui-ci vient casser les

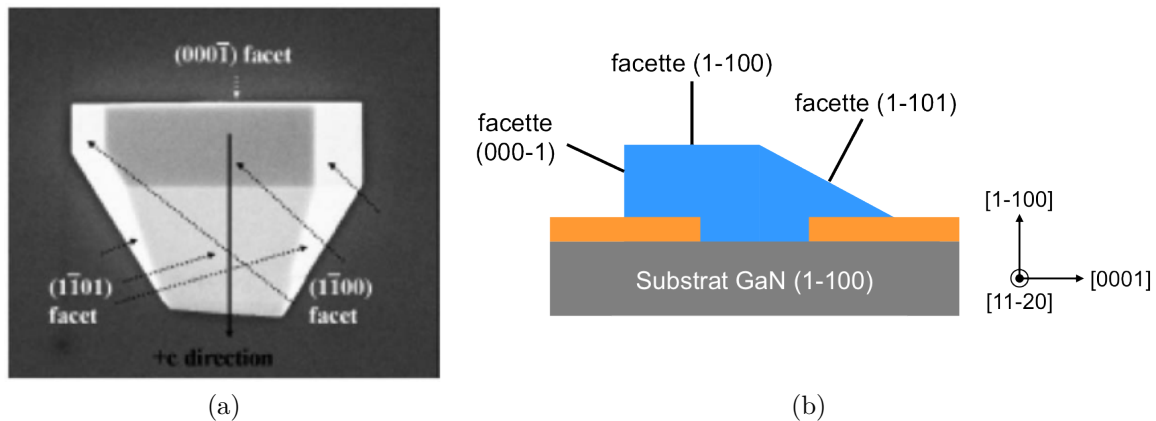


FIGURE 3.6 – (a) Image MEB du SAG de GaN sur un substrat orienté $[1\bar{1}00]$ et (b) schéma en section transversale mettant en évidence les différents types de facettes obtenues dans les directions $\pm c$ (d'après [49]).

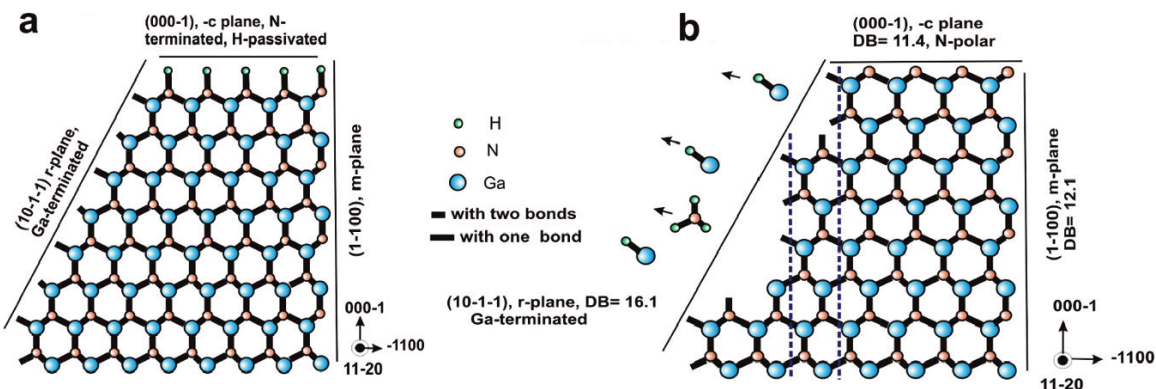


FIGURE 3.7 – (a) Schéma de la structure atomique du GaN N-polaire avec démonstration de la stabilisation du plan $(000\bar{1})$ par la formation de liaisons N-H avec l'hydrogène présent dans le réacteur. (b) Schéma de la gravure des plans r par l'hydrogène favorisant la présence de plans m, plus stables. [48].

liaisons Ga-N et graver ces plans [50, 51], comme le montre la Figure 3.7(b). Au contraire, la surface des facettes m est plus stable thermodynamiquement du fait des liaisons triples de chaque Ga en surface avec les atomes d'azote voisins. La gravure des plans r se produit donc jusqu'à former ces facettes verticales (représentées sur la figure par des lignes verticales en pointillés). Ce phénomène explique la présence exclusive de plans m sur les flancs du GaN épitaxié dans la direction -c dans la Figure 3.6.

Alors que l'étude du SAG de GaN Ga-polaire a montré la présence quasi-exclusive de flancs semi-polaires pour une large gamme de conditions de croissance, nous voyons ici que la polarité N favorise l'obtention d'une surface plane et de flancs verticaux. Grâce à ces informations, des diagrammes cinétiques de Wulff prenant en compte la polarité du matériau ont été établis [49, 52]. Un exemple est donné dans la Figure 3.8. Pour la polarité Ga, on observe bien une forte stabilité des plans $\{1\bar{1}01\}$, présentant la vitesse de croissance la plus faible (voir Figure 3.8(e)). En ce qui concerne l'orientation -c du matériau, une

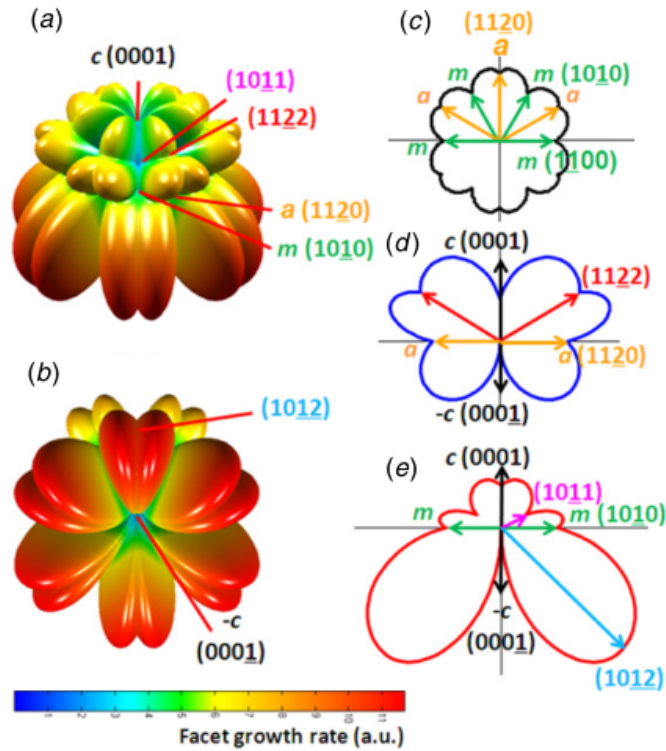


FIGURE 3.8 – (a-b) Diagrammes cinétiques 3D de Wulff prenant en compte la différence de polarité du GaN pour une pression dans le réacteur et un V/III faibles. (a) montre l'hémisphère correspondant à la polarité Ga alors que (b) montre l'hémisphère N. (c-e) diagrammes cinétiques 2D de Wulff dans les plans (c) c, (d) m et (e) a. [52]

grande stabilité du plan $(000\bar{1})$ est observée, ainsi que la vitesse de croissance limitée des plans m. Ces informations sont en adéquation avec la structure épitaxiée observée dans la Figure 3.6.

3.2 Procédé SAG sur polarité N

La croissance sélective de GaN N-polaire favorise l'apparition des plans $(000\bar{1})$ et $\{1\bar{1}00\}$. Une modification de notre procédé SAG est donc nécessaire afin de s'adapter à cette morphologie. La Figure 3.9 présente le nouveau procédé. Au lieu de faire croître des pyramides, des plots de GaN sont épitaxiés en sortie de trous, comme le montre la Figure 3.9(c). Ceux-ci ne présentant pas de flancs inclinés, davantage de dislocations devraient se propager à la surface du matériau. Cependant, une courbure des défauts est espérée au niveau des flancs des structures épitaxiées. En effet, si la croissance de plans m est largement favorisée, la présence de plans r peut également être observée au cours de la croissance (avant leur gravure). Les dislocations peuvent alors se courber au niveau de ceux-ci, réduisant la densité de dislocations dans les zones élargies des pseudo-substrats. De tels mécanismes de courbure de dislocations ont précédemment été observés lors de la croissance de fils de GaN [53–55].

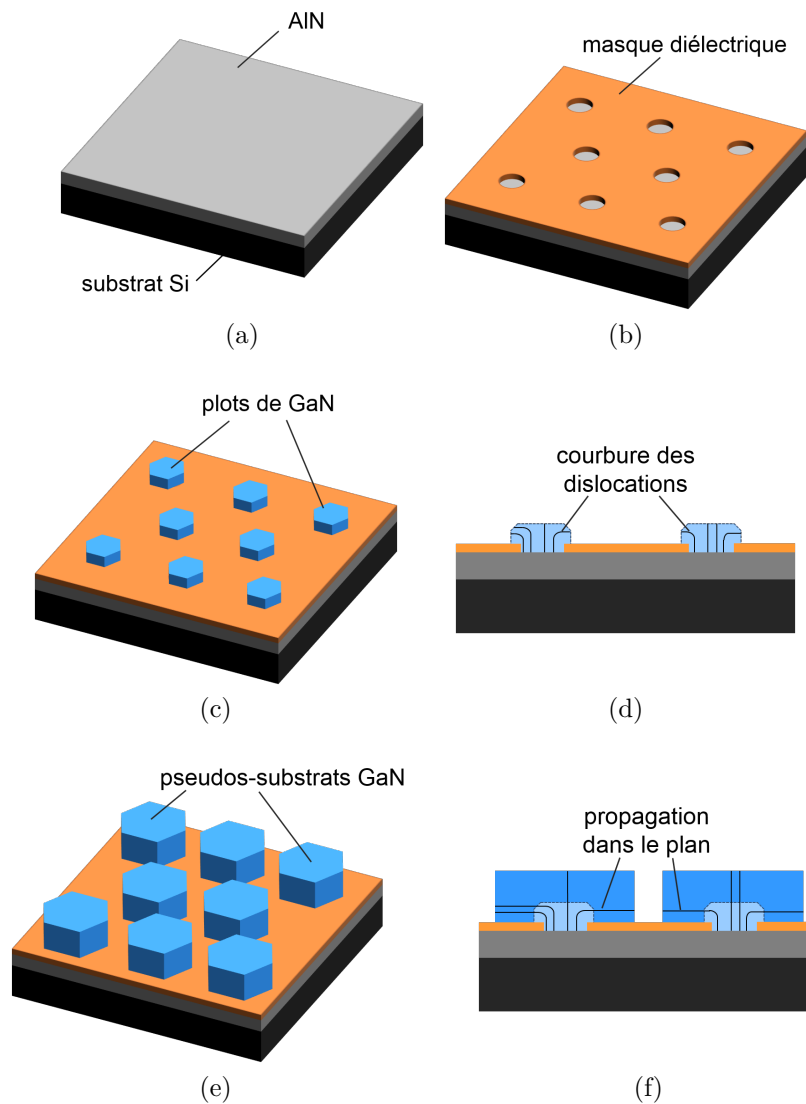


FIGURE 3.9 – Représentation schématique du procédé SAG modifié : (a) dépôt d’AlN polarité N sur le substrat silicium, (b) dépôt et lithographie d’un masque diélectrique présentant des ouvertures circulaires, (c) croissance de plots de GaN polarité N à travers les trous, (d) courbure des dislocations au niveau des flancs du matériau (vue en cross-section), (e) élargissement des plots pour former des pseudo-substrats de GaN, (f) propagation des dislocations courbées dans le plan (vue en cross section).

3.3 Paramètres de croissance

3.3.1 Substrats utilisés

Nous avons évoqué dans la section 3.1.1 de ce chapitre les difficultés rencontrées pour l’obtention d’une couche d’AlN N-polaire monocristalline sur silicium. Afin d’éviter ces problèmes, une alternative simple a été utilisée au cours de cette thèse : la croissance d’AlN par dépôt physique en phase vapeur (ou PVD, *physical vapor deposition* en anglais).

3.3.1.1 Avantages et inconvénients de l'utilisation d'AlN PVD polarité N

Cette méthode permet un dépôt rapide de la couche tampon. Cette dernière est alors de polarité N, mais présente l'inconvénient d'être texturée : le matériau présente une structure colonnaire (typique de la PVD) constituée de grains orientés selon l'axe -c. Plusieurs de ces grains peuvent alors être présents dans les ouvertures du masque, entraînant la croissance d'une couche également texturée. Cependant, l'utilisation de cette technique permet une absence de relation épitaxiale avec le substrat. La croissance de GaN hexagonal sur silicium d'orientation (100), d'utilisation plus courante que la (111) en microélectronique, est ainsi facilitée. Des caractérisations (non montrées ici) de la qualité cristalline par diffraction aux rayons X (DRX) et de l'état surfacique de l'AlN par microscopie à force atomique (AFM, de l'anglais *atomic force microscopy*) n'ont ainsi montré aucune différence lors de la croissance sur les deux orientations cristallines du silicium ((100) et (111)). Pour cette étude, un seul type de substrat a donc été utilisé : 100 nm d'AlN PVD déposés sur du silicium (100) de 750 μm d'épaisseur.

3.3.1.2 Qualité cristalline de la couche et taille des grains d'AlN PVD

L'orientation de la couche a été étudiée par DRX. Comme le montre la Figure 3.10(a), les raies (002) et (004) ont été observées aux angles 2Θ de $36,03^\circ$ et $76,40^\circ$ attendus pour un échantillon orienté suivant l'axe $\langle 0001 \rangle$, démontrant la croissance suivant cette direction. La rocking curve de la raie (002) présente une largeur à mi-hauteur de $3,3^\circ$. La même valeur est obtenue sur Si (111). Celle-ci met en évidence l'importante mosaïcité du matériau, les valeurs obtenues pour des couches d'AlN de bonne qualité sur silicium étant généralement de l'ordre de $0,3 - 1^\circ$ [56–59].

Des mesures en incidence rasante ont également été réalisées afin d'observer la texturation

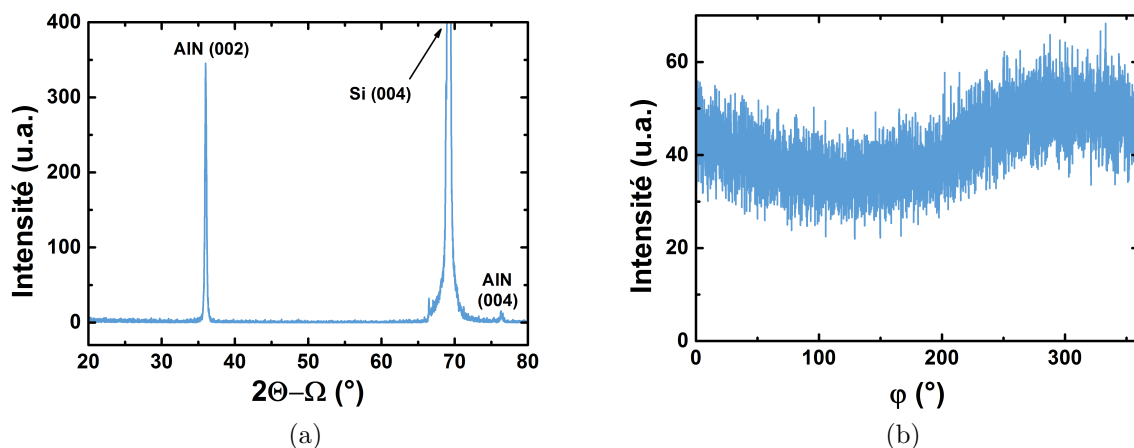


FIGURE 3.10 – Diffractogrammes obtenus par DRX pour l'AlN PVD : (a) $2\Theta-\Omega$ en incidence standard et (b) φ pour la raie (100) en incidence rasante. Ces résultats montrent la texturation de la couche dans la direction c.

de la couche. La Figure 3.10(b) montre le diffractogramme obtenu par un φ -scan réalisé pour la raie (100). Ne présentant aucune raie, celui-ci montre bien l'absence d'ordre cristallographique à l'échelle macroscopique dans le plan. Les résultats obtenus par les mesures hors plan et dans le plan mettent donc en évidence la texturation de la couche d'AlN suivant l'axe c .

La méthode de Scherrer a ensuite été appliquée afin de déterminer la taille des cristallites dans notre couche. Celle-ci est reliée à la largeur des pics par la formule du même nom :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\frac{2\theta}{2})}$$

où D est la taille de domaine étudié, K une constante, λ la longueur d'onde du faisceau incident, β la largeur de la raie et 2θ l'angle du rayonnement dévié. Pour les échantillons caractérisés, la taille des cristallites mesurée dans la direction c correspond à l'épaisseur de la couche, à savoir 100 nm. Les mesures dans le plan ont confirmé la croissance colonnaire de l'AlN avec un diamètre moyen des grains de l'ordre de 15 nm. La Figure 3.11 donne un aperçu de la structure de la couche. Le diamètre des cristallites d'AlN étant inférieur aux tailles d'ouvertures des masques utilisés au cours de cette thèse, une croissance texturée du GaN sans orientation dans le plan est attendue du fait de la présence de plusieurs grains d'AlN dans chaque trou.

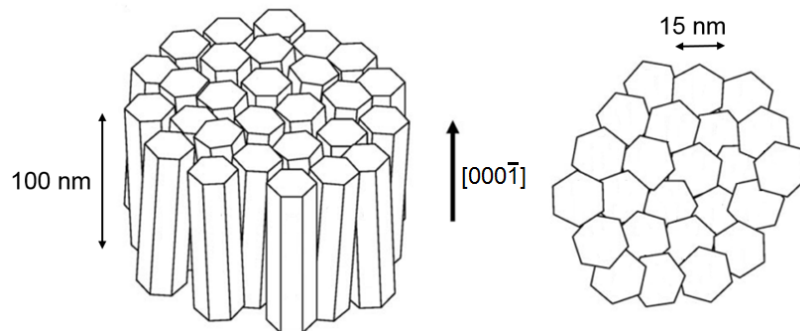


FIGURE 3.11 – Structure et tailles des grains dans la couche d'AlN déduites des mesures DRX (schéma d'après [60]).

3.3.1.3 Rugosité de la couche d'AlN PVD

La rugosité de la couche a été mesurée par AFM. Ces mesures, dont un exemple est donné dans la Figure 3.12, ont permis de relever une rugosité quadratique faible de l'ordre de 0,4 nm.

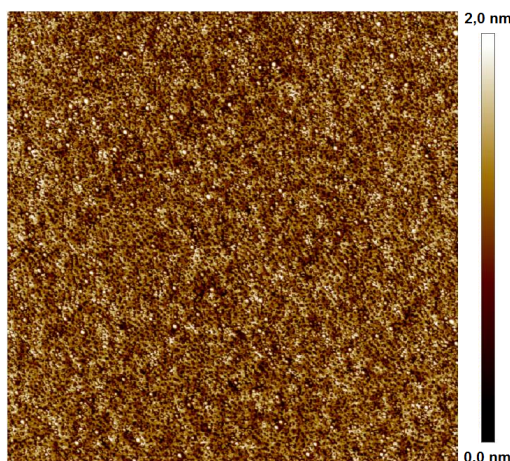


FIGURE 3.12 – Scan AFM d’une zone $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ de la surface de l’AlN déposé sur Si (100) présentant une rugosité quadratique de 0,4 nm.

3.3.2 Conditions de croissance étudiées

Les mêmes conditions de croissance que pour le matériau de polarité Ga ont été étudiées. Seules les températures mesurées diffèrent, du fait de la différence de substrat :

- température de croissance : les températures mesurées sont regroupées en trois groupes, 1025, 1050, 1075°C,
- pression dans le réacteur : 100 et 800 mbar,
- rapport d’éléments V/III : 50, 1175 et 2350,
- le gaz vecteur utilisé : azote ou hydrogène.

Dans tous les cas, le flux total dans le réacteur est maintenu à 20 000 sccm, pour une durée de croissance de 1000 secondes. Les masques A (diamètre trous 2 μm , pas 6 et 10 μm) et C1 (diamètres 70 nm pas 1 μm) ont été utilisés pour réaliser la croissance sélective.

La mise en place du procédé SAG a suivi les deux étapes de croissance présentées dans la partie 3.2. Une étude de l’influence des conditions de croissance et du design du masque a ainsi d’abord été réalisée afin d’obtenir la morphologie «plot» désirée. Celle-ci fait l’objet de la suite de ce chapitre. Les essais d’élargissement visant à la formation des pseudo-substrats de GaN seront présentés dans le chapitre suivant.

3.4 Influence des conditions de croissance sur la morphologie des plots de GaN de polarité N

3.4.1 Gaz porteurs

Nous avons vu que la présence d’hydrogène conditionne la morphologie du GaN de polarité Ga. Pour l’orientation $[000\bar{1}]$, une forte influence de la proportion H_2/N_2 dans

le réacteur a également été mise en évidence [53]. Comme le montre la Figure 3.13, et comme précédemment expliqué dans la partie 3.1.3.4, l'hydrogène vient simultanément passiver les flancs $\{1\bar{1}00\}$ et graver les plans $\{1\bar{1}01\}$, favorisant la croissance verticale, menant ainsi à la croissance de fils sur l'image MEB 3.13(c).

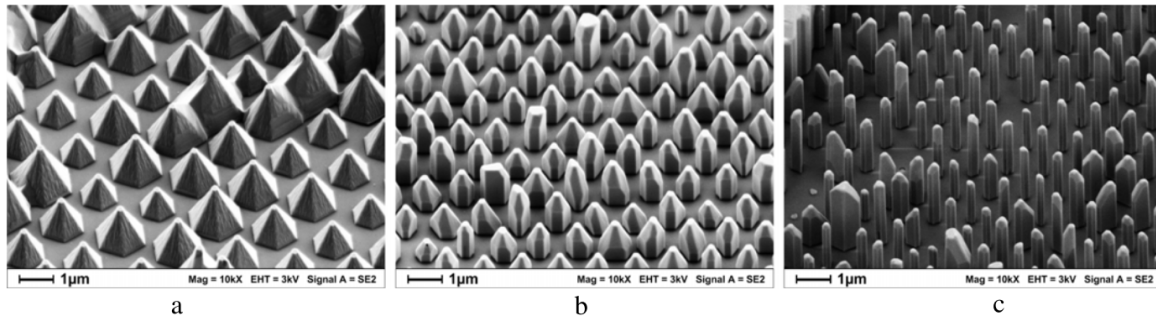


FIGURE 3.13 – Images MEB montrant l'influence du ratio H_2/N_2 sur la morphologie de GaN de polarité N sélectivement épitaxié sur saphir : (a) 0, (b) 0,5 et (c) 2 [53].

Les premiers essais de croissance ont donc été réalisés avec une majorité d'hydrogène dans le réacteur. Comme le montrent les images MEB de la Figure 3.14, différents rapports H_2/N_2 ont été testés. Contrairement aux résultats évoqués ci-dessus, quasiment aucune croissance n'a été observée pour des proportions supérieures à 10%. Ceci pourrait être dû à une plus faible réactivité de surface de l'AlN PVD. Du fait de celle-ci, le matériau présente une vitesse de germination sur le substrat réduite. La vitesse de croissance est alors plus lente que celle de la gravure du GaN par l'hydrogène à la température de croissance utilisée, expliquant l'absence de croissance.

Pour 10% d'hydrogène (Figure 3.14(c)), la croissance est observée dans chaque trou. Cependant, une coalescence incomplète des différents germes (crus à partir des grains de l'AlN) est observée, le gaz porteur favorisant une croissance verticale et limitant la croissance latérale. Seuls les essais réalisés exclusivement sous azote (Figure 3.14(d)) ont montré la coalescence totale des germes, avec alors la formation de plots de GaN présentant plusieurs grains. Les essais de croissance de la première étape du SAG ont donc été menés sous N_2 . Il est important de noter que les plots formés ne démontrent pas d'alignement dans le plan selon une direction cristalline du substrat. Ceci met en évidence l'absence de relation épitaxiale avec le silicium du fait de la texturation de la couche d'AlN.

Les images MEB du Tableau 3.1 présentent les différentes morphologies obtenues aux conditions énoncées dans la section 3.3.2. De fortes différences sont ici observées, mettant en évidence le contrôle nécessaire des paramètres de croissance. L'influence de chacun d'entre eux sur le SAG du matériau de polarité N sur couche texturée va donc être étudiée et détaillée. Cependant, contrairement au matériau de polarité Ga sur AlN monocristallin qui présentait une croissance pyramidale aisément comparable, certaines morphologies obtenues ici rendent difficile la mesure du diamètre moyen des plots pour chaque condition

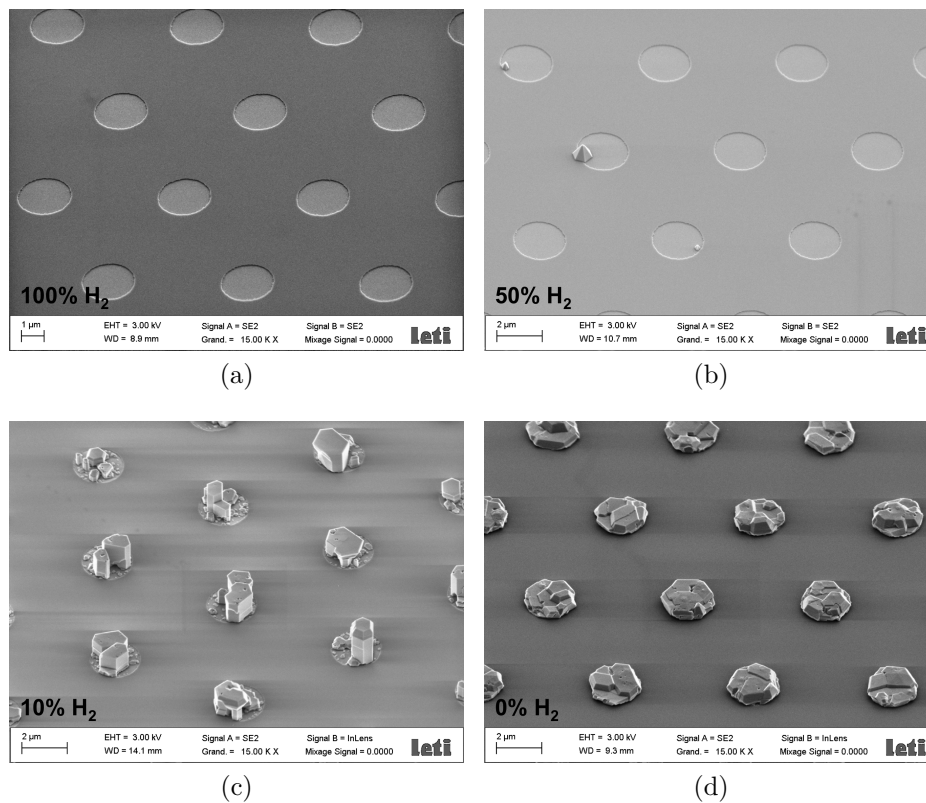


FIGURE 3.14 – Images MEB montrant l’influence du rapport H₂/N₂ sur la première étape du procédé SAG (T = 1050°C, P = 800 mbar, V/III = 1175) pour le motif D2P6 du masque A sur silicium : (a) 100, (b) 50, (c) 10 et (d) 0%.

étudiée. Celui-ci sera donc étudié seulement lorsque la morphologie le permet, seules des comparaisons qualitatives étant effectuées dans les autres cas. Afin de déterminer sa valeur moyenne, le même logiciel de mesure que pour les croissances de polarité Ga a été utilisé. La croissance verticale sera par contre systématiquement étudiée par la réalisation de plusieurs mesures au MEB en section transversale. Les écarts-types obtenus sur ces mesures seront représentés sur les graphiques par des barres d’erreur. L’aspect du matériau sera également discuté afin de tâcher de déterminer du mieux possible l’influence de chacun des paramètres sur la morphologie de croissance.

3.4.2 Température

L’effet de la température est étudié pour des croissances réalisées à 800 mbar avec un V/III de 1175. En effet, les croissances à haute pression présentent des morphologies mieux définies facilitant l’observation des variations de vitesses de croissance. De plus, ce rapport V/III est le seul pour lequel toutes les conditions ont été testées, facilitant les comparaisons et l’étude de l’effet de la température.

Les croissances réalisées aux trois températures étudiées sont visibles sur les images

MEB présentées dans le Tableau 3.1. Sur celles-ci, la morphologie «plot» n'est constatée qu'à partir de 1050°C. En-dessous de cette température, la mobilité probablement trop faible des espèces adsorbées à la surface de l'échantillon ne semble pas permettre l'obten-

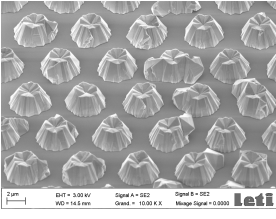
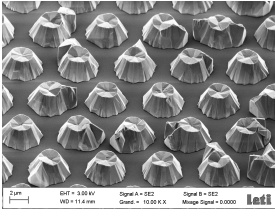
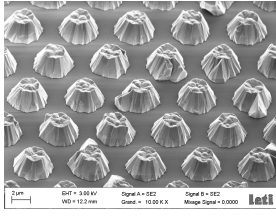
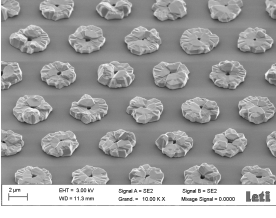
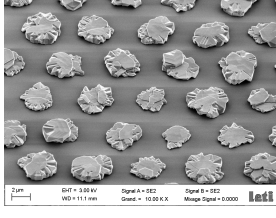
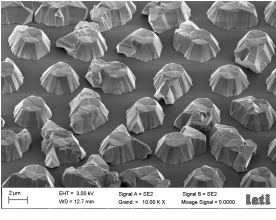
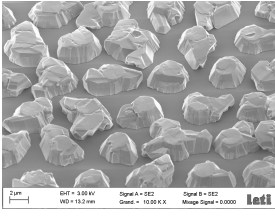
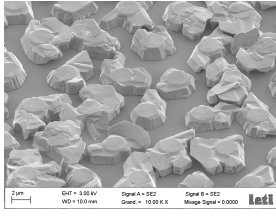
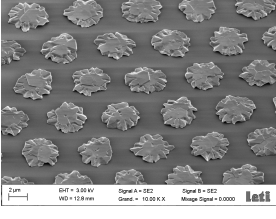
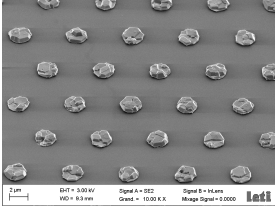
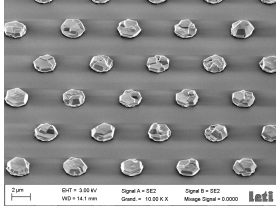
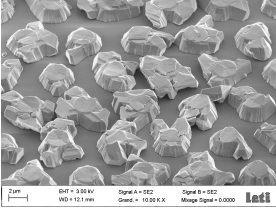
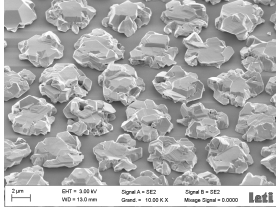
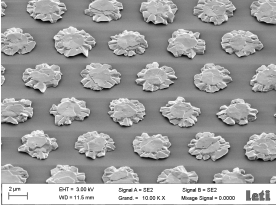
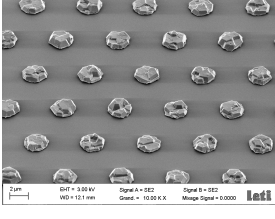
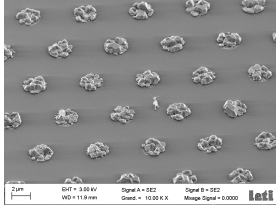
V/III	P (mbar)	Température mesurée (°C)		
		1025	1050	1075
50	100			
	800		-	
1175	100			
	800			
2350	100		-	
	800			

TABLEAU 3.1 – Influence des conditions de croissance sur le SAG du GaN sous N₂ pour le motif D2P6 du masque A.

tion d'une morphologie bien définie. Les croissances réalisées à partir de 1050°C montrent la présence de plusieurs grains sur chaque plot (visible sur la Figure 3.15(a)), s'expliquant par la croissance sur la couche d'AlN texturée.

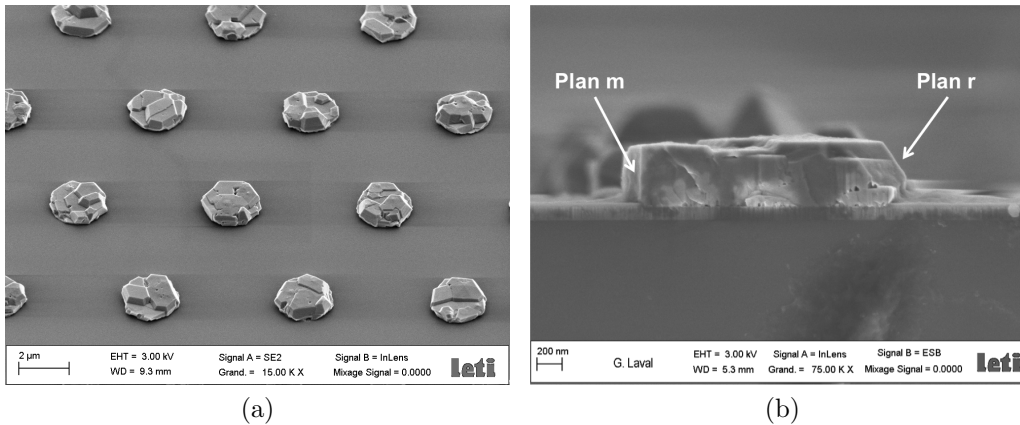


FIGURE 3.15 – Image MEB (a) à 45° et (b) en section transversale de plots épitaxiés à 1075°C, 800 mbar et $V/III = 1175$ montrant la présence de plusieurs grains et la coexistence des plans m et r.

Comme le montre la Figure 3.15(b), deux types de facettes définissent les flancs de ceux-ci : des plans $\{1\bar{1}0\bar{1}\}$ (identifiés par la mesure en section transversale d'un angle d'environ 61° entre ces facettes et le plan basal [61]) et des plans m. L'observation de ces derniers pourrait s'expliquer par la quantité limitée d'hydrogène dans le réacteur (provenant de la dissociation de l'ammoniac) ne permettant qu'une gravure partielle des flancs du matériau. La présence de plans inclinés lors de la croissance sélective peut entraîner la courbure des dislocations à leur niveau, permettant ainsi de réduire la densité de dislocations à la surface du matériau [62–64]. Il est donc intéressant de travailler exclusivement sous azote au cours de cette première étape de croissance afin de favoriser leur formation. Des caractérisations TEM présentées dans le chapitre suivant (section b)) permettront d'observer (ou non) la courbure des dislocations.

La Figure 3.16(a) présente l'influence de la température sur le diamètre des croissances. Aucune mesure n'est donnée à 1025°C du fait de la morphologie hétérogène.

La première observation faite est l'absence de variation de ce diamètre entre 1050 et 1075°C. Alors qu'une augmentation de la température de 1025 à 1050°C a permis de définir une meilleure morphologie de croissance (certainement grâce à l'amélioration de la mobilité des espèces combinée à la gravure par l'hydrogène, comme nous le verrons dans la section 3.4.4), une température de croissance supérieure à 1050°C ne montre pas d'effet visible supplémentaire sur le diamètre de croissance.

La seconde constatation faite est que le diamètre observé correspond à celui des ouvertures du masque (légèrement supérieur aux 2 μm visés). La croissance du GaN est

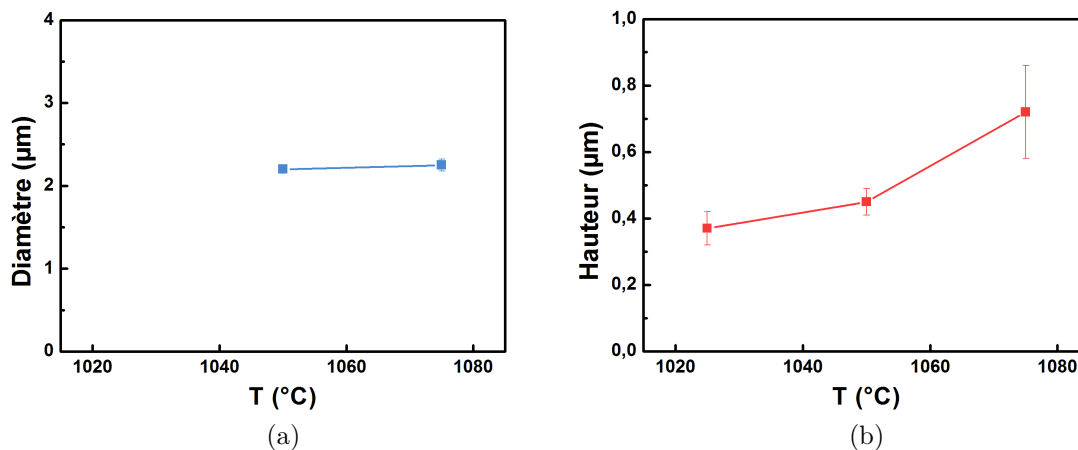


FIGURE 3.16 – Influence de la température de croissance sur la (a) le diamètre et (b) la hauteur des structures GaN sélectivement épitaxiées à $P = 800$ mbar et $V/III = 1175$ pour le motif D2P6 du masque A.

ainsi confinée à l'intérieur des trous, sans élargissement sur le masque après remplissage des ouvertures. Ce comportement correspond parfaitement à celui recherché au cours de la première étape de notre procédé, et peut s'expliquer par une favorisation de la croissance verticale du matériau en augmentant la température, comme le montre la Figure 3.16(b). Celle-ci est probablement due à une augmentation du taux de dissociation des liaisons N-H avec la température, diminuant ainsi la passivation de la face -c (ainsi que l'homogénéité des hauteurs de croissance, comme le montrent les barres d'erreur) et favorisant la croissance verticale [65]. Cette tendance est également observée pour un V/III de 2350 (pour une pression de 800 mbar). Cependant, pour ce dernier rapport, un début de désorption du matériau est observé à haute température. Ceci pourrait être expliqué par une température légèrement plus chaude à la surface du substrat que pour les autres croissances réalisées à 1075°C , favorisant la décomposition du GaN.

Contrairement à la polarité Ga, un net effet de la température sur la morphologie est ici visible. Ce paramètre se révèle donc important pour la croissance sélective du matériau. D'après les résultats obtenus, une croissance à haute température sera préférée pour l'épitaxie de structures bien définies présentant une surface plane.

3.4.3 Pression

L'influence de la pression est étudiée pour un V/III de 1175. Les différences de comportement à basse et haute pressions vont être observées, ainsi que l'effet de la température dans les deux cas.

La Figure 3.17 démontre une importante augmentation de l'épaisseur de matériau épi-

taxié en diminuant la pression. Bien que n'étant pas mesuré du fait de l'hétérogénéité des morphologies obtenues, le diamètre des «plots» épitaxiés à 100 mbar est également plus important qu'à 800 mbar. Une vitesse de croissance globalement plus élevée est ainsi observée à basse pression. Le même constat avait été fait lors de l'étude de la croissance sélective de GaN de polarité Ga (section 2.2.4 du Chapitre 2). Cependant, alors que la morphologie avait été conservée dans le cas de l'orientation $+c$ du matériau, une détérioration de l'homogénéité de croissance est ici observée, comme le montre l'augmentation de l'écart-type des mesures. Cette différence pourrait provenir de la polycristallinité du GaN épitaxié sur la couche d'AlN texturé. Cependant, le mécanisme à l'origine de ces inhomogénéités reste encore inexpliqué.

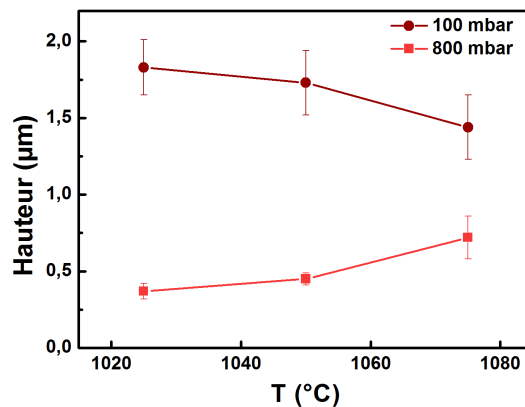


FIGURE 3.17 – Influence de la pression dans le réacteur sur la hauteur des structures GaN sélectivement épitaxiées avec un rapport V/III de 1175 pour le motif D2P6 du masque A.

De manière générale, l'influence de la pression sur les différentes vitesses de croissance reste encore mal comprise. Bien qu'un lien entre les deux ait clairement été mis en évidence, aucune explication satisfaisante n'a à ce jour été apportée et validée par la communauté scientifique pour expliquer son mode de fonctionnement.

La Figure 3.17 montre que contrairement aux croissances réalisées à 800 mbar, la vitesse verticale à basse pression diminue en augmentant la température. La réduction de la pression semble donc entraîner une réduction de la stabilité du plan $(000\bar{1})$: sa vitesse de croissance est plus importante mais les espèces en désorbent certainement plus facilement en augmentant la température. On constate également un élargissement plus important à haute température. Les espèces désorbant du plan $-c$ semblent alors migrer vers les flancs des structures épitaxiées, favorisant l'élargissement du matériau au détriment de la croissance verticale. Alors que les mêmes observations sont effectuées pour un V/III de 2350 entre 100 et 800 mbar, les croissances réalisées avec un rapport de 50 présentent au contraire le même comportement (décrit dans la section suivante) aux deux pressions étudiées. La réduction du flux d'ammoniac modifie probablement la stabilité des facettes, changeant ainsi leur comportement de croissance. L'étude de l'influence du V/III, réalisée

ci-après, se révèle donc cruciale pour la compréhension des modes de croissance.

Une augmentation de la vitesse de croissance est donc constatée en diminuant la pression. Bien que cet effet soit intéressant afin de réduire la durée de croissance du matériau, la réduction de sélectivité suivant une direction cristalline particulière rend difficile l'utilisation de ce paramètre dans notre cas. De plus, une dégradation de l'homogénéité et de la morphologie de croissance a généralement été observée à basse pression. Une croissance à 800 mbar sera donc préférée afin de favoriser la formation de plots de GaN homogènes.

3.4.4 Rapport V/III

L'étude de l'influence du rapport molaire des éléments V/III a été réalisée à 800 mbar en faisant varier le flux d'ammoniac et en conservant un flux de TMGa constant (125 sccm), toujours sous azote. Les différences de morphologie et de hauteur/diamètre de croissance ont été comparées à différentes températures pour les trois rapports étudiés.

Le rapport V/III joue un rôle important sur la direction de croissance préférentielle du GaN. En effet, de l'hydrogène est formé lors de la dissociation de l'ammoniac dans le réacteur ($\text{NH}_3 \rightleftharpoons 1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2$), venant stabiliser la facette $(000\bar{1})$ par formation de liaisons N-H (d'après le modèle présenté dans la section 3.1.3.4). Pour un flux de gallium constant, une modification du flux d'ammoniac (et donc du V/III) influe alors sur la quantité d'hydrogène présente au cours de la croissance, et donc sur la vitesse de croissance des différents plans cristallographiques du GaN.

Une réduction du rapport V/III favorise ainsi la croissance verticale du GaN dans les ouvertures du masque lors du procédé SAG. En effet, du fait de la diminution présumée du nombre de liaisons N-H sur le plan -c, une adsorption plus importante de gallium à la surface du matériau est observée [65,66], augmentant la vitesse de croissance de la facette. Celle-ci a été vérifiée pour un V/III de 50 : comme le montre la Figure 3.18(b), les plots de GaN présentent une hauteur plus importante pour ce rapport que pour ceux plus élevés. La réduction du flux de NH_3 a donc permis d'augmenter la vitesse de croissance dans la direction $\langle 000\bar{1} \rangle$.

Pour un V/III de 50, une faible augmentation de la vitesse de croissance du plan -c est observée en augmentant la température. Ce comportement pourrait être dû au peu de liaisons N-H formées pour un flux de NH_3 réduit : le matériau étant faiblement passivé dès 1025°C, l'augmentation de la température ne permet qu'une très faible amélioration de la vitesse de croissance verticale, au contraire des croissances effectuées pour un V/III plus élevé.

Les images MEB du Tableau 3.1 mettent en évidence une morphologie de croissance

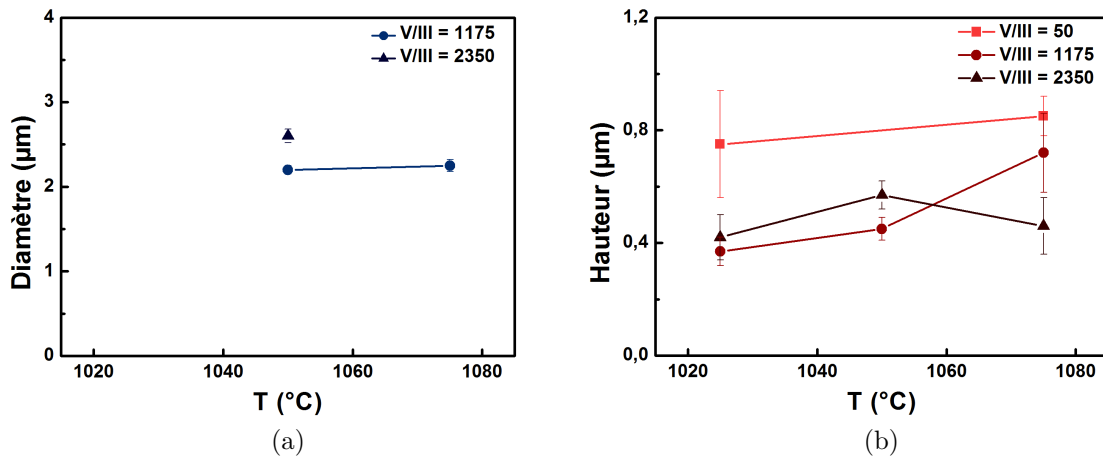


FIGURE 3.18 – Influence du rapport V/III sur (a) le diamètre et (b) la hauteur des structures GaN sélectivement épitaxiées avec $P = 800$ mbar pour le motif D2P6 du masque A.

différente pour un V/III de 50 (à 800 mbar) par rapports aux croissances à V/III plus élevé. A 1025°C, le matériau crû présente un trou en son centre. A cette température, une moins bonne mobilité des espèces a précédemment été mise en évidence. De plus, il a été démontré que le bord du masque représente un centre de nucléation préférentiel lors du SAG [67, 68]. La croissance à faible V/III et à température limitée semble donc avoir favorisé la croissance verticale au bord du masque, limitant ainsi la coalescence des grains de GaN et expliquant le trou observé. Celui-ci n'est plus visible pour des températures plus élevées, probablement du fait de l'augmentation de la mobilité des espèces adsorbées à la surface du substrat.

A 1075°C pour un V/III de 50 (et toujours à 800 mbar), les plots épitaxiés présentent le même aspect que ceux à 1025°C pour les rapports 1175 et 2350 (à même pression). Ceci pourrait venir d'une trop faible quantité d'hydrogène dans le réacteur. En effet, il a été démontré qu'un minimum d' H_2 est requis pour réduire la croissance latérale (section 3.4.1 [53]). Une réduction trop importante du flux de NH_3 ne semble donc pas permettre ce mécanisme. Seule l'augmentation de la température entraîne une amélioration de la morphologie, certainement grâce à l'augmentation de la diffusion des espèces sur le substrat. Pour des flux d'ammoniac plus importants, par contre, l'effet de l'hydrogène est nettement visible à partir de 1050°C (la gravure étant thermiquement activée). Des plots bien définis présentant une croissance latérale limitée sont ainsi observés.

Pour un V/III de 2350, aucune grosse différence n'est visible par rapport au ratio 1175. Cette absence de modification était attendue, l'ammoniac étant déjà en excès pour ce dernier rapport et le flux ayant simplement été doublé. Dans ces conditions, la hauteur des structures épitaxiées est alors sensiblement la même, et elle augmente légèrement avec la température (voir Figure 3.18(b)). Seule la croissance à haute température présente des signes d'évaporation du matériau. Une température mesurée plus importante sur cet

échantillon pourrait expliquer cette différence de comportement. La Figure 3.18(a) montre cependant que le diamètre des croissances réalisées avec un V/III de 2350 est légèrement supérieur à celui des croissances avec un V/III de 1175 à 1050°C. Cet élargissement pourrait s'expliquer par une croissance latérale légèrement plus rapide en augmentant le V/III.

L'étude de l'influence du rapport V/III sur la croissance sélective du GaN a donc mis en évidence l'importance de l'hydrogène dans la croissance du matériau de polarité N. En effet, bien que travaillant exclusivement sous azote, nous venons de voir que deux régimes de croissance peuvent être mis en évidence en fonction de la passivation du plan -c du GaN. Ce paramètre se révèle donc être celui présentant la plus grande influence sur la croissance sélective, avec une croissance verticale largement favorisée à faible V/III.

Cependant, dans le cas d'un matériau multigrains comme le notre, ce comportement peut se révéler être un inconvénient du fait de l'absence de coalescence des germes de GaN. De plus, la trop faible quantité d'hydrogène dans le réacteur pour le rapport V/III de 50 ne permet pas l'obtention d'une morphologie correcte pour la formation de plots de GaN. Au vu des résultats obtenus, il a donc été décidé de travailler avec un V/III de 1175, celui-ci permettant la croissance de plots présentant la meilleure morphologie.

3.4.5 Durée

Afin de faciliter les comparaisons, toutes les croissances présentées jusqu'ici ont été réalisées pour une durée de 1000 secondes. A partir des conditions de croissance permettant l'obtention de plots bien formés (1075°C, 800 mbar et V/III = 1175), d'autres durées ont alors été testées afin de comparer les morphologies obtenues au cours de la croissance et ainsi de définir une durée optimale pour cette étape.

Des croissances de 200 et 500 secondes ont ainsi été réalisées puis comparées à celles de 1000 secondes. Les différentes morphologies en fonction de la durée d'épitaxie sont présentées dans la Figure 3.19. La présence de nombreux germes de GaN dans l'ouverture du masque est visible dès le début de croissance pour ces conditions (après 200 secondes, Figure 3.19(a)). Ce comportement semble différent de celui observé pour un V/III de 50, pour lequel une nucléation en bordure de trou semblait mise en évidence. Bien que tous ces germes présentent une surface plane, il est intéressant de noter l'absence d'homogénéité dès le début de la croissance, certains grains étant plus gros que d'autres comme le montre l'agrandissement réalisé dans le Figure 3.19(b). Cette observation pourrait s'expliquer par des différences de diamètres de grains d'AlN, une coalescence dès les premiers instants de la croissance ainsi que des différences de germination à la surface de la couche d'AlN.

L'augmentation de la durée de croissance (500 secondes, Figure 3.19(c)) met en évidence la coalescence des germes dans l'ouverture. La taille plus importante des grains

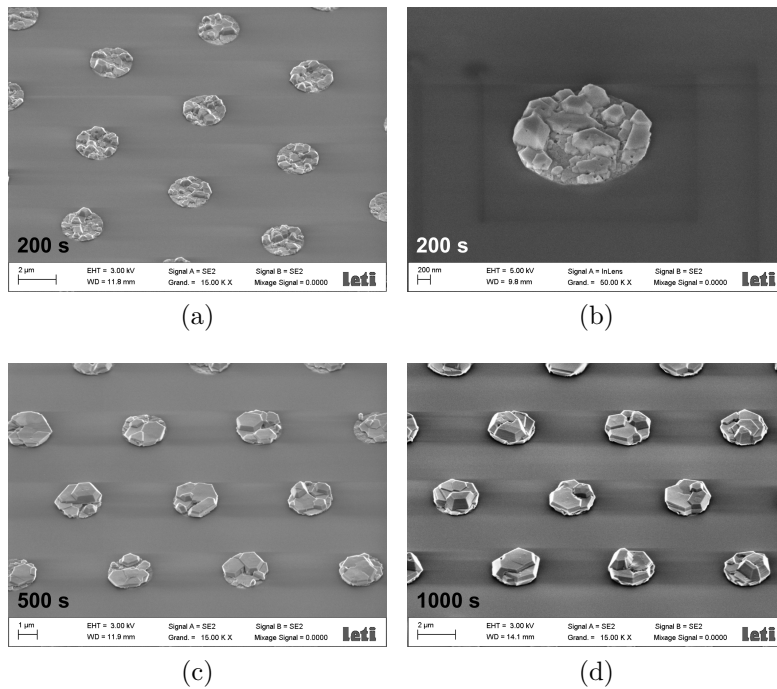


FIGURE 3.19 – Croissance SAG de plots de GaN (1075°C , 800 mbar, $V/\text{III} = 1175$) pour différentes durées de croissance : (a) 200 (et (b) agrandissement)), (c) 500, et (d) 1000 secondes.

permet également d’observer la coexistence de plans m et de plans r définissant leurs flancs. La coalescence est poursuivie pour la croissance de 1000 secondes (Figure 3.19(d)), le nombre de grains à la surface des plots ayant réduit. Alors que l’épaisseur de matériau épitaxié augmente avec la durée de croissance, il est également intéressant de constater l’absence d’élargissement du matériau sur le masque en sortie de trou. Des essais de croissance ont également été réalisés pour des durées de 2000 secondes afin d’observer une éventuelle poursuite de la croissance verticale du matériau sans élargissement sur le masque ainsi qu’une réduction plus importante du nombre de grains à la surface des plots. Cependant, des problèmes lors de la préparation du masque ainsi que sur le bâti de croissance au moment de cette étude nous ont obligé à ne pas tenir compte de ces résultats.

Une durée de croissance de 1000 secondes a donc été conservée pour la suite de cette étude. Pour cette durée, une croissance verticale est conservée tout en assurant une réduction du nombre de grains de GaN à la surface des plots (à l’échelle du MEB).

3.4.6 Bilan sur les conditions de croissance optimales des plots sur le motif D2P6 du masque A

Nous venons de voir l’influence des différents paramètres de croissance sur la morphologie des plots de GaN. Contrairement à la polarité Ga, de nettes différences ont pu être

mises en évidence. Suite à cette étude, les conditions suivantes ont été retenues :

- une atmosphère 100% N_2 ,
- une température de $1075^\circ C$ (afin de favoriser la croissance verticale du plot et d'améliorer la mobilité des espèces adsorbées sur le substrat)
- une pression de 800 mbar (pour limiter l'élargissement et favoriser l'homogénéité)
- un V/III de 1175 (permettant d'avoir assez d'hydrogène dans le réacteur pour limiter l'élargissement et surtout pour venir coalescer les grains de GaN dans les trous du masque).
- et une durée de 1000 secondes afin d'assurer une bonne coalescence des grains (à l'échelle du MEB) tout en limitant leur nombre à la surface des plots.

Celles-ci permettent d'obtenir des plots présentant une hauteur moyenne de l'ordre de 750 nm pour une largeur définie par le diamètre des ouvertures, c'est-à-dire environ 2,2 μm . Ils comportent plusieurs grains ayant une surface plane et des flancs définis par des plans m et r.

3.5 Influence du design du masque

3.5.1 Pas du masque

L'influence du taux d'ouverture du masque est étudiée en modifiant le pas de celui-ci. Pour cela, seul le masque A a été utilisé. Des taux d'ouverture de 12,6 et 4,7% ont donc été utilisés grâce aux motifs D2P6 (diamètre 2 μm , pas 6 μm) et D2P10 (diamètre 2 μm , pas 10 μm). Les résultats pour ce dernier sont présentés dans le Tableau 3.2.

Les mêmes comportements sont globalement observés entre les deux motifs. La Figure 3.20 compare la hauteur et le diamètre du matériau sélectivement épitaxié à 800 mbar pour un V/III de 1175 sur D2P6 et D2P10. Du fait d'un plus faible taux d'ouverture, la même quantité de matière participe à la croissance d'un plus petit nombre de germes que pour le motif D2P6. La vitesse de croissance globale du matériau augmente donc, comme le montrent ces figures. Ces résultats sont observés pour toutes les conditions testées au cours de cette thèse.

Bien que les mêmes comportements soient observés pour les différentes conditions de croissance, un décalage en température s'est néanmoins révélé nécessaire afin de retrouver des plots présentant une bonne morphologie. La Figure 3.21 montre ainsi les différentes morphologies obtenues pour un V/III de 1175 et une pression de 800 mbar sur le motif D2P10 à différentes températures. On constate que des plots ayant une bonne morphologie ne sont obtenus qu'à partir de $1095^\circ C$ sur ce motif, contre $1075^\circ C$ sur D2P6. Ce comportement est également observé pour un V/III de 2350. Cette différence pourrait s'expliquer par une trop faible longueur de diffusion des espèces à la surface du masque

V/III	P (mbar)	Température mesurée (°C)		
		1025	1050	1075
50	100			
	800		-	
1175	100			
	800			
2350	100		-	
	800			

TABLEAU 3.2 – Influence des conditions de croissance sur le SAG du GaN sous N₂ pour le motif D2P10 du masque A.

par rapport au pas du masque. En effet, la mobilité des espèces adsorbés sur le substrat suit une loi d'Arrhénius :

$$D(T) = D_0 \times \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)$$

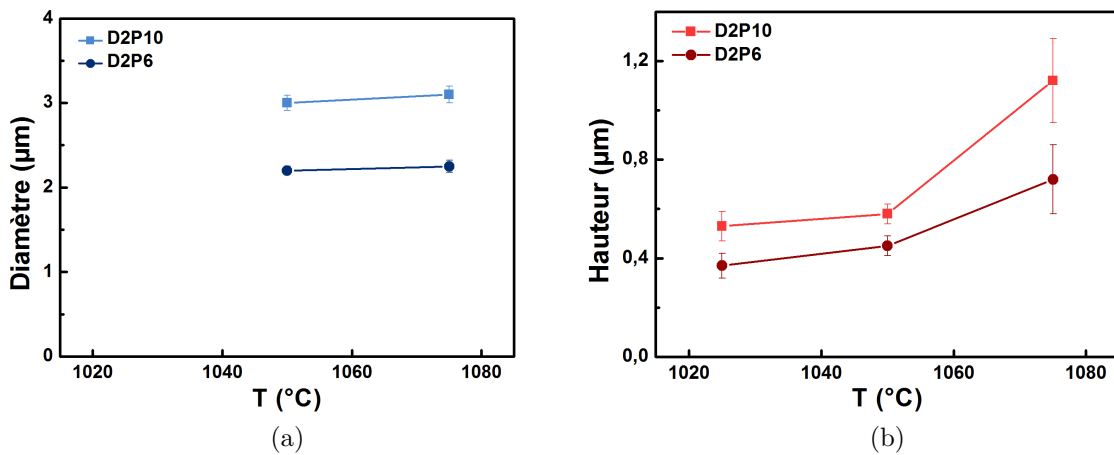


FIGURE 3.20 – Influence du pas du masque sur (a) le diamètre et (b) la hauteur des structures GaN sélectivement épitaxiées pour des conditions menant à la formation de plots sur D2P6 (pression de 800 mbar et V/III de 1175).

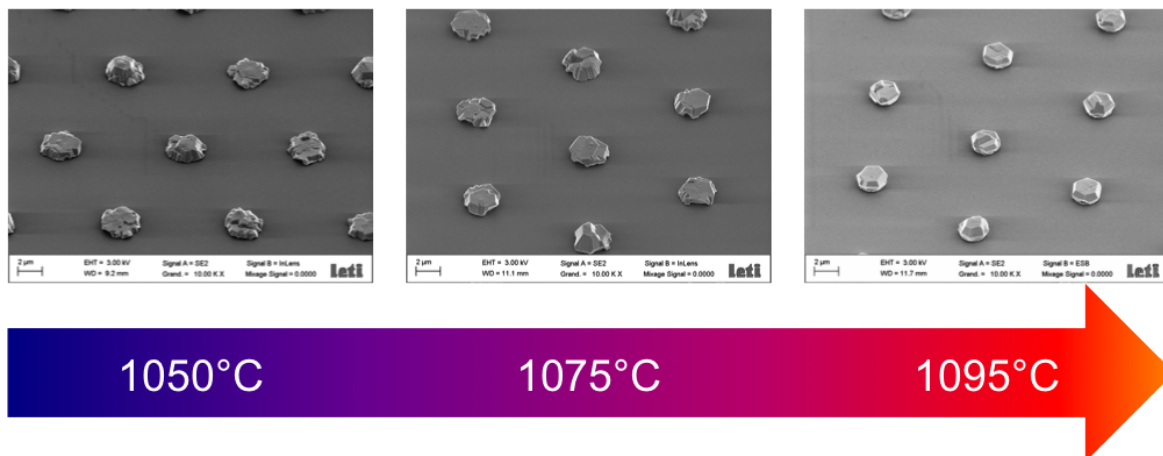


FIGURE 3.21 – Images MEB montrant l'amélioration de la morphologie des plots en adaptant la température sur le motif D2P10 pour un V/III de 1175 et une pression 800 mbar.

avec $D(T)$ le coefficient de diffusion en surface à la température T (en Kelvin), D_0 la fréquence d'essai, E_a l'énergie d'activation thermique de la diffusion et k la constante de Boltzmann. La longueur de diffusion sur SiN et SiO₂ ayant été estimée à quelques micromètres (généralement inférieure à 10 μm [69–73]), l'augmentation de la température entre 1075 et 1095 $^{\circ}\text{C}$ a donc probablement permis une augmentation de cette distance. Les adatoms peuvent alors se déplacer jusqu'aux sites de nucléation, entraînant un meilleur arrangement cristallographique ainsi qu'une meilleure morphologie. Notre procédé semble donc facilement transférable sur un motif présentant le même diamètre d'ouverture mais un pas différent en adaptant la température de croissance. Ne connaissant pas l'énergie d'activation de la diffusion à la surface du masque, cette modification de la longueur de diffusion n'a cependant pas pu être quantifiée.

3.5.2 Diamètre des ouvertures : nano-SAG sur masque C1

L'influence du diamètre des ouvertures du masque a par la suite été étudiée. Ayant rencontré des problèmes lors du développement des étapes de lithographie pour le masque B, seul le masque C1 (diamètre 70 nm, pas 1 μm) a été utilisé.

Très peu d'essais ont été réalisés sur ce masque du fait de la difficulté de remplissage des trous et de contrôle de l'élargissement, comme le montre le Tableau 3.3. Celui-ci présente des croissances réalisées dans les mêmes conditions que les plots (1075°C, 800 mbar, V/III = 1175) pour des durées de 1000 et 2000 secondes. Sur ces images, on remarque tout d'abord que bien qu'un taux de remplissage élevé des trous soit observé, celui-ci n'est pas de 100% contrairement aux croissances effectuées sur le masque A, certaines ouvertures ne montrant pas ou peu de croissance de GaN. Ce problème n'est pas dû à une mobilité trop faible des espèces dans les conditions de croissance utilisées, le pas du masque étant de 1 μm et des remplissages de 100% ayant été observés sur le même motif pour le matériau de polarité Ga. Une vitesse de nucléation plus lente sur la couche texturée d'AlN pourrait être à l'origine de cette différence.

A cela s'ajoute l'absence de contrôle de la croissance en sortie de trou. En effet, contrai-

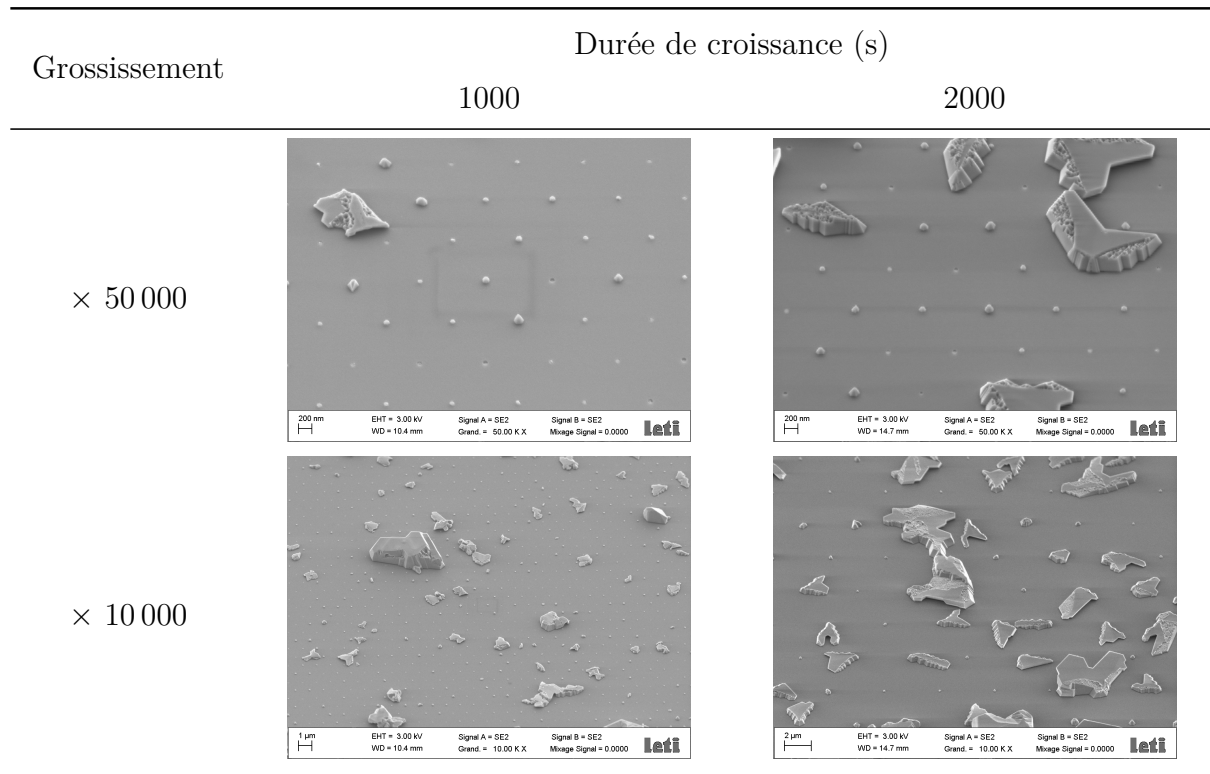


TABLEAU 3.3 – Images MEB du nano-SAG de GaN à travers le masque C1 à 1075°C, 800 mbar et V/III = 1175. Deux durées de croissances (1000 et 2000 s) sont observées à deux grossissements différents ($\times 50\,000$ et $\times 10\,000$).

rement au matériau de polarité Ga, un élargissement du matériau sur le masque est observé pour certaines ouvertures. Cependant, l'absence d'une morphologie nette et homogène est constatée, et son contrôle s'est révélé complexe pour des vitesses de croissance «standard». Des essais à faibles flux ont donc été privilégiés, et seront présentés séparément à la fin de la section 4.4 du prochain chapitre.

3.6 Bilan de l'étude des conditions de croissance

L'analyse du SAG sur polarité N a donc permis de comprendre l'influence des paramètres de croissance sur la morphologie du matériau. Les conclusions effectuées suite à la croissance sélective sous azote sont regroupées dans le Tableau 3.4.

Paramètre	Evolution	Effet sur la vitesse de croissance verticale	Effet sur la vitesse de croissance latérale
Température	↗	↗ à haute P dépend du V/III à basse P	↘
Pression	↘	↗	↗
V/III	↘	↗	↘
Pas*	↗	↗	↗

*augmentation de la température nécessaire pour retrouver la même morphologie

TABLEAU 3.4 – Bilan de l'influence des conditions de croissance pour le SAG du GaN de polarité N sous azote.

Le développement du procédé SAG s'est poursuivi sur le motif D2P6 du masque A. En effet, celui-ci a été le premier étudié, et nous verrons dans le chapitre suivant que quelques difficultés ont été rencontrées lors de l'élargissement sur D2P10. Les conditions développées sur ce motif seront donc utilisées pour la première étape de notre procédé de croissance.

3.7 Caractérisation du matériau

Avant de poursuivre l'étude de la croissance sélective avec l'élargissement du matériau, la qualité cristalline ainsi que la contrainte dans le matériau ont été caractérisées afin de connaître l'état du GaN dans les plots. Les résultats obtenus sont présentés dans cette dernière partie de ce chapitre.

3.7.1 Caractérisation de la contrainte par μ -PL

Des mesures de micro-photoluminescence (μ -PL) ont été réalisées afin d'observer la contrainte biaxiale dans les plots de GaN. L'équipement utilisé est un LabRAM HR d'Horiba disposant d'un cryostat à l'hélium liquide et d'une CCD. Les échantillons sont excités avec un laser He-Cd 325 nm au travers d'un objectif $\times 15$ possédant une ouverture numérique de 0,32. A la surface du matériau, le faisceau mesure 1 μm de diamètre, présente une densité de puissance de $100 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et une profondeur de pénétration de l'ordre de 75 nm dans du GaN hexagonal. L'équipement possède une résolution spectrale de 1,2 meV pour un réseau de 600 traits. mm^{-1} .

Des cartographies ont été réalisées en différents points de l'échantillon sur une surface de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ avec un pas de 0,5 μm . La Figure 3.22(a) présente une cartographie de l'intensité de l'émission liée au bord de bande du GaN à 4 K (pour un intervalle $\Delta E = \pm 5 \text{ meV}$ autour de l'énergie du maximum du bord de bande). Celle-ci montre l'émission de tous les plots à la surface de la zone caractérisée, avec des différences d'intensité d'un plot à l'autre. La même observation a été faite sur l'ensemble de l'échantillon, signe d'une croissance relativement homogène sur le substrat. Les différences d'intensité observées sont probablement dues à des densités de dislocations (ou autres défauts, ponctuels par exemple) différentes à la surface des plots en fonction du nombre et de la taille de grains de GaN les constituant. En effet, celles-ci étant des centres de recombinaisons non radiatives, elles entraînent une diminution de l'émission du bord de bande. Les variations d'intensité observées entre le centre et le bord des plots peuvent être expliquées par des effets de bord sur le plot.

Des spectres de luminescence obtenus en différents points de plusieurs plots de cette cartographie sont présentés dans la Figure 3.22(b). Le même type d'émission a été obtenu

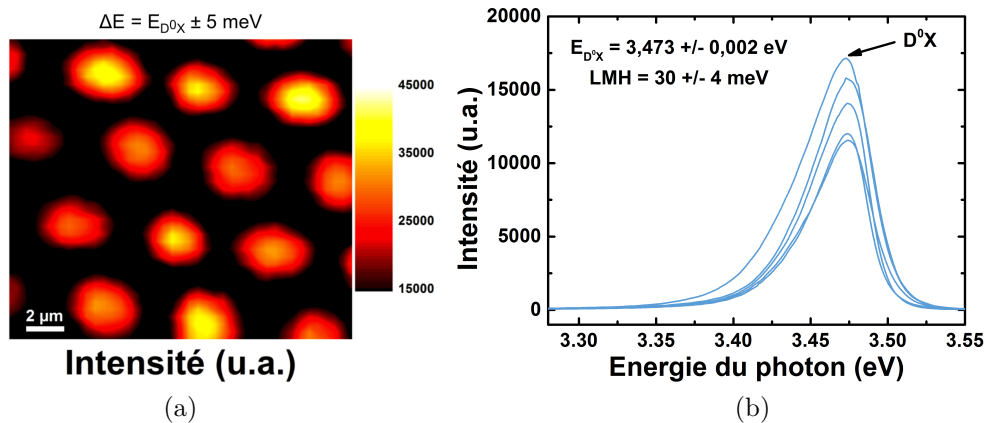


FIGURE 3.22 – (a) Cartographie de l'émission du bord de bande du GaN pour des plots excités à 4 K par μ -PL et (b) spectres extraits de cette cartographie montrant l'émission du matériau.

en différentes zones de l'échantillon. Sur ces mesures, seule l'émission du bord de bande du GaN est observée, aucune bande jaune n'étant visible (non montré ici). Cependant, du fait de l'importante largeur de cette émission, la présence d'autres pics à plus faible énergie n'est pas exclue.

Cette émission a été attribuée à l'exciton lié au donneur neutre (D^0X). En effet, bien que son importante largeur ne permette pas de distinguer la raie associée à celui-ci de celle de l'exciton libre A, le D^0X présente généralement l'émission la plus intense à 4 K [74]. Une mesure de réflectivité aurait pu permettre de distinguer l'énergie de l'exciton A et donc vérifier l'attribution de ce pic à l'exciton lié au donneur neutre, mais cette caractérisation n'a pas pu être effectuée au cours de nos travaux du fait de l'absence d'équipement adapté.

L'énergie moyenne du photon associé au D^0X est de $3,473 \pm 0,002$ eV. Cette valeur démontre la présence d'une faible contrainte en compression du GaN, l'énergie de l'émission associée au donneur neutre pour du GaN non contraint étant 3,470 eV à 4K [75, 76]. Cette contrainte compressive peut être due à la croissance sur la couche d'AlN, ce matériau présentant un plus petit paramètre de maille que celui du GaN. La déformation due à la contrainte biaxiale du GaN peut être calculée grâce à la formule généralement utilisée pour l'exciton A : $E_A = E_A^{relaxé} + \frac{\partial E_A}{\partial \varepsilon_{xx}} \times \varepsilon_{xx}$ présentée dans le chapitre 1. L'émission associée au D^0X étant la plus intense à 4 K [77], c'est donc elle qui devrait être observée lors de nos mesures. Celle-ci présentant un décalage constant en énergie par rapport à celle de l'exciton A, on peut alors écrire :

$$E_{D^0X} = E_{D^0X}^{relaxé} + \frac{\partial E_A}{\partial \varepsilon_{xx}} \times \varepsilon_{xx}$$

En prenant -7 eV comme valeur pour le potentiel de déformation à 10 K [60], une déformation de l'ordre de -0,04% est calculée. Cette faible valeur montre que la contrainte compressive dans le matériau est quasiment relaxée, et ce dès la première étape du procédé SAG.

3.7.2 Qualité cristalline des plots de GaN

Une importante largeur à mi-hauteur (LMH) est observée sur les spectres de la Figure 3.22(b), avec une valeur moyenne de 30 ± 4 meV. Celle-ci indique une faible qualité cristalline du matériau, ce qui était prévisible du fait de la texturation de celui-ci et de la présence présumée d'une forte densité de dislocations dans le GaN. Des différences de contrainte au sein du GaN pourraient également expliquer cette importante LMH, ainsi qu'un dopage n non intentionnel [74] du fait de l'incorporation d'impuretés dans le matériau. Ce dernier point sera discuté dans la section 3.7.4.

Une comparaison de la qualité cristalline du matériau épitaxié sur Si (100) et (111) a également été effectuée. Les échantillons analysés ont été réalisés au cours d’une même croissance sur les deux types de substrats. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 3.23. Les spectres réalisés sur les deux échantillons montrent que les mêmes énergies d’émission et LMH ont été observées dans les deux cas, mettant en évidence l’effet de la couche texturée d’AlN : celle-ci fait perdre toute relation épitaxiale avec le substrat et entraîne la croissance d’un matériau de qualité cristalline identique indépendamment de l’orientation du silicium. L’utilisation de cette couche permet donc l’hétéroépitaxie sur Si (100) sans dégradation supplémentaire de la qualité cristalline du matériau par rapport à l’orientation (111), facilitant ainsi la réalisation ultérieure de procédés microélectroniques sur nos structures. Ces résultats justifient donc la poursuite de cette étude sur Si (100).

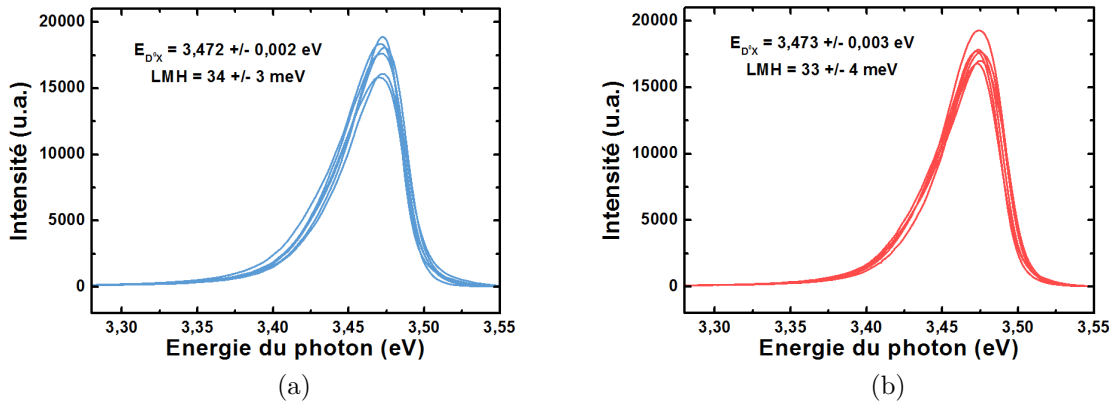


FIGURE 3.23 – Exemples de spectres de μ -PL obtenus à 4 K sur des plots de GaN épitaxiés (a) sur substrat Si (100) et (b) Si (111).

Des mesures en température ont été effectuées afin d’observer le comportement des défauts sur la luminescence du GaN. La Figure 3.24(a) présente les différents spectres obtenus en fonction de la température pour une puissance d’excitation constante. Un décalage de 70 meV vers les faibles énergies est observé entre 4 et 300 K. Celui-ci peut s’expliquer par la modification de la valeur du gap avec la température, modélisée par la loi de Varshni [78] :

$$E(T) = E_0 - \alpha \times \frac{T^2}{T + \beta}$$

où E_0 est le gap à 0 K et α et β des constantes.

Cependant, dans notre cas, l’étude de cette variation d’énergie est compliquée du fait des problèmes de distinction entre l’émission associée à l’exciton lié au donneur neutre et celle de l’exciton libre A. En effet, alors que l’émission du bord de bande est dominée par le D^0X à basse température, une augmentation de ce paramètre entraîne une diminution de son intensité au bénéfice de la raie liée à l’exciton libre A, qui devient alors la plus intense [77]. L’énergie mesurée devrait donc être celle correspondant au D^0X à basse température et

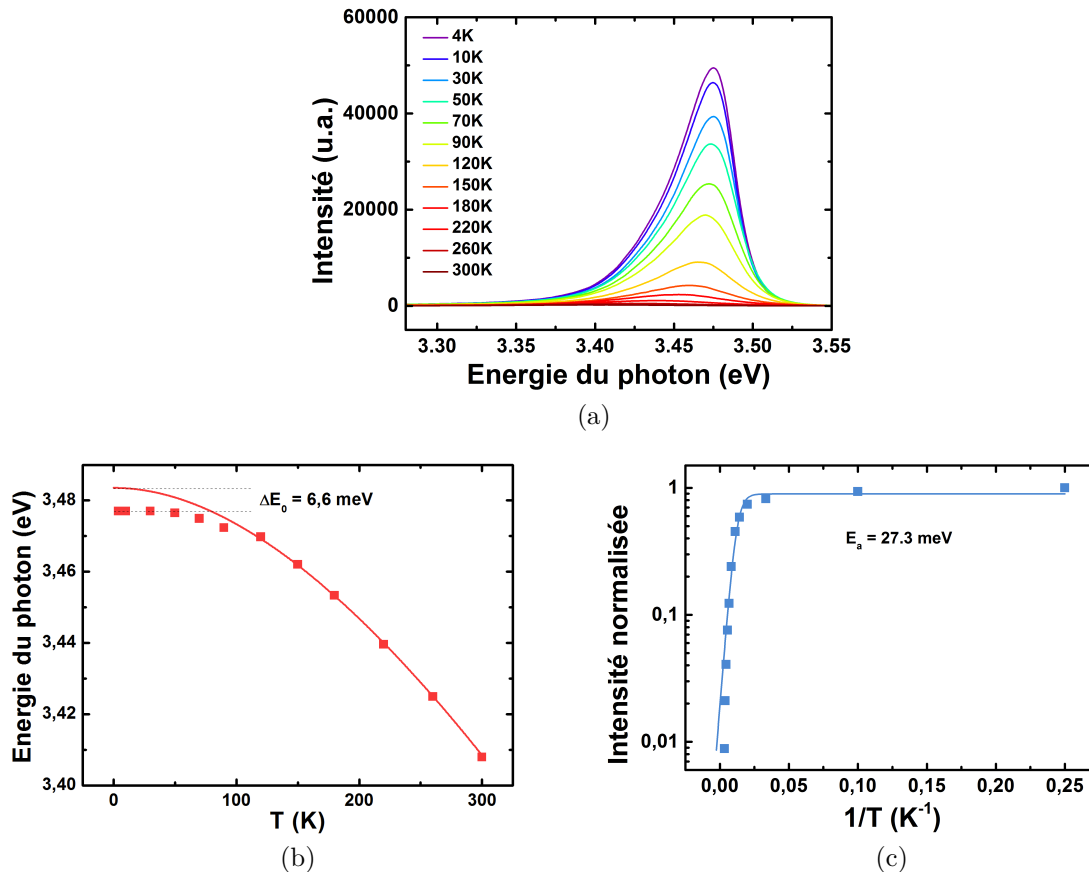


FIGURE 3.24 – (a) Dépendance en température des spectres de μ -PL des plots de GaN entre 4 et 300 K. (b) Le comportement de l'énergie du photon lié au bord de bande et sa correspondance avec la loi de Varshni appliquée à température ambiante pour l'exciton A (modélisée par la courbe en trait plein) sont présentés en fonction de la température. (c) Graphe d'Arrhénius de l'intensité normalisée du bord de bande représentée avec la corrélation linéaire obtenue en utilisant l'expression 3.1.

à l'exciton A à température ambiante.

Afin de vérifier ceci, la loi de Varshni a été appliquée aux valeurs relevées à température ambiante (correspondant donc à l'énergie de l'exciton A) et extrapolée sur l'ensemble de la plage de température étudiée¹. Cette modélisation ainsi que les énergies mesurées en fonction de la température sont représentées sur la Figure 3.24(b).

Sur celle-ci, on constate que nos mesures suivent cette loi à partir de 100 K. L'émission observée au-delà de cette température semble donc correspondre à celle de l'exciton A. En-dessous de 100 K, l'énergie mesurée ne suit plus la modélisation. L'émission observée correspond alors à celle associée à l'exciton lié au donneur neutre. En faisant l'approximation que l'énergie du D^0X est constante entre 0 et 4 K, un décalage de 6,6 meV est observé à 0 K par rapport à la modélisation. Celui-ci confirme donc bien l'observation de l'exciton lié au donneur neutre à basse température et de l'exciton libre A au-delà de 100 K, un écart de 6,5 meV étant attendu entre ces deux émissions [77].

1. Les valeurs de α et β utilisées pour la modélisation sont tirées de la référence [77].

L'évolution de l'intensité normalisée du bord de bande en fonction de l'inverse de la température est donnée dans la Figure 3.24(c). Sur celle-ci, une intensité quasi-constante est observée entre 0 et 30 K, montrant l'absence de recombinaisons non radiatives à basse température. Au-delà de 30 K, une rapide diminution d'intensité est observée en augmentant la température, avec une réduction d'un facteur 100 entre 4 et 300 K indiquant la présence d'une grande densité de défauts inhérents à l'hétéroépitaxie du GaN.

Le profil de cette courbe met en évidence la présence d'un seul type de centres de recombinaisons non radiatives thermiquement activés. Ce comportement est généralement observé pour l'exciton A, alors que le D⁰X présente plus généralement deux types de centres [77]. Il peut alors être modélisé par l'équation :

$$I_{normalisée} = \frac{1}{1 + A * \exp(-E_a/(k * T))} \quad (3.1)$$

où A est une constante, E_a l'énergie d'activation des centres et k la constante de Boltzmann. La modélisation effectuée à partir des valeurs de la Figure 3.24(c) permet de déterminer une énergie d'activation de 27,3 meV, du même ordre de grandeur que celles rapportées dans la littérature [77, 79]. Celle-ci sera évaluée après l'étape d'élargissement et les deux valeurs comparées afin d'observer une éventuelle variation suite à la deuxième étape de notre procédé.

3.7.3 Recherche d'inversions de polarité

Nous avons vu dans le chapitre 1 (section 1.1.2.3b)) qu'un des défauts liés à l'hétéroépitaxie des nitrures est la présence de zones d'inversions de polarité dans le matériau. Celles-ci peuvent apparaître en fonction des conditions de croissance [5, 80, 81], de l'état de surface du substrat [82] ou encore de l'utilisation d'un masque [83, 84]. Les parois d'inversion de domaine (IDBs, de l'anglais *inversion domain boundaries*) situées à l'interface de ces zones de polarité mixte concentrent alors les défauts, réduisant l'efficacité de recombinaison radiative du semi-conducteur. Afin de déterminer la présence (ou non) de ces inversions, une attaque chimique a été réalisée afin de révéler la polarité du GaN. En effet, des études ont démontré que la forte vitesse de gravure du GaN N-polaire par du KOH mène à la formation de structures pyramidales, alors que la vitesse d'attaque beaucoup plus faible de l'orientation [0001] entraîne peu d'effet sur la surface +c [85–87]. Après plusieurs essais, les conditions d'attaque suivantes ont été définies : KOH 1M, pendant 3 minutes à température ambiante. L'échantillon est ensuite rincé dans de l'eau déionisée afin de stopper l'attaque du matériau.

La Figure 3.25 présente l'état de surface observé après attaque. Une gravure de l'en-

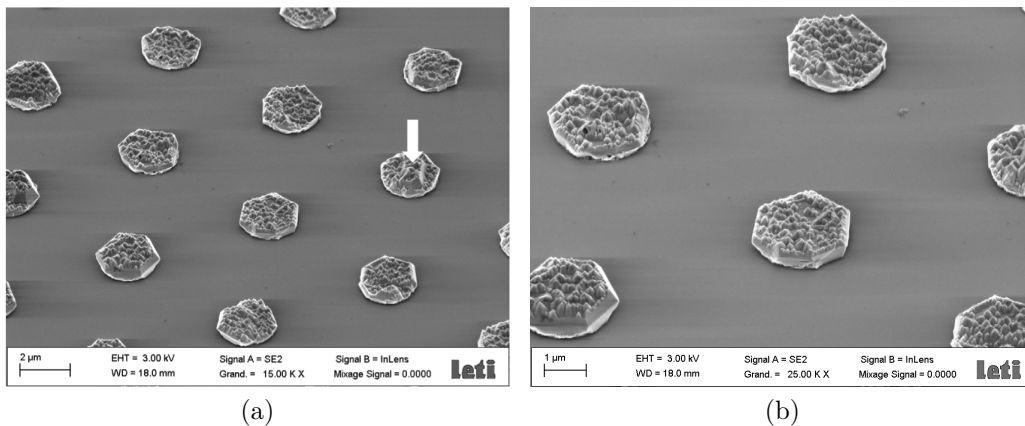


FIGURE 3.25 – Images MEB montrant la surface des plots à différents grossissements après révélation de leur polarité par attaque KOH. La flèche sur l’image (a) met en évidence la présence de plans semi-polaires restant alors que la surface du grain a été attaquée.

semble de la surface des plots est observée, sans présence de domaines de polarité Ga. Seuls les flancs semi-polaires des grains restent visibles du fait de leur orientation différente (un exemple est mis en évidence sur la Figure 3.25(a)). Nous pouvons donc conclure que nos plots sont exclusivement constitués de matériau orienté $[000\bar{1}]$.

3.7.4 Evaluation du dopage n non intentionnel du matériau

Nous avons vu précédemment que la polarité N du nitrure de gallium entraîne une incorporation plus importante d’impuretés en comparaison à l’orientation $[0001]$. Un dopage non intentionnel du matériau peut alors survenir. La spectroscopie Raman, basée sur la diffusion inélastique de la lumière par des phonons, fournit des informations sur les états vibrationnels du GaN. Ceux-ci sont notamment sensibles à la concentration en porteurs dans le matériau, et peuvent donc être utilisés pour évaluer le dopage.

La présence de porteurs dans le GaN induit des couplages plasmon-phonon (détaillés dans l’Annexe A). Ceux-ci se traduisent alors par la présence de modes LPP+ et LPP- lors de la caractérisation du matériau par spectrométrie Raman. Le décalage en fréquence auquel ces modes sont observés étant lié à la concentration en dopant du matériau, leur observation permet alors d’évaluer la densité de porteurs libres dans le matériau, comme le montre la Figure 3.26.

Pour réaliser cette étude, un microspectromètre Raman Renishaw équipé d’un détecteur CCD a été utilisé. Les échantillons ont été excités avec un laser 532 nm ayant une puissance incidente de 1 mW au travers d’un objectif $\times 100$ (ouverture numérique 0,9). Dans cette configuration, la profondeur de matériau sondée est de l’ordre de 1 μm avec un diamètre de faisceau d’analyse d’environ 0,7 μm . La lumière est collectée en géométrie rétro-diffusée, et les spectres sont enregistrés en configuration $z(x,x)z$ (le long de l’axe

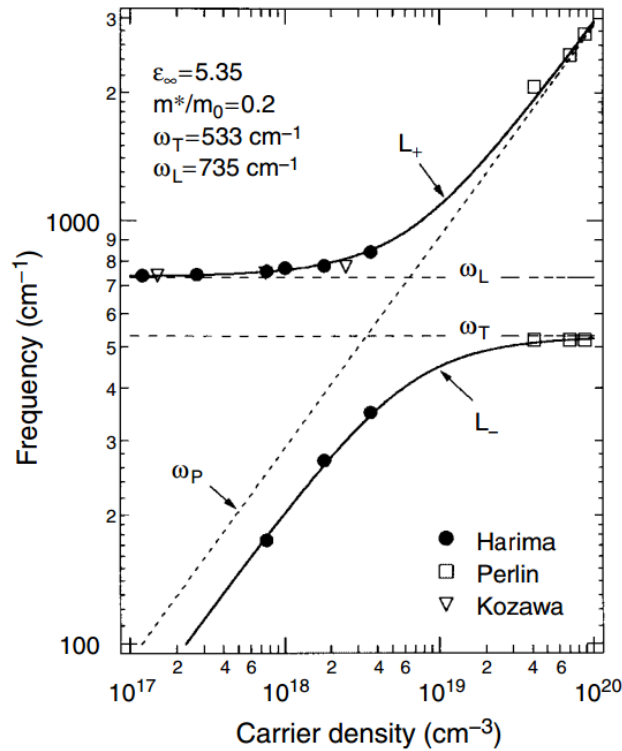


FIGURE 3.26 – Fréquences Raman des modes couplés LPP_{\pm} en fonction du dopage du GaN [88] et comparaison avec des points expérimentaux [89–91].

c). Le spectromètre possède une résolution spectrale de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ pour un réseau de $1800 \text{ traits.mm}^{-1}$.

La Figure 3.27(a) présente un spectre Raman obtenu sur notre matériau. Sur celui-ci, le mode E_2 du GaN (associé aux vibrations dans le plan (0001)) est observé ainsi que celui plus intense correspondant au silicium. D'autres émissions liées à des modes du second ordre ou acoustiques du substrat sont également visibles et identifiés sur ce spectre. Afin de supprimer les raies liées au substrat, le spectre du silicium a été soustrait de nos acquisitions. Le résultat, présenté dans la Figure 3.27(b), montre que des artefacts subsistent du fait de différences d'intensité entre le spectre du silicium seul et celui obtenu sur nos échantillons. Cette figure met cependant en évidence l'absence de pic lié au mode A_1 longitudinal (LO) du GaN. Celui-ci est uniquement visible pour un matériau non dopé (sans couplage LPP, voir l'Annexe A pour plus de détails). Cette observation démontre donc un dopage non intentionnel de nos plots. Les émissions liées aux modes LPP_{\pm} ont donc été recherchées. La Figure 3.26 montre que le mode LPP_- peut être observé autour de 500 cm^{-1} pour de forts dopages. Sur nos spectres, les artefacts liés à la soustraction du spectre du silicium ne permettant pas un discernement de ce mode, nous sommes donc intéressés uniquement au mode LPP_+ . La Figure 3.27(c) présente un zoom sur la zone du spectre identifiée en rouge sur la Figure 3.27(b). Sur cet agrandissement, l'émission liée au mode LPP_+ est observée aux alentours de 1420 cm^{-1} . En se rapportant

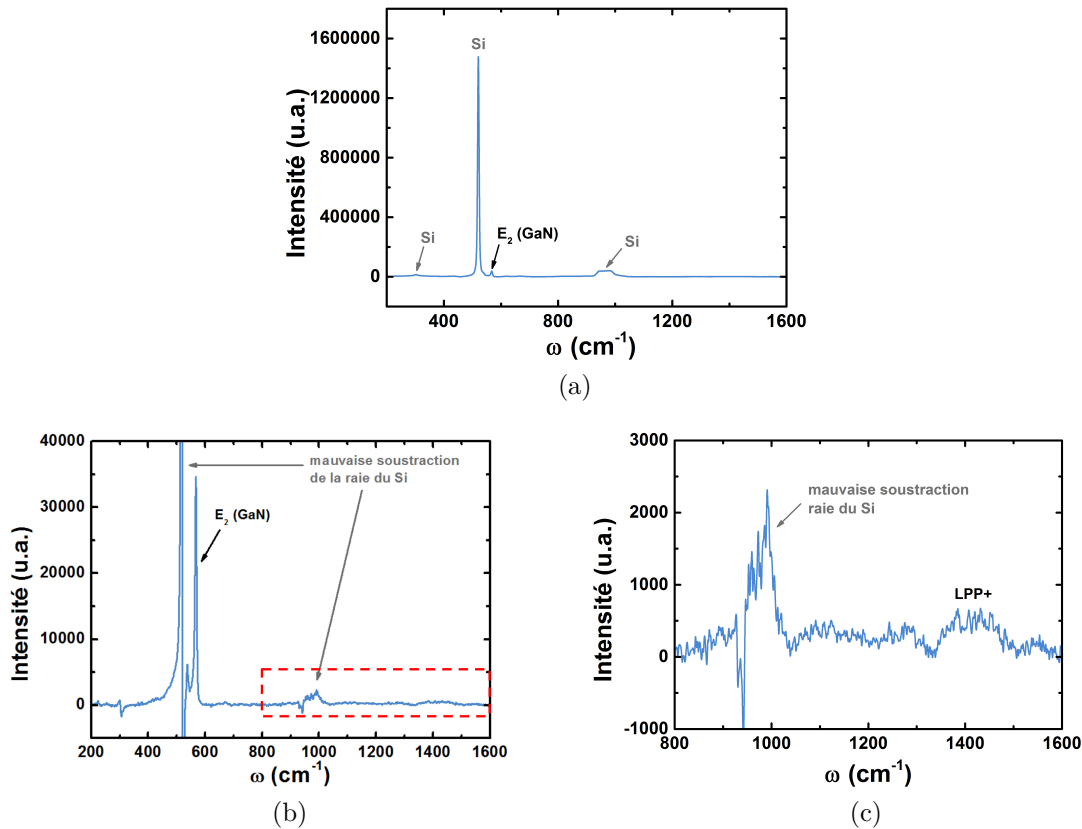


FIGURE 3.27 – Spectres Raman obtenus à partir du GaN SAG montrant l’ensemble des raies visibles (a) avant et (b) après soustraction de l’émission liée au silicium. La zone identifiée en rouge sur (b) est présentée en (c) et permet d’observer l’émission liée au mode LPP+ du GaN.

à la Figure 3.26, le dopage non intentionnel est évalué à environ $2.10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Cette valeur élevée démontre l’importante incorporation d’impuretés dans le matériau de polarité N.

La densité de porteurs du GaN peut également être évaluée par PL. En effet, lors du dopage n du matériau, l’énergie de luminescence du bord de bande du GaN se décale vers les faibles énergies pour des densités inférieures à 10^{19} cm^{-3} , avant de se décaler à nouveau vers les hautes énergies au-delà de cette valeur [74]. Ce comportement s’accompagne d’une augmentation de la LMH avec un élargissement du spectre. Ces mesures ont permis d’établir une relation linéaire entre la concentration en électrons dans le matériau et la LMH du bord de bande du GaN, comme le montre la Figure 3.28. D’après ces résultats, le dopage dans nos plots est évalué à $8.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ par μ -PL. Bien que cette valeur soit assez proche de celle obtenue par spectrométrie Raman, elle doit néanmoins être considérée avec précautions. En effet, des différences de contrainte au sein de nos plots peuvent également entraîner une augmentation de la LMH de l’émission PL. La valeur de dopage évaluée par Raman sera donc considérée comme plus précise que celle mesurée par μ -PL.

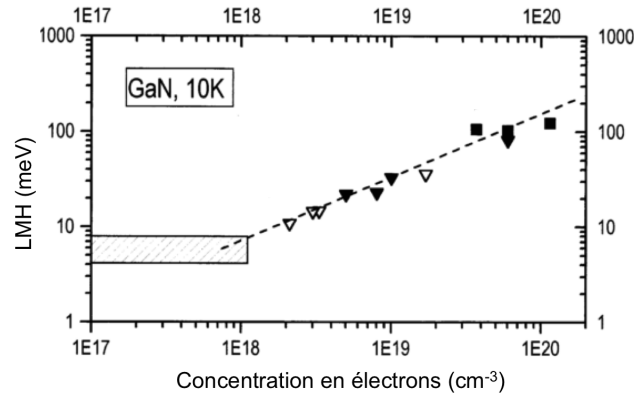


FIGURE 3.28 – LMH de l'émission PL à 10 K du bord de bande de GaN dopé n en fonction de la concentration en électrons. La zone hachurée correspond aux valeurs de LMH généralement obtenues pour de faibles dopages. Les triangles pleins, vides et les carrés correspondent respectivement à un dopage Si, O non intentionnel et à des croissances réalisées par EPVH. [74].

Conclusion

L'analyse du SAG sur polarité N a donc permis de comprendre l'influence des paramètres de croissance sur la morphologie du matériau. Grâce à cette étude, des conditions précises ont pu être définies pour la formation des plots nécessaires à notre procédé. Les caractérisations effectuées sur ceux-ci ont mis en évidence la quasi-relaxation de la contrainte biaxiale lors de la croissance du matériau. Bien qu'une assez mauvaise qualité cristalline ait été observée, une amélioration est espérée au cours de la deuxième étape de notre procédé. L'étude effectuée dans ce chapitre va alors servir de base afin d'obtenir l'élargissement désiré, nous permettant de prévoir et d'anticiper la morphologie obtenue. Ces travaux font l'objet du prochain chapitre de cette thèse.

Références du chapitre 3

- [1] V. Ramachandran, R. M. Feenstra, W. L. Sarney, L. Salamanca-Riba, J. E. Northrup, L. T. Romano, and D. W. Greve, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 808 (1999).
- [2] L. T. Romano, J. E. Northrup, A. J. Ptak, and T. H. Myers, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2479 (2000).
- [3] N. Grandjean, A. Dussaigne, S. Pezzagna, and P. Vennéguès, *J. Cryst. Growth* **251**, 460 (2003).
- [4] S. Fuke, H. Teshigawara, K. Kuwahara, Y. Takano, T. Ito, M. Yanagihara, and K. Ohtsuka, *J. Appl. Phys.* **83**, 764 (1998).
- [5] M. Sumiya, M. Tanaka, K. Ohtsuka, S. Fuke, T. Ohnishi, I. Ohkubo, M. Yoshimoto, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 674 (1999).
- [6] R. Dimitrov, A. Mitchell, L. Wittmer, O. Ambacher, M. Stutzmann, J. Hilsenbeck, and W. Rieger, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 4962 (1999).
- [7] R. Dimitrov, M. Murphy, J. Smart, W. Schaff, J. R. Shealy, L. F. Eastman, O. Ambacher, and M. Stutzmann, *J. Appl. Phys.* **87**, 3375 (2000).
- [8] S. Sonoda, S. Shimizu, Y. Suzuki, K. Balakrishnan, J.-i. Shirakashi, and H. Okumura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L73 (2000).
- [9] S. Keller, N. A. Fichtenbaum, F. Wu, G. Lee, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and U. K. Mishra, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L322 (2006).
- [10] S. Keller, Y. Dora, F. Wu, X. Chen, S. Chowdury, S. P. Denbaars, J. S. Speck, and U. K. Mishra, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 142109 (2010).
- [11] S. Dasgupta, J. S. Speck, and U. K. Mishra, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012).
- [12] V. Lebedev, B. Schröter, G. Kipshidze, and W. Richter, *J. Cryst. Growth* **207**, 266 (1999).
- [13] S. Dasgupta, F. Wu, J. S. Speck, and U. K. Mishra, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 151906 (2009).
- [14] N. Yamabe, Y. Yamamoto, and T. Ohachi, *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* **8**, 1552 (2011).
- [15] S. Keller, N. A. Fichtenbaum, M. Furukawa, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 191908 (2007).
- [16] D. N. Nath, E. E. Gur, S. A. Ringel, and S. Rajan, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 071903 (2010).
- [17] S. H. Yen, Y. K. Kuo, M. L. Tsai, and T. C. Hsu, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 89 (2007).
- [18] Y.-K. Kuo, S.-H. Horng, S.-H. Yen, M.-C. Tsai, and M.-F. Huang, *Appl. Phys. A* **98**, 509 (2010).

-
- [19] F. Akyol, D. N. Nath, S. Krishnamoorthy, P. S. Park, and S. Rajan, *Appl. Phys. Lett.* **100** (2012).
- [20] S. Keller, H. Li, M. Laurent, Y. Hu, N. Pfaff, J. Lu, D. F. Brown, N. A. Fichtenbaum, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra, *Semicond. Sci. Technol.* **29**, 113001 (2014).
- [21] D. Guerra, M. Saraniti, N. Faralli, D. K. Ferry, S. M. Goodnick, and F. A. Marino, *IEEE Trans. Electron Devices* **57**, 3348 (2010).
- [22] P. S. Park and S. Rajan, *IEEE Trans. Electron Devices* **58**, 704 (2011).
- [23] S. Dasgupta, Nidhi, D. F. Brown, F. Wu, S. Keller, J. S. Speck, and U. K. Mishra, *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010).
- [24] M. H. Wong, S. Keller, N. Dasgupta, D. J. Denninghoff, S. Kolluri, D. F. Brown, J. Lu, N. A. Fichtenbaum, E. Ahmadi, U. Singisetti, A. Chini, S. Rajan, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and U. K. Mishra, *Semicond. Sci. Technol.* **28**, 74009 (2013).
- [25] Z. Q. Li, M. Lestradet, Y. G. Xiao, and S. Li, *Phys. Status Solidi* **208**, 928 (2011).
- [26] S. Krishnamoorthy, D. N. Nath, F. Akyol, P. S. Park, M. Esposito, and S. Rajan, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 203502 (2010).
- [27] Y.-L. Wang, F. Ren, U. Zhang, Q. Sun, C. D. Yerino, T. S. Ko, Y. S. Cho, I. H. Lee, J. Han, and S. J. Pearton, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 212108 (2009).
- [28] J. Rouviere, M. Arlery, R. Niebuhr, K. H. Bachem, and Olivier Briot, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **1**, 33 (1996).
- [29] J. Weyher, P. D. Brown, A. R. A. Zauner, S. Muller, C. B. Boothroyd, D. T. Foord, P. R. Hageman, C. J. Humphreys, P. K. Larsen, I. Grzegory, and S. Porowski, *J. Cryst. Growth* **204**, 419 (1999).
- [30] J. L. Rouvière, M. Arlery, R. Niebuhr, K. H. Bachem, and O. Briot, *Mater. Sci. Eng. B* **43**, 161 (1997).
- [31] T. Matsuoka, Y. Kobayashi, H. Takahata, T. Mitate, S. Mizuno, A. Sasaki, M. Yoshimoto, T. Ohnishi, and M. Sumiya, *Phys. Status Solidi Basic Res.* **243**, 1446 (2006).
- [32] A. R. A. Zauner, E. Aret, W. J. P. Van Enckevort, J. Weyher, S. Porowski, and J. J. Schermer, *J. Cryst. Growth* **240**, 14 (2002).
- [33] S. Fischer, C. Wetzel, E. E. Haller, and B. K. Meyer, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1298 (1995).
- [34] A. F. Wright, *J. Appl. Phys.* **92**, 2575 (2002).
- [35] C. H. Seager, A. F. Wright, J. Yu, and W. Gotz, *J. Appl. Phys.* **92**, 6553 (2002).
- [36] T. Ogino and M. Aoki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, 2395 (1980).

- [37] R. Armitage, W. Hong, Q. Yang, H. Feick, J. Gebauer, E. R. Weber, S. Hautakangas, and K. Saarinen, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3457 (2003).
- [38] A. Armstrong, A. R. Arehart, B. Moran, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, J. S. Speck, and S. A. Ringel, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 374 (2004).
- [39] M. Sumiya, K. Yoshimura, K. Ohtsuka, and S. Fuke, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2098 (2000).
- [40] S. C. Cruz, S. Keller, T. E. Mates, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars, *J. Cryst. Growth* **311**, 3817 (2009).
- [41] D.-C. Du, J.-C. Zhang, X.-X. Ou, H. Wang, K. Chen, J.-S. Xue, S.-R. Xu, and Y. Hao, *Chinese Phys. B* **20**, 037805 (2011).
- [42] D. F. Brown, *PhD Thesis*, PhD thesis, University of California, Santa Barbara, CA, 2010.
- [43] N. A. Fichtenbaum, T. E. Mates, S. Keller, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra, *J. Cryst. Growth* **310**, 1124 (2008).
- [44] Q. Sun, Y. Suk Cho, B. H. Kong, H. Koun Cho, T. Shine Ko, C. D. Yerino, I. H. Lee, and J. Han, *J. Cryst. Growth* **311**, 2948 (2009).
- [45] L. Hussey, S. Mita, J. Xie, W. Guo, C.-R. Akouala, J. Rajan, I. Bryan, R. Collazo, and Z. Sitar, *J. Appl. Phys.* **112**, 113513 (2012).
- [46] M. Sumiya, K. Yoshimura, T. Ito, K. Ohtsuka, S. Fuke, K. Mizuno, M. Yoshimoto, H. Koinuma, a. Ohtomo, and M. Kawasaki, *J. Appl. Phys.* **88**, 1158 (2000).
- [47] M. D. Craven, S. H. Lim, F. Wu, J. S. Speck, and S. P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1201 (2002).
- [48] S. Li, S. Fuendling, X. Wang, S. Merzch, M. Al Suleiman, J. D. Wei, H. H. Wehmann, A. Waag, W. Bergbauer, and M. Strassburg, *Cryst. Growth Des.* **11**, 1573 (2011).
- [49] V. Jindal and F. Shahedipour-Sandvik, *J. Appl. Phys.* **106** (2009).
- [50] A. Koukitu, M. Mayumi, and Y. Kumagai, *J. Cryst. Growth* **246**, 230 (2002).
- [51] E. Yakovlev, R. Talalaev, A. Segal, A. Lobanova, W. Lundin, E. Zavarin, M. Sinitsyn, A. Tsatsulnikov, and A. Nikolaev, *J. Cryst. Growth* **310**, 4862 (2008).
- [52] Q. Sun, C. D. Yerino, B. Leung, J. Han, and M. E. Coltrin, *J. Appl. Phys.* **110**, 053517 (2011).
- [53] W. Bergbauer, M. Strassburg, C. Kolper, N. Linder, C. Roder, J. Lahnemann, A. Trampert, S. Fuendling, S. Li, H.-H. Wehmann, and A. Waag, *Nanotechnology* **21**, 305201 (2010).
- [54] P.-M. Coulon, M. Mexis, M. Teisseire, M. Jublot, P. Vennéguès, M. Leroux, and J. Zuniga-Perez, *J. Appl. Phys.* **115** (2014).

- [55] K. Kishino and S. Ishizawa, *Nanotechnology* **26**, 225602 (2015).
- [56] J. C. Moreno, E. Frayssinet, F. Semond, and J. Massies, Molecular Beam Epitaxy of AlN Layers on Si (111), in *Mater. Res. Soc. Proc.*, volume 1068, pp. 1068–C03–05, 2008.
- [57] M. Pandikunta, O. Ledyayev, V. Kuryatkov, and S. a. Nikishin, *Phys. Status Solidi* **11**, 487 (2014).
- [58] Y. Tamura and K. Hane, *Nanoscale Res. Lett.* **10**, 1 (2015).
- [59] A. Severino and F. Iucolano, *Phys. Status Solidi* **253**, 801 (2016).
- [60] E. Feltin, *Hétéro-épitaxie de Nitrure de Gallium sur substrat de silicium (111) et applications*, PhD thesis, Université de Nice - Sophia Antipolis, 2003.
- [61] V. N. Bessolov, E. V. Konenkova, S. A. Kukushkin, A. V. Osipov, and S. N. Rodin, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **38**, 75 (2014).
- [62] K. Hiramatsu, K. Nishiyama, M. Onishi, H. Mizutani, M. Narukawa, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, and T. Maeda, *J. Cryst. Growth* **221**, 316 (2000).
- [63] S. Tanaka, Y. Kawaguchi, N. Sawaki, M. Hibino, and K. Hiramatsu, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2701 (2000).
- [64] P. Vennéguès, B. Beaumont, V. Bousquet, M. Vaille, and P. Gibart, *J. Appl. Phys.* **87**, 4175 (2000).
- [65] J. Song, G. Yuan, K. Xiong, B. Leung, and J. Han, *Cryst. Growth Des.* **14**, 2510 (2014).
- [66] J. E. Northrup and J. Neugebauer, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3429 (2004).
- [67] Z. Gacevic, D. Gomez Sanchez, and E. Calleja, *Nano Lett.* **15**, 1117 (2015).
- [68] P.-M. Coulon, B. Alloing, V. Brändli, P. Vennéguès, M. Leroux, and J. Zúñiga-Pérez, *Appl. Phys. Express* **9**, 015502 (2016).
- [69] E. Colas, A. Shahar, B. D. Soole, W. J. Tomlinson, J. R. Hayes, C. Caneau, and R. Bhat, *J. Cryst. Growth* **107**, 226 (1991).
- [70] O. Kayser, *J. Cryst. Growth* **107**, 989 (1991).
- [71] R. Bhat, *J. Cryst. Growth* **120**, 362 (1992).
- [72] T. Sasaki, M. Kitamura, and I. Mito, *J. Cryst. Growth* **132**, 435 (1993).
- [73] X. Wang, J. Hartmann, M. Mandl, M. Sadat Mohajerani, H. H. Wehmann, M. Strassburg, and A. Waag, *J. Appl. Phys.* **115**, 163104 (2014).
- [74] M. Leroux, B. Beaumont, N. Grandjean, P. Lorenzini, S. Haffouz, P. Vennéguès, J. Massies, and P. Gibart, *Mater. Sci. Eng. B* **50**, 97 (1997).
- [75] B. Gil, O. Briot, and R.-L. Aulombard, *Phys. Rev. B* **52**, 17031 (1995).

- [76] M. Leroux, H. Lahrèche, F. Semond, M. Laugt, E. Feltin, N. Schnell, B. Beaumont, P. Gibart, and J. Massies, *Mater. Sci. Forum* **353-3**, 795 (2001).
- [77] M. Leroux, N. Grandjean, B. Beaumont, G. Nataf, F. Semond, J. Massies, and P. Gibart, *J. Appl. Phys.* **86**, 3721 (1999).
- [78] Y. Varshni, *Physica* **34**, 149 (1967).
- [79] D. Kovalev, B. Averboukh, D. Volm, B. Meyer, H. Amano, and I. Akasaki, *Phys. Rev. B* **54**, 2518 (1996).
- [80] B. Daudin, J. L. Rouviere, and M. Arlery, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2480 (1996).
- [81] S. Pezzagna, P. Vennéguès, N. Grandjean, and J. Massies, *J. Cryst. Growth* **269**, 249 (2004).
- [82] L. T. Romano, J. E. Northrup, and M. A. O’Keefe, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2394 (1996).
- [83] X. J. Chen, G. Perillat-Merceroz, D. Sam-Giao, C. Durand, and J. Eymery, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 151909 (2010).
- [84] W. Bergbauer, M. Strassburg, C. Kolper, N. Linder, C. Roder, J. Lahnemann, A. Trampert, S. Fuendling, S. Li, H. H. Wehmann, and A. Waag, *J. Cryst. Growth* **315**, 164 (2011).
- [85] D. Li, M. Sumiya, K. Yoshimura, Y. Suzuki, Y. Fukuda, and S. Fuke, *Phys. Status Solidi Appl. Res.* **180**, 357 (2000).
- [86] T. Palacios, F. Calle, M. Varela, C. Ballesteros, E. Monroy, F. B. Naranjo, M. a. Sánchez-García, E. Calleja, and E. Muñoz, *Semicond. Sci. Technol.* **15**, 996 (2000).
- [87] D. Li, M. Sumiya, S. Fuke, D. Yang, D. Que, Y. Suzuki, and Y. Fukuda, *J. Appl. Phys.* **90**, 4219 (2001).
- [88] M. Kuball, *Surf. Interface Anal.* **31**, 987 (2001).
- [89] T. Kozawa, T. Kachi, H. Kano, Y. Taga, M. Hashimoto, N. Koide, and K. Manabe, *J. Appl. Phys.* **75** (1994).
- [90] P. Perlin, J. Camassel, W. Knap, T. Taliercio, J. C. Chervin, T. Suski, I. Grzegory, and S. Porowski, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995).
- [91] H. Harima, H. Sakashita, and S. Nakashima, Raman Microprobe Measurement of Under-Damped LO-Phonon-Plasmon Coupled Mode in n-Type GaN, in *Silicon Carbide, III-Nitrides Relat. Mater.*, volume 264 of *Materials Science Forum*, pp. 1363–1366, Trans Tech Publications, 1997.

4

SAG sur polarité N : Deuxième étape

La deuxième étape de notre procédé vise un élargissement des plots afin de former des pseudo-substrats. Une bonne coalescence des grains de GaN est nécessaire, ainsi que l'obtention d'un matériau présentant une faible rugosité de surface. L'état de l'art réalisé au début du chapitre précédent a montré que la polarité N rend difficile l'obtention de cet état de surface. L'optimisation des conditions d'élargissement se révèle donc indispensable afin d'obtenir les structures recherchées.

Ce chapitre commencera donc par l'étude de l'élargissement des plots «optimisés» obtenus dans le chapitre 3. Comme précédemment, l'effet des conditions de croissance ainsi que celui du design du masque A seront présentés. Nous verrons que le choix du gaz porteur se révèle crucial pour l'obtention de pseudo-substrats présentant la morphologie attendue. Une fois les conditions d'élargissement optimisées, la qualité cristalline du matériau sera évaluée afin d'observer d'éventuelles améliorations dues à cette seconde étape de croissance. Le comportement des défauts dans le GaN, notamment, sera considéré, ainsi que la relaxation de la contrainte. Des essais d'amélioration de l'homogénéité des croissances seront ensuite présentés, visant à distinguer l'effet de la texturation de la couche d'AlN de celui de notre procédé sur l'homogénéité des structures obtenues. Enfin, une étude du nano-SAG avec l'utilisation de faibles flux de précurseurs sera présentée.

4.1 Elargissement des plots de GaN

Suite aux résultats obtenus dans le chapitre précédent, l'étude de l'élargissement est dans un premier temps effectuée sur le motif D2P6 (diamètre trous 2 μm , pas 6 μm) du masque A.

4.1.1 Influence de conditions d'élargissement

4.1.1.1 Choix du gaz porteur

Afin de favoriser la croissance latérale, la passivation du plan $(000\bar{1})$ a été recherchée. Dans ce but, en se basant sur les résultats présentés dans le Tableau 3.4, la température de croissance a été réduite. La pression a également été diminuée afin d'élargir le matériau.

La Figure 4.1(a) montre une image MEB du matériau obtenu. Un élargissement des plots de GaN est observé, mais leur morphologie reste mal définie : plusieurs grains sont toujours observés à la surface de certains d'entre eux, et leurs flancs ne sont pas verticaux. Ce dernier point peut notamment poser problème lors d'étapes technologiques ultérieures pour la réalisation de dispositifs (avec par exemple la présence de bulles entraînant une mauvaise prise de contacts électriques).

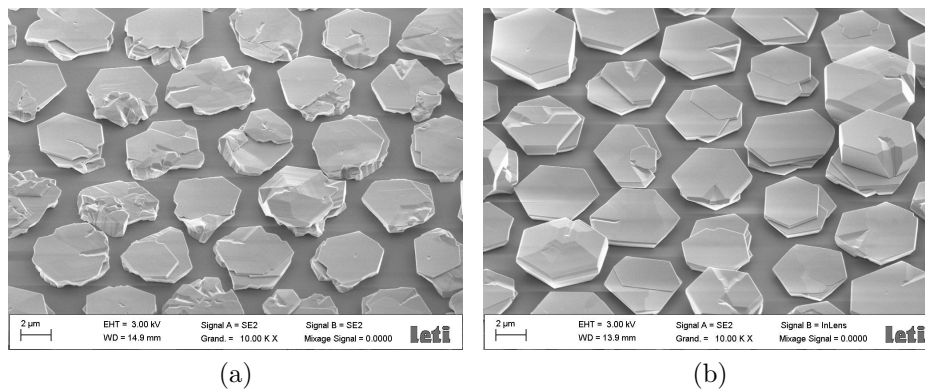


FIGURE 4.1 – Images MEB de plots élargis (a) sous N_2 et (b) H_2 pour une pression et une température réduites par rapport à la première étape.

Afin d'améliorer la morphologie obtenue, l'azote a été remplacé par de l'hydrogène pour la deuxième étape du SAG. En effet, celui-ci présente un effet surfactant permettant de lisser la surface des plots [1, 2]. De plus, nous avons précédemment montré que sa présence dans le réacteur permet de passiver le plan -c, et qu'il favorise la formation de plans m en venant graver les facettes $\{1\bar{1}0\bar{1}\}$ (section 3.1.3.4 du chapitre précédent). La Figure 4.1(b) montre le résultat obtenu pour les mêmes conditions d'élargissement sous hydrogène. La croissance de plots lisses présentant des flancs mieux définis est constatée. La quasi-absence d'*hillocks* à la surface du matériau est également notable, sans recours nécessaire à un substrat désorienté suivant une direction cristallographique afin de ne pas former ces « monticules » hexagonaux (voir section 3.1.3.1). Celle-ci pourrait s'expliquer par la mosaïcité élevée de la couche d'AlN qui entraîne possiblement la croissance d'un GaN légèrement désorienté. Comme dans le cas de l'utilisation de substrats désorientés [3–5], ce GaN pourrait alors permettre l'obtention d'une surface lisse. De plus, aucune

organisation suivant une orientation cristalline du substrat n'est constatée. Ceci s'explique par l'absence d'orientation de la couche d'AlN dans le plan.

La proportion de plots présentant plusieurs grains à leur surface est également réduite par rapport à la croissance sous N_2 . Se pose alors la question de l'origine de cette morphologie : est-elle due à une bonne coalescence des grains ou à la croissance d'un seul d'entre eux à la surface du matériau ? Les caractérisations menées au microscope électronique en transmission (TEM, de l'anglais *transmission electron microscope*) présentées dans la section 4.2.2.4 de chapitre tenteront d'apporter des réponses à cette interrogation. Une évaluation de la densité de défauts à la surface du matériau sera également présentée (section 4.2.2.2).

Malgré la présence d'hétérogénéités entre les plots épitaxiés, l'utilisation d'hydrogène a donc permis une nette amélioration de la morphologie du matériau élargi. Elle a donc été privilégiée pour la suite de la thèse.

Les résultats obtenus lors de l'étude de la première étape du SAG ont montré qu'une diminution de la pression dans le réacteur entraîne souvent une morphologie moins bien définie et plus difficile à contrôler. Afin d'optimiser et d'homogénéiser celle du matériau élargi, nous avons décidé de ne pas modifier ce paramètre entre la première et la deuxième étape de croissance. Seuls le rapport V/III et la température ont été variés afin de favoriser l'élargissement. De plus, la réalisation de cette étape à 800 mbar permet d'éviter la coalescence des plots par rapport à une pression plus faible. Les conditions étudiées sont présentées dans le Tableau 4.1. Alors que des croissances ont été réalisées pour chaque V/III, la température n'a été modifiée que pour les ratios 50 et 1450 afin d'observer le comportement de croissance pour deux flux de NH_3 très différents.

4.1.1.2 Influence du rapport V/III

Plusieurs observations concernant l'influence du V/III sur l'élargissement peuvent être faites.

Tout d'abord, une nette différence de comportement de croissance est observée pour le rapport de 10 par rapport aux autres ratios. En effet, alors que les plots épitaxiés avec ce rapport montrent un élargissement limité et une croissance verticale favorisée, l'effet inverse est observé à partir d'un V/III de 50, avec des structures moins hautes et davantage élargies. Une différence de mécanisme de croissance pourrait expliquer cette observation. En effet, dans des conditions de croissance habituelles (fort flux d'ammoniac), la surface du plan (000 $\bar{1}$) est terminée par des atomes d'azote. L'hydrogène en présence dans le réacteur passive cette surface, limitant sa vitesse de croissance ainsi que sa densité de liaisons pendantes. Les adatoms de gallium viennent alors probablement s'adsorber sur les flancs

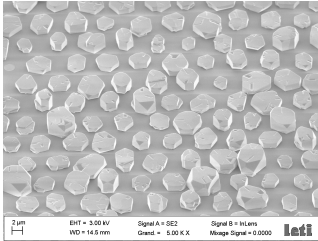
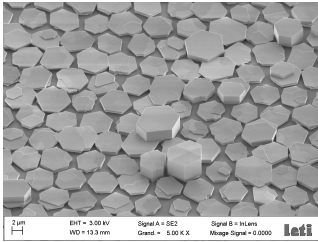
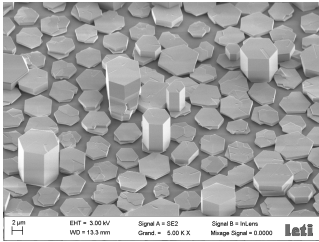
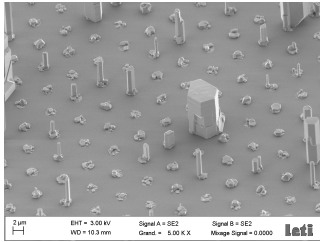
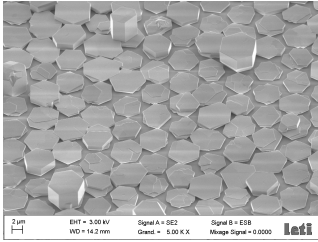
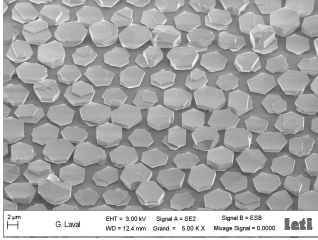
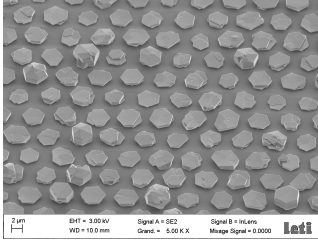
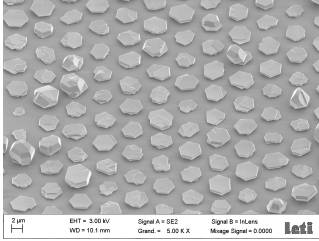
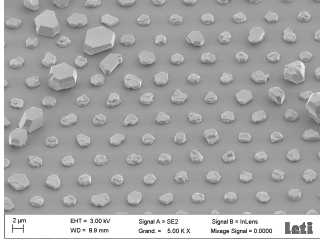
V/III	Température (°C)		
	960	1020	1080
10		-	-
50			
100		-	-
1000		-	-
1450			

TABLEAU 4.1 – Influence de la température et du rapport V/III sur l’élargissement des plots de GaN sous H₂ pour le motif D2P6 du masque A (pour une pression de 800 mbar).

du plot, expliquant l’élargissement de ceux-ci. Ce mécanisme semble correspondre aux croissances observées à partir d’un rapport V/III de 50.

Au contraire, pour de très faibles flux d’ammoniac, la surface du plan (000 $\bar{1}$) est certainement recouverte d’atomes de gallium adsorbés. La formation de liaisons N-H sur le plan -c est donc réduite malgré la croissance exclusivement sous hydrogène, diminuant la pas-

sivation de la surface et augmentant la vitesse de croissance verticale. Celle-ci entre alors en compétition avec la croissance latérale, pouvant entraîner une réduction de l'élargissement. Ce mécanisme permettrait d'expliquer les morphologies observées pour un V/III de 10. Une limite entre les deux modes de croissance semble donc se trouver entre les rapports 10 et 50 dans nos conditions de croissance.

Des différences de morphologie de surface ont également été observées entre les croissances réalisées avec un V/III de 10 et celles à plus fort flux d'ammoniac. En effet, alors que ces dernières démontrent de manière générale un plan -c visiblement lisse (comme le montre la Figure 4.2(b)), celles réalisées avec un rapport de 10 présentent à leur surface des défauts s'étendant du centre vers le bord des plots (voir Figure 4.2(a)). Ceux-ci ont été attribués à des zones d'inversion de polarité, leur observation pouvant être due à des différences de vitesse de croissance entre les deux orientations du matériau. La vérification de la présence de ce type de défauts ainsi qu'un essai d'explication de leur apparition seront présentés dans la section 4.2.3.

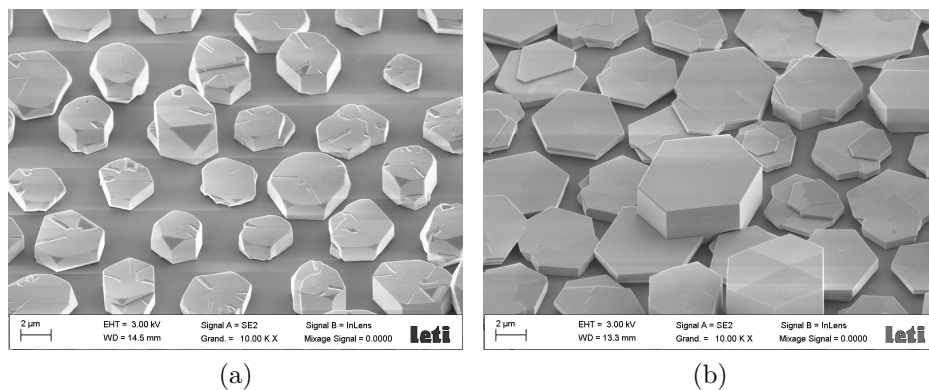


FIGURE 4.2 – Images MEB mettant en évidence la différence de morphologie des plots élargis (a) avec un rapport V/III de 10 et (b) un rapport plus élevé (ici 50).

Néanmoins, l'observation d'une surface lisse pour les autres conditions d'élargissement n'indique pas nécessairement l'absence de ces défauts. Une différence de couverture en hydrogène de la surface ($000\bar{1}$) pourrait expliquer cette différence de morphologie. Pour un faible flux de NH_3 , la forte présence d'adatoms de gallium sur le plan -c empêcherait l'effet surfactant de l' H_2 , laissant apparents les défauts à la surface du matériau. Au contraire, pour de plus forts flux d'ammoniac, la faible couverture en gallium permettrait le «lissage» de la surface grâce à l'hydrogène, empêchant l'observation de ces défauts au MEB. De plus, malgré la démonstration d'une vitesse de croissance plus importante dans la direction $[0001]$ [6], des zones de polarité mixte présentant une même vitesse de croissance pour les deux orientations du GaN ont déjà été rapportées dans la littérature [7] (mais aucune explication n'a à ce jour été apportée). La présence des inversions de polarité supposées est donc également attendue pour les autres conditions de croissance, et sera

vérifiée dans la section 4.2.3.

Les Figures 4.3(a) et 4.3(b) présentent les évolutions respectives du diamètre et de la hauteur moyens des plots observés en fonction du V/III pour une température de 960°C et une pression de 800 mbar. Mis à part pour le rapport de 10, pour lequel un comportement différent a été mis en évidence, une diminution de la vitesse de croissance latérale est observée en augmentant le flux de NH_3 . Aux incertitudes près, cette modification entraîne également une légère augmentation de la vitesse de croissance verticale jusqu'à un rapport de 1000, avant de décroître au-delà. Ces comportements sont contraires à ceux reportés dans la littérature [8]. A ce jour, aucune explication n'a pu être apportée pour expliquer cette différence.

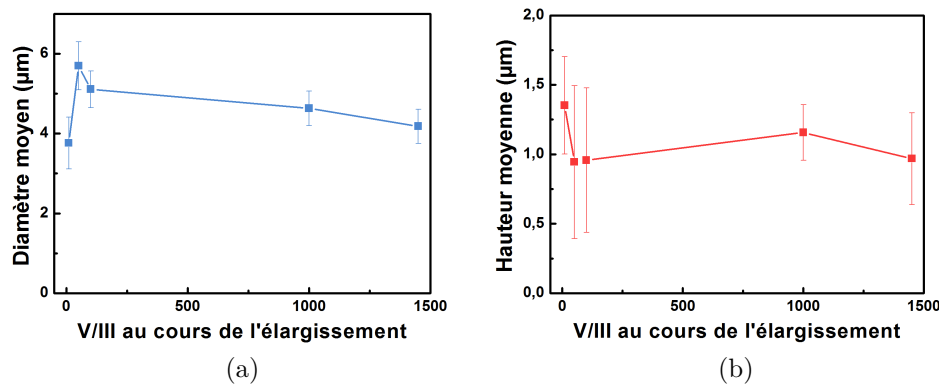


FIGURE 4.3 – (a) Diamètre et (b) hauteur moyens des plots élargis en fonction du V/III au cours de l'élargissement pour le motif D2P6 du masque A.

L'influence du V/III sur l'homogénéité des croissances a également été étudiée en comparant les essais réalisés à faible et fort V/III. Pour cela, le rapport de 10 n'a pas été considéré, la différence de mécanisme de croissance mise en évidence ne permettant pas de distinguer l'effet de celui-ci de l'influence du flux d'ammoniac. La croissance réalisée avec un V/III de 50 a alors été comparée à celle obtenue pour le rapport de 1000 : ce dernier ayant démontré la croissance de plots sensiblement plus épais – et la qualité cristalline étant améliorée en épaississant le matériau –, il a été préféré au V/III de 1450.

Les Figures 4.4(a) et 4.4(b) présentent respectivement les distributions en fréquence du diamètre et de la hauteur des plots épitaxiés pour les deux rapports considérés. Sur cette dernière, une répartition plus resserrée et homogène des épaisseurs est observée pour un fort V/III. La réalisation de la seconde étape de notre procédé avec un rapport de 1000 améliore donc l'homogénéité. Le choix a donc été fait de conserver ce rapport pour la suite de l'étude. Une homogénéisation supplémentaire de l'épaisseur des plots pourrait être obtenue en réalisant un planarisation de ceux-ci par polissage mécano-chimique (non testé au cours de cette thèse).

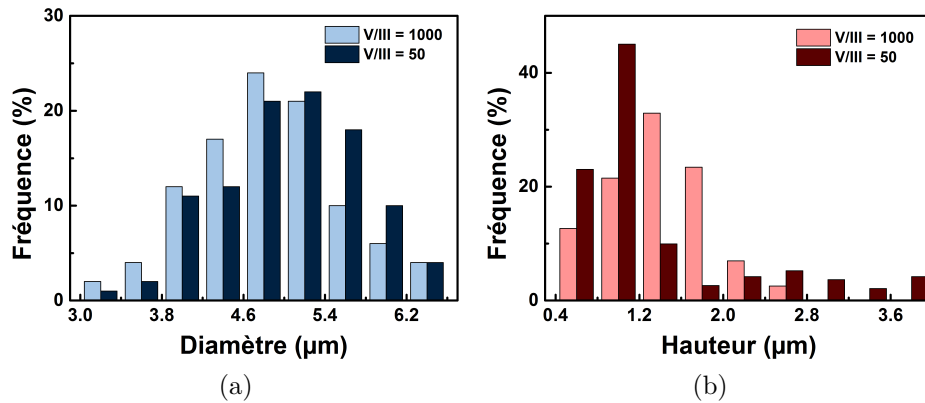


FIGURE 4.4 – Distributions en fréquence (a) du diamètre et (b) de la hauteur du GaN élargi pour des rapports V/III de 50 et 1000.

La Figure 4.4(a) montre néanmoins qu’une augmentation du V/III ne permet quasiment aucune homogénéisation du diamètre des plots, de larges distributions en fréquence étant observées dans les deux cas. Ce paramètre se révèle pourtant d’une haute importance pour le contrôle de l’élargissement du matériau. Un travail d’optimisation supplémentaire est donc essentiel pour la réalisation future de dispositifs.

Afin d’augmenter davantage la hauteur des plots, des essais ont été réalisés en ajoutant une troisième étape favorisant la croissance verticale. La Figure 4.5 présente des exemples de résultats obtenus à partir de plots élargis pour un V/III de 1000. Une absence d’uniformité de l’épaississement est constatée, avec la croissance préférentielle de certains plots au détriment d’autres, et/ou la croissance de certains grains à la surface de plots visiblement polycristallins. Ce dernier point, notamment, est très difficile à contrôler du fait de l’épitaixie sur une couche texturée. Les difficultés rencontrées lors de cette troisième étape de croissance ont donc mis en évidence la nécessité d’optimiser la croissance du GaN avant

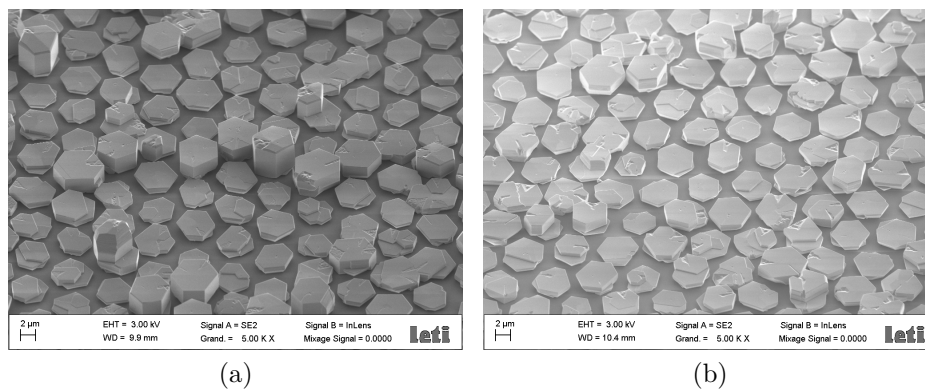


FIGURE 4.5 – Exemples de croissance obtenues avec ajout d’une troisième étape censée favoriser la croissance verticale : (a) faible V/III et (b) conditions fils avec faibles flux de précurseurs développées au sein de l’équipe.

d'envisager l'ajout d'une troisième étape, qui a donc été abandonnée.

4.1.1.3 Influence de la température

L'étude de l'influence de la température a été réalisée pour les rapports V/III de 50 et 1450, le rapport de 1000 n'ayant pas encore été testé à ce moment de l'étude.

Pour ces deux rapports, cette étude révèle une favorisation de la croissance verticale en augmentant la température (comme cela avait été observé au cours de l'étude de la première partie du procédé SAG, section 3.4.2), au détriment de l'élargissement du matériau. Cependant, les résultats obtenus (visibles dans le Tableau 4.1) mettent en évidence une différence de stabilité du matériau entre les deux flux d'ammoniac considérés. En effet, pour un faible V/III, la croissance verticale se révèle davantage favorisée (comme observé dans la section 3.4.4), et une décomposition du matériau est également observée. Ce comportement pourrait s'expliquer par une adsorption plus importante d'adatoms de gallium sur le plan -c pour un faible rapport V/III. Leur présence plus importante et la réduction de passivation de la facette qui en découle augmentent alors la croissance verticale du matériau. Cependant, cette réaction entre en compétition avec la désorption de ces adatoms à haute température, entraînant une décomposition du matériau plus importante qu'à fort V/III. L'association de ces deux comportements pourrait ainsi expliquer l'observation de fils et de structures décomposées à haute température pour le rapport de 50, alors que seuls des plots légèrement plus épais sont obtenus à haute température.

Bien que cet épaissement soit intéressant pour la réalisation de nos pseudo-substrats et que les morphologies obtenues confirment le choix de travailler avec un V/III de 1000, l'augmentation de la température est accompagnée d'une importante dégradation de l'homogénéité de croissance. Au vu de ces résultats, il semble donc important de ne pas réaliser l'élargissement à une température trop élevée afin de conserver la meilleure homogénéité possible pour nos croissances. Nous avons donc choisi de travailler à une température de 960°C.

4.1.2 Bilan sur les conditions optimales d'élargissement des plots sur le motif D2P6 du masque A

L'influence des différents paramètres de croissance sur la morphologie des plots de GaN lors de l'étape d'élargissement vient d'être étudiée. Les conditions suivantes ont été retenues afin d'obtenir les pseudo-substrats recherchés grâce à notre procédé SAG sur le motif D2P6 du masque A :

- une atmosphère 100% H₂ (dans le but d'obtenir une surface lisse et des flancs bien définis),

- une température de 960°C (afin de conserver une bonne homogénéité de croissance)
- une pression de 800 mbar (pour limiter l'élargissement et favoriser l'homogénéité)
- et un V/III de 1000 (permettant de légèrement augmenter l'épaisseur des plots et d'avoir une croissance homogène).

Ces conditions permettent d'obtenir des plots élargis présentant une hauteur moyenne de l'ordre de 1,2 μm pour une largeur de 4,6 μm . Ceux-ci présentent des flancs définis par des plans m ainsi qu'une surface plane, malgré la présence visible de plusieurs grains à la surface de certains d'entre eux.

4.1.3 Influence du taux d'ouverture du masque

Une grande proximité est observée entre les plots de GaN obtenus sur le motif D2P6 du masque A. L'absence d'espacement suffisant entre les structures pose problème pour l'élaboration de dispositifs, ne permettant pas la réalisation d'étapes technologiques ou la prise de contact sur le flanc du pseudo-substrat. Des essais d'élargissement ont donc été réalisés sur le motif D2P10 (diamètre des ouvertures : 2 μm , pas : 10 μm), censé permettre la croissance de plots plus espacés. Les images MEB des croissances obtenues sont présentées dans le Tableau 4.2.

4.1.3.1 Influence du rapport V/III

Des plots présentant la même morphologie que pour le motif D2P6, avec une surface plane et des flancs verticaux, sont observés pour les V/III de 10 (malgré la présence des défauts précédemment observés sur le motif D2P6), 50 et 1450. Ce dernier rapport, notamment, permet la croissance de structures homogènes mais qui se révèlent moins épaisses que pour les autres rapports, comme c'était déjà le cas pour le motif D2P6. Au contraire, les rapports V/III de 100 et 1000 montrent la croissance de GaN présentant une morphologie mal définie, seule une faible proportion de plots présentant une surface (000 $\bar{1}$) plane. Afin de vérifier ces résultats, des essais de reproductibilité ont été menés pour le ratio de 1000. La même morphologie a alors été observée, confirmant ces observations. Aucune explication n'a à ce jour pu être apportée pour expliquer cette différence de morphologie.

Les Figures 4.6(a) et 4.6(b) présentent les évolutions respectives du diamètre et de la hauteur des plots en fonction du V/III pour les deux motifs du masque A. Une importante augmentation de la hauteur des structures est constatée suite à la réduction du taux d'ouverture du masque. Ce phénomène avait déjà été observé lors de l'étude du SAG sur les deux polarités du GaN (chapitres 2 et 3) et est également rapporté dans la littérature [9–11]. Il s'explique par la participation d'une même quantité de matière à la croissance d'un plus faible nombre de germes sur le substrat, du fait de la diminution du taux

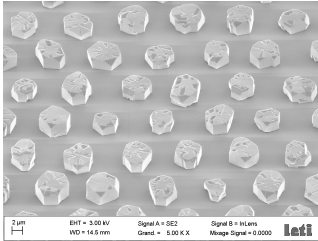
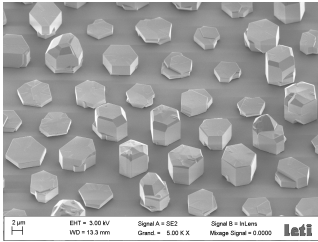
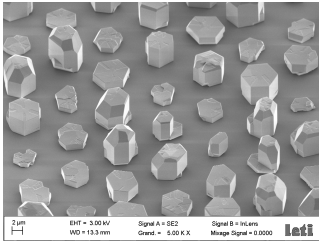
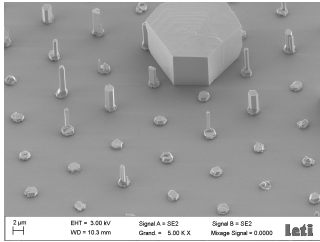
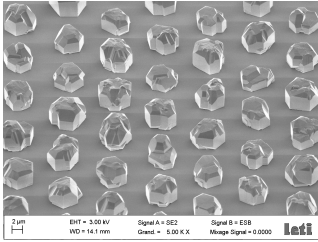
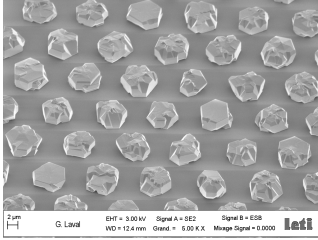
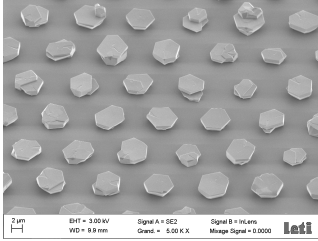
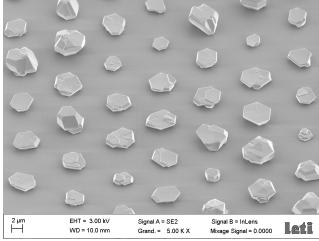
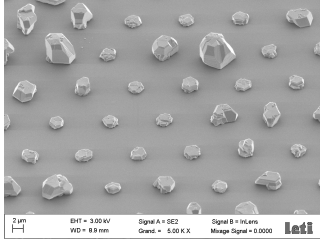
V/III	Température (°C)		
	960	1020	1080
10		-	-
50			
100		-	-
1000		-	-
1450			

TABLEAU 4.2 – Influence de la température et du rapport V/III sur l'élargissement des plots de GaN sous H_2 pour le motif D2P10 du masque A (pour une pression de 800 mbar).

d'ouverture du masque. Ceci entraîne donc une augmentation de la vitesse de croissance du matériau.

Cependant, on constate que l'augmentation du pas du masque entraîne peu d'effet sur le diamètre des plots (excepté pour un rapport de 1000 dont le diamètre légèrement plus élevé pourrait s'expliquer par la mauvaise morphologie observée pour ce ratio). Cette différence

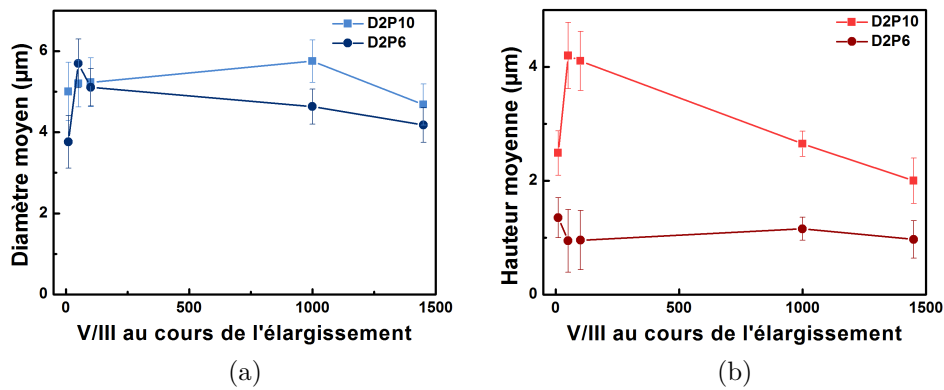


FIGURE 4.6 – (a) Diamètre et (b) hauteur moyens des plots élargis en fonction du V/III au cours de l'élargissement (800 mbar, 960°C) pour les motifs D2P6 et D2P10 du masque A.

de variation entre les vitesses verticale et latérale pourrait être due à la gravure des flancs m par l'hydrogène dans le réacteur, limitant la croissance de ces facettes. Les espèces s'adsorbent donc préférentiellement sur le plan $(000\bar{1})$ malgré sa forte passivation, augmentant ainsi la vitesse de croissance verticale plutôt que l'élargissement.

L'évolution de la hauteur moyenne en fonction du V/III au cours de l'élargissement montre un comportement différent pour le motif D2P10 de celui du D2P6, avec une diminution quasi-linéaire en augmentant le flux d'ammoniac. Ce comportement correspond aux observations rapportées dans la littérature, contrairement à celui des croissances sur D2P6 [8]. La proximité plus importante des plots pour ce dernier motif pourrait donc représenter un début d'explication.

4.1.3.2 Influence de la température

Nous avons vu qu'une morphologie mal définie est observée pour les rapports V/III de 100 et 1000. Une adaptation des conditions de croissance a alors été envisagée afin de retrouver la morphologie attendue. Pour cela, ne souhaitant pas modifier la pression dans le réacteur lors de l'étape d'élargissement (pour les raisons précédemment évoquées), des essais à différentes températures ont été menés.

Comme le montre la Figure 4.7, une augmentation de ce paramètre a permis de retrouver la morphologie attendue. Le même comportement avait été observé pour la première étape du procédé sur le motif D2P10. La température de la première étape de croissance des plots D2P10 présentés dans ce chapitre est cependant celle optimisée pour le motif D2P6. En effet, les substrats présentant plusieurs motifs, le D2P6 a été choisi comme référence. De plus, des essais (non présentés dans ce manuscrit) ont montré que la morphologie est principalement due aux conditions d'élargissement, la forme du plot à la fin de la première étape n'ayant qu'une influence limitée sur celle du pseudo-substrat final.

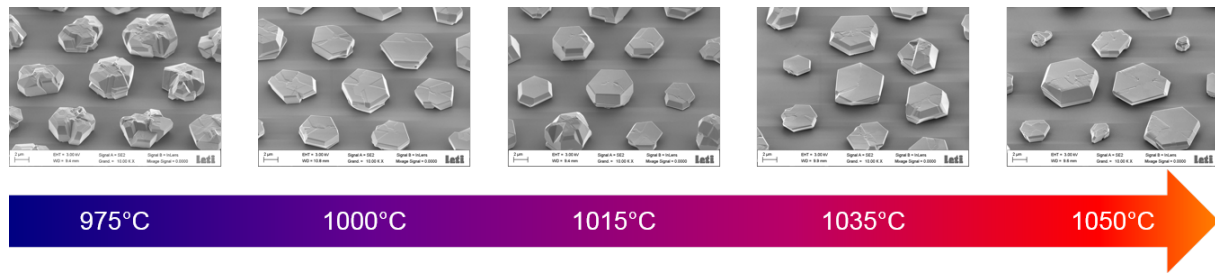


FIGURE 4.7 – Image MEB montrant l'évolution en fonction de la température de la morphologie des plots élargis sur le motif D2P10 pour un V/III de 1000 et une pression de 800 mbar.

Les images MEB montrent une morphologie différente à partir de 1000°C, possiblement grâce à une amélioration de la diffusion des adatoms à la surface du masque. En effet, celle-ci suit une loi d'Arrhénius :

$$D(T) = D_0 \times \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)$$

avec $D(T)$ le coefficient de diffusion en surface à la température T (en Kelvin), D_0 la fréquence d'essai, E_a l'énergie d'activation thermique de la diffusion et k la constante de Boltzmann. La longueur de diffusion sur SiN et SiO₂ ayant été estimée à quelques micromètres (généralement inférieure à 10 μm [11–15]), l'augmentation de la température entre 975 et 1000°C a donc probablement permis une augmentation de cette distance. Celle-ci a alors entraîné une amélioration de la morphologie des plots épitaxiés. Cependant, ne connaissant pas l'énergie d'activation de la diffusion à la surface du masque, cette modification de la longueur de diffusion n'a pas pu être évaluée.

Malgré cette amélioration, une proportion non négligeable de plots mal formés reste encore observable pour ces croissances. Une raison avancée pour expliquer ce phénomène serait une gravure mal adaptée au motif D2P10 lors de l'ouverture du masque. En effet, la présence de défauts, notamment au niveau des flancs de gravure ou du bord du masque, pourrait modifier la germination ou l'élargissement du matériau, impactant sa morphologie. Rien n'explique cependant les différences observées entre les V/III de 100 et 1000 et les autres rapports.

Nous voyons donc que le transfert des conditions d'élargissement sur un nouveau motif nécessite davantage qu'une adaptation en température du procédé. Un travail important, notamment sur l'étape de gravure, reste donc à faire afin de comprendre l'influence du masque sur la croissance. Celui-ci n'ayant pu être effectué au cours de cette thèse par manque de temps, le motif D2P10 a donc dû être écarté. Son utilisation se révèle cependant nécessaire afin d'obtenir des pseudo-substrats suffisamment espacés permettant la prise de contacts électriques.

4.2 Caractérisation du matériau

Suite à la définition des conditions optimales d'élargissement pour le motif D2P6 du masque A, des caractérisations de la qualité cristalline et de la contrainte dans les pseudo-substrats obtenus ont été réalisées afin de démontrer l'intérêt de notre procédé SAG en deux étapes.

4.2.1 Contrainte dans le plot

Les caractérisations menées sur les plots obtenus après la première étape de croissance ont montré la présence d'une légère contrainte compressive au sein du GaN. Des mesures μ -PL et CL ont donc également été réalisées après élargissement afin d'observer si la deuxième étape de notre procédé permet une relaxation de celle-ci.

4.2.1.1 Micro-photoluminescence

Pour cette étude, les mêmes conditions expérimentales que pour la caractérisation des plots non élargis ont été utilisées, à savoir l'excitation par un laser 325 nm avec un faisceau de 1 μ m de diamètre à la surface de l'échantillon. La profondeur de pénétration du laser (environ 75 nm) permet de ne sonder que le matériau épitaxié lors de la seconde étape de la croissance, facilitant ainsi la comparaison avec les caractérisations présentées dans le Chapitre 3.

La Figure 4.8(a) présente une cartographie de l'intensité de l'émission liée au bord de bande du GaN à 4 K sur une zone de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ avec un pas de 0,5 μ m. Alors que l'on distinguait clairement les plots après la première étape de croissance, on constate ici

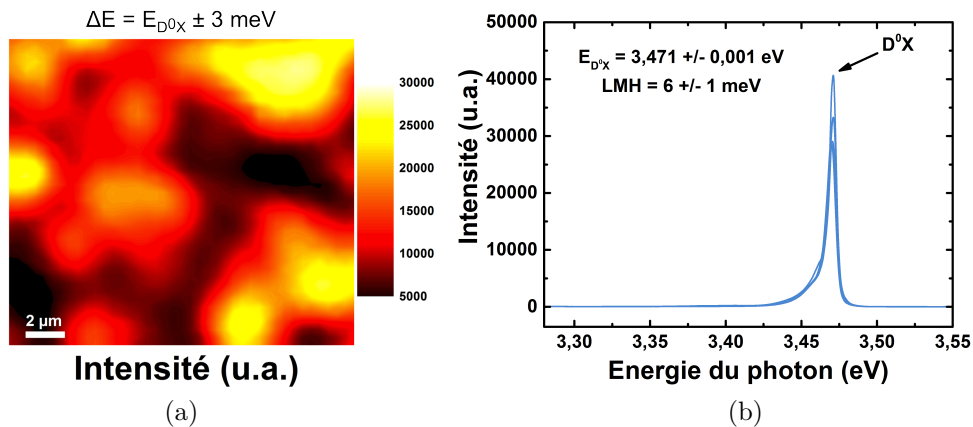


FIGURE 4.8 – (a) Cartographie de l'émission du bord de bande du GaN pour des plots élargis excités à 4 K par μ -PL et (b) spectres extraits de cette cartographie montrant l'émission du matériau.

que ce n'est plus le cas. Ceci peut s'expliquer par la résolution spatiale de l'équipement ($1\ \mu\text{m}$) et la forte proximité des pseudo-substrats élargis, rendant difficile leur distinction. Les différences d'intensité visibles sur cette figure seront discutées dans la section 4.2.2.1.

Des spectres de photoluminescence obtenus en différents points de plusieurs plots de cette cartographie sont présentés dans la Figure 4.8(b). Le même type d'émission a été obtenu en différentes zones de l'échantillon. Ici encore, aucune luminescence liée à la bande jaune n'a été observée (non montré ici). L'énergie moyenne du photon associé au D^0X est de $3,471 \pm 0,001\ \text{eV}$. Un léger décalage vers les plus faibles énergies est alors constaté par rapport aux plots non élargis, mettant en évidence une relaxation quasi-totale de la contrainte en compression du GaN [16, 17]. Les pseudo-substrats obtenus grâce à notre procédé en deux étapes présentent donc un matériau en surface que l'on peut considérer comme étant relaxé.

4.2.1.2 Cathodoluminescence

Afin d'observer la relaxation de la contrainte dans les plots, des caractérisations ont été effectuées par cathodoluminescence. L'équipement utilisé, provenant de chez Atto-light, est un système d'imagerie hyperspectrale associé à un détecteur CCD. Il permet la réalisation de cartographies et dispose d'une meilleure résolution spatiale que la $\mu\text{-PL}$.

Les premières caractérisations ont été effectuées à la surface des plots de GaN élargis. L'étude par CL de la contrainte dans le matériau s'est alors révélée compliquée par l'importante densité de dislocations entraînant de nombreuses recombinaisons non radiatives, ainsi que par la présence de zones d'inversion de polarité (précédemment présumées) possédant une signature lumineuse propre à $3,45\ \text{eV}$ [18, 19]. Bien que les résultats recueillis se soient révélés intéressants pour l'évaluation de la densité de dislocations et la démonstration de la présence d'IDBs (respectivement présentées dans les sections 4.2.2.2 et 4.2.3 de ce chapitre), les mesures effectuées n'ont pas permis d'observer de manière nette la relaxation de la contrainte à la surface des plots élargis, malgré la réalisation de plusieurs essais au cours de cette thèse.

Afin de contourner ce problème, des essais de caractérisation ont été effectués sur des lames de faible épaisseur prélevées en section transversale dans les plots. En sélectionnant une zone ne présentant pas d'inversion de polarité, cette préparation permet d'éviter les problèmes posés par les IDBs. La caractérisation en section transversale d'un matériau de faible épaisseur permet également d'améliorer la résolution spatiale de ces cartographies du fait de la réduction du nombre de dislocations dans l'échantillon observé (par rapport aux caractérisations planaires) ainsi que grâce à la diminution du volume de la poire d'interaction des électrons dans le GaN. En effet, comme le montre la simulation Monte Carlo dans la Figure 4.9 (réalisée avec le logiciel *Casino* pour une tension d'accé-

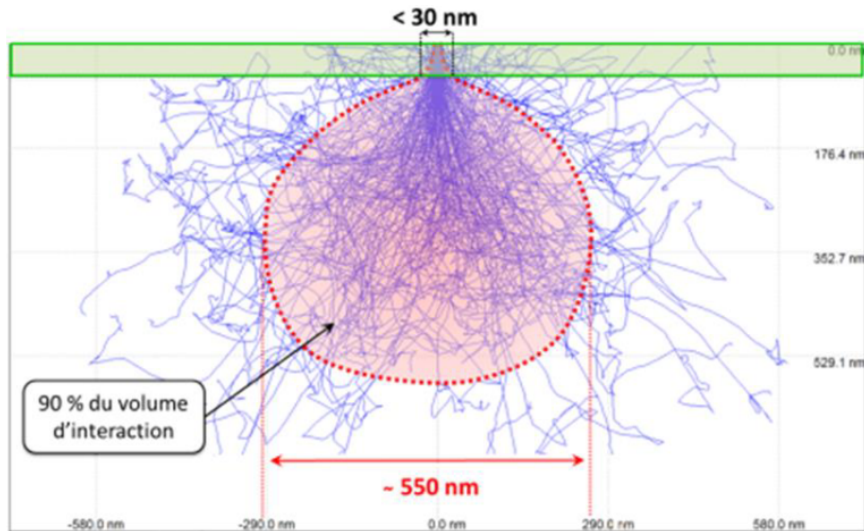


FIGURE 4.9 – Modélisation Monte Carlo de la poire d’interaction des électrons dans le GaN lors de caractérisations CL pour une tension d’accélération de 10 keV [21].

lération de 10 keV), l’utilisation d’un échantillon d’épaisseur inférieure à 50 nm permet l’excitation d’une zone de 30 nm de diamètre, alors qu’un échantillon de plus de 500 nm d’épaisseur aurait vu une zone d’interaction de plus de 500 nm de diamètre, limitant la résolution spatiale. Ceci est d’autant plus vrai si la tension d’accélération des électrons est augmentée¹. Le volume d’interaction étant réduit, davantage de recombinaisons radiatives peuvent donc être observées à proximité des dislocations, améliorant ainsi la résolution des cartographies.

Un autre intérêt de l’utilisation d’échantillons de très faible épaisseur est leur compatibilité avec la microscopie électronique en transmission. Ainsi, le couplage des deux techniques (CL et TEM) devrait permettre de mettre en relation la présence de défauts, contraintes et les propriétés optiques et structurales du matériau [22,23]. Ce couplage sera présenté dans la section 4.2.2.5.b).

Dans le but d’éviter toute amorphisation par la sonde ionique focalisée (FIB, de l’anglais *focused ion beam*) empêchant la luminescence du GaN, les lames observées en CL ont exclusivement été préparées par polissage. Cette technique, réalisée et développée au CEA LETI par Nicolas Mante, est détaillée dans son manuscrit de thèse [21]. Elle possède cependant l’inconvénient d’être assez complexe et longue, et ne présente pas un taux de réussite de 100%, certains échantillons (notamment dans le cas de structures 3D, comme ici) cassant lors de la préparation. De plus, la sélection des zones ne présentant pas d’inversions de polarité ne peut également se faire qu’après préparation de la lame, diminuant le nombre de plots observables. Ces difficultés n’ont pas permis d’effectuer en temps voulu les caractérisations souhaitées sur des plots optimisés. Les résultats présentés ci-après concernent donc des croissances réalisées dans des conditions légèrement différentes, mais

1. La taille de cette poire peut également être diminuée en réduisant l’énergie du faisceau incident [20] : la résolution spatiale est alors améliorée, entraînant cependant une perte d’intensité de luminescence.

ayant une morphologie proche de celle des pseudo-substrats présentés dans ce chapitre.

La Figure 4.10(a) montre l'image MEB d'un plot présent sur la lame préparée en section transversale. Sa caractérisation par cathodoluminescence à 4 K permet d'établir une cartographie de l'émission du bord de bande, comme la montre la Figure 4.10(b). Sur celle-ci, une émission à 3,44-3,45 eV est constatée à la base du matériau. Bien qu'une contrainte en tension dans le GaN soit généralement indiquée par une émission associée au D^0X inférieure à 3,47 eV à 4 K, l'énergie mesurée ici se révèle trop basse pour démontrer la présence d'une telle contrainte. Cette émission pourrait être liée à des inversions de polarité, les IDBs possédant une signature lumineuse propre à 3,45 eV [18, 19]. Malgré le fait que les attaques KOH n'aient pas mis en évidence la présence de tels défauts après la première étape de croissance, il est envisageable qu'il s'en trouve tout de même à la base du matériau. Bloqués au niveau d'un des nombreux joints de grains, ils ne pourraient alors pas être observés lors de révélations chimiques en surface.

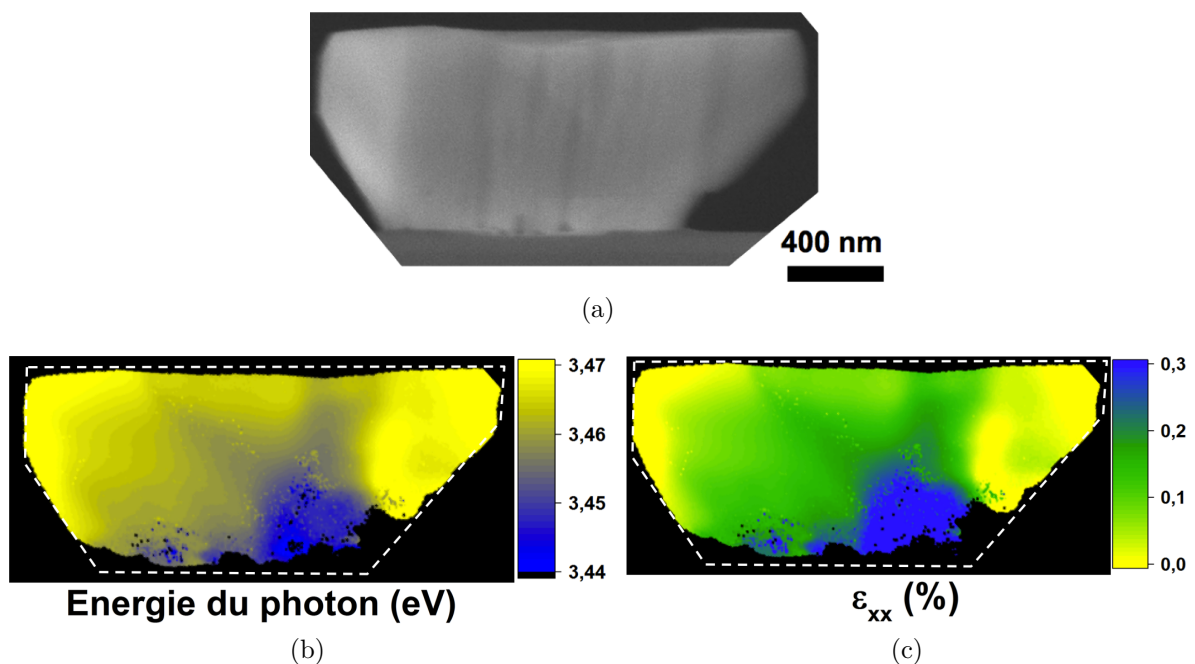


FIGURE 4.10 – (a) Image MEB d'un plot issu d'une lame préparée par polissage en section transversale. Cartographies (b) de l'émission du bord de bande et (c) de la déformation de la maille cristalline dans le plan basal établie à partir des mesures de cathodoluminescence.

Cependant, la Figure 4.10(b) montre qu'une émission à 3,45 eV est encore visible à mi-hauteur du plot, alors qu'une telle émission n'a jamais été constatée par μ -PL à la surface des plots non élargis au cours de cette thèse. Des essais menés au sein de l'équipe ont mis en évidence l'observation d'une telle émission par CL sur des échantillons n'ayant pourtant pas démontré de luminescence à 3,45 eV par μ -PL. L'excitation électronique semble alors entraîner une recombinaison préférentielle au niveau de ces inversions de polarité, expliquant leur constatation plus fréquente par CL. Ces difficultés ont donc compliqué la

caractérisation de notre matériau par cette technique.

Malgré les questions soulevées par ces résultats, une étude de la relaxation de la contrainte a été menée en s'intéressant à la partie supérieure de ce plot, dont on considère qu'elle ne comporte pas d'IDBs du fait de l'absence d'émission à 3,45 eV. La cartographie en énergie permet alors de calculer la déformation de la maille cristalline due à la contrainte biaxiale à partir de la formule généralement utilisée pour l'exciton A : $E_A = E_A^{relaxé} + \frac{\partial E_A}{\partial \varepsilon_{xx}} \times \varepsilon_{xx}$ (présentée dans le Chapitre 1). L'émission associée au D^0X étant la plus intense à 4 K [24], c'est donc elle qui devrait être observée lors de nos mesures. Cette émission présentant un décalage constant en énergie par rapport à celle de l'exciton A, on peut alors écrire :

$$E_{D^0X} = E_{D^0X}^{relaxé} + \frac{\partial E_A}{\partial \varepsilon_{xx}} \times \varepsilon_{xx}$$

En prenant -7 eV comme valeur pour le potentiel de déformation à 10 K [25], une cartographie de la déformation de la maille cristalline dans le plan $(000\bar{1})$ peut alors être établie, comme le montre la Figure 4.10(c). Celle-ci met en évidence l'importante diminution de la déformation de la maille cristalline dans les zones élargies, mais également à la surface du plot. Malgré les différences d'énergie d'émission observées par rapport aux caractérisations effectuées par μ -PL (indiquant ici la mise en tension du GaN), la même conclusion concernant la deuxième étape de notre procédé peut être tirée de ces résultats, à savoir que celle-ci entraîne une relaxation de la contrainte présente dans le matériau. On constate que celle-ci se révèle totale dans les zones latéralement élargies, alors que deux zones d'accumulation de contrainte se propageant jusqu'à la surface du plot sont observées. Le couplage des mesures CL-TEM permettra de comprendre leur origine (section 4.2.2.5.b)).

Malgré les difficultés rencontrées et les questions qui subsistent, la réalisation de caractérisations CL sur une lame préparée en section transversale a donc permis de confirmer les résultats obtenus par μ -PL en observant la relaxation de la contrainte dans les zones élargies des plots. Afin de comparer et vérifier ces résultats sur des croissances optimisées, la préparation de lames a été mise en œuvre au cours de la dernière année de thèse mais n'a malheureusement pas pu être menée à son terme du fait de difficultés de polissage sur des structures 3D et par manque de temps. Il serait cependant très intéressant de mener une étude plus complète visant à observer la relaxation de la contrainte dans les plots en fonction des conditions de croissance et de leur épaisseur. La compréhension des différences d'observation entre μ -PL et CL se révèle également cruciale afin d'exploiter pleinement les résultats obtenus.

4.2.2 Qualité cristalline

Des caractérisations ont également été réalisées afin d’observer une éventuelle amélioration de la qualité cristalline grâce à la seconde étape de notre procédé.

4.2.2.1 Micro-photoluminescence

Lors des mesures de μ -PL effectuées sur les plots élargis (Figure 4.8), une plus forte intensité lumineuse a été constatée par rapport aux plots non élargis. Afin d’éviter une saturation du détecteur CCD, la densité de puissance d’excitation a alors été réduite à 1 kW.cm^{-2} (contre 100 kW.cm^{-2} pour les plots non élargis). Cette observation montre une première évidence de la meilleure qualité cristalline à la surface des pseudo-substrats après la seconde étape du procédé SAG. Celle-ci est probablement due à une augmentation de la durée de vie non radiative (temps écoulé avant recombinaison au niveau d’un centre non radiatif) grâce à une plus faible densité de dislocations à la surface du matériau.

Malgré cette amélioration, d’importantes différences d’intensité sont observées entre les plots d’une même cartographie (visible sur la Figure 4.8(a)). Cette absence d’uniformité a été constatée en chaque zone étudiée de l’échantillon. Les différences de hauteur existant entre ceux-ci pourraient en être une cause. En effet, nous avons vu que malgré l’homogénéisation de la distribution en épaisseur des plots, des différences subsistent. Les pseudo-substrats les plus épais devraient alors présenter une meilleure qualité cristalline à leur surface, expliquant l’observation d’une luminescence plus intense. Les plots plus fins – dont la surface présente donc une moins bonne qualité cristalline – démontrent alors une luminescence plus faible et difficilement visible du fait de la réduction de la puissance du laser. Ceci pourrait expliquer l’observation de zones ne présentant quasiment aucune émission sur la cartographie de la Figure 4.8(a). Cette affirmation n’a cependant pas pu être vérifiée, l’équipement utilisé ne permettant pas de juger clairement de l’épaisseur des plots caractérisés.

La seconde observation faite en comparant les spectres de luminescence obtenus par μ -PL avant et après élargissement (voir Figures 4.11(a) et 4.11(b)) est l’importante réduction de la LMH du pic correspondant au D^0X . La Figure 4.11(c) présente les valeurs de LMH relevées avant et après élargissement pour différents rapports V/III. Après la première étape de croissance, une largeur de 30 meV était relevée, pouvant mettre en évidence à la fois la présence de contraintes non homogènes dans le matériau ainsi qu’un dopage de celui-ci [26]. Les premiers essais d’élargissement, réalisés pour un rapport V/III de 50, ont permis de diviser cette largeur par deux. Celle-ci a encore davantage été réduite en augmentant le flux de NH_3 au cours de la deuxième étape de croissance, jusqu’à atteindre une valeur de 6 meV pour un rapport de 1000. Alors qu’une amélioration supplémentaire était espérée en augmentant le rapport V/III à 1450, une augmentation de la LMH a été

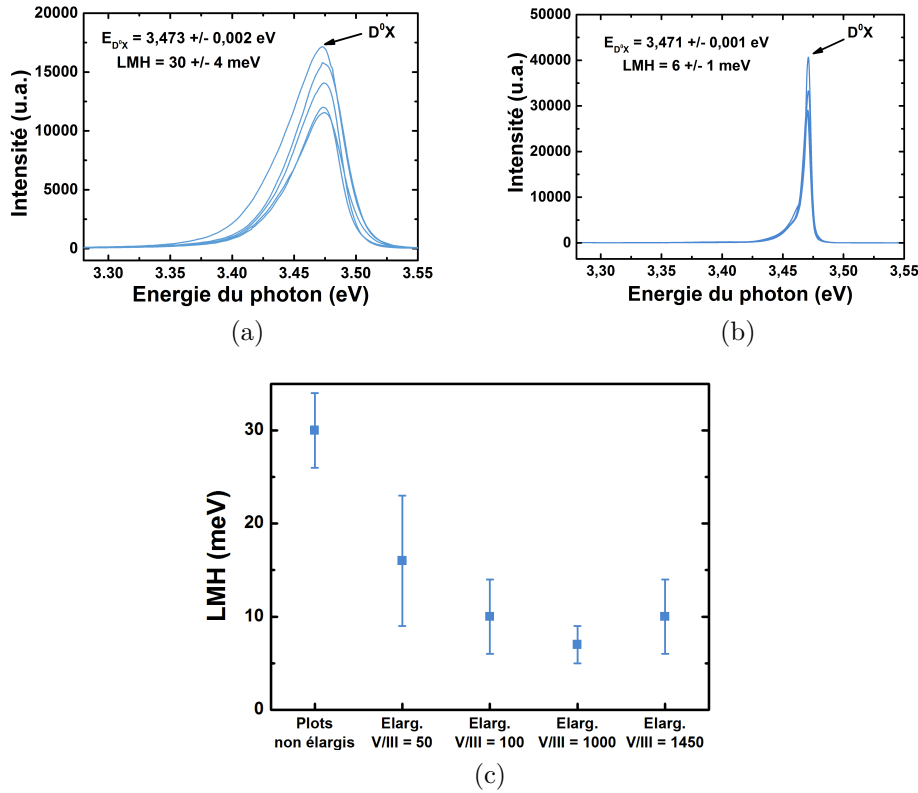


FIGURE 4.11 – Spectres de luminescence du bord de bande du GaN obtenus par μ -PL à 4 K (a) avant et (b) après élargissement (pour des conditions optimisées) pour des densités de puissance d’excitation respectives de $100 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $1 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$. (c) Comparaison de la LMH du pic D^0X avant et après élargissement (pour différents essais d’élargissement faisant varier le V/III).

constatée. Celle-ci peut être due à la plus faible épaisseur des plots, limitant l’amélioration de la qualité cristalline du matériau en surface.

La seconde étape de notre procédé a donc permis une importante amélioration de la qualité cristalline en surface des pseudo-substrats. Les plots élargis présentent une LMH identique aux plus faibles valeurs rapportées pour des couches de GaN 2D sur Si [27–29], pour un matériau deux fois moins épais et sans recours à des procédés complexes et chronophages (intercallaires, buffers...). Cette valeur se rapproche également de celles généralement obtenues sur saphir (de l’ordre de 3 meV [26,30,31]). Il est important de noter que ces valeurs sont obtenues sur du matériau de polarité Ga, aucune LMH n’ayant à notre connaissance été rapportée pour une couche 2D de GaN $[000\bar{1}]$ à 4 K. Ce constat est d’autant plus notable que l’on travaille avec un substrat présentant une forte texturation censée réduire la qualité cristalline du matériau, et que cette dernière est généralement moins bonne pour du GaN de polarité N [32]. Une amélioration de l’homogénéité de la LMH est également observée en augmentant le rapport V/III, comme le montre la diminution de l’écart-type des valeurs mesurées sur la Figure 4.11(c).

Comme pour les plots non élargis, une comparaison de la qualité cristalline du matériau épitaxié sur Si (100) et (111) a également été effectuée après l'étape d'élargissement. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 4.12. Les mesures réalisées sur les deux échantillons montrent des énergies d'émission quasi-identiques et une même LMH. La perte totale de relation épitaxiale avec le substrat est donc à nouveau vérifiée, avec la démonstration de la croissance d'un matériau de qualité cristalline identique indépendamment de l'orientation du silicium. L'utilisation de cette couche permet donc bien l'hétéroépitaxie sur Si (100) sans dégradation supplémentaire de la qualité cristalline du matériau par rapport à l'orientation (111), facilitant ainsi la réalisation ultérieure de procédés microélectroniques sur nos structures.

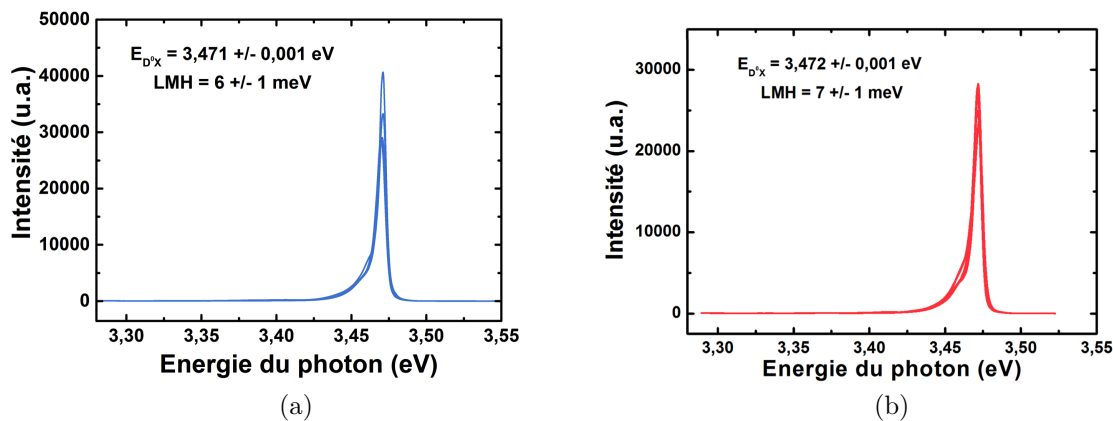


FIGURE 4.12 – Exemples de spectres de μ -PL obtenus à 4 K sur des plots élargis de GaN épitaxiés (a) sur substrat Si (100) et (b) Si (111).

Des mesures de μ -PL en température ont également été effectuées afin d'observer le comportement des défauts sur la luminescence du GaN dans les plots élargis. La Figure 4.13(a) présente les différents spectres obtenus en fonction de la température pour une puissance d'excitation constante. Un décalage de 67 meV vers les plus faibles énergies est observé entre 4 et 300 K. Comme dans le cas des plots non élargis, les spectres obtenus ne nous permettent pas de différencier l'émission du D^0X (censée être dominante à basse température) de celle de l'exciton libre A (présentant une plus forte intensité à plus haute température [24]). L'énergie mesurée devrait donc être celle correspondant à l'exciton lié au donneur neutre à basse température et à l'exciton A à température ambiante.

Afin de le vérifier, la loi de Varshni a été appliquée aux valeurs relevées à température ambiante (correspondant normalement à l'énergie de l'exciton A) et extrapolée sur l'ensemble de la plage de température étudiée². Cette modélisation ainsi que les énergies mesurées en fonction de la température sont représentées sur la Figure 4.13(b). Sur celle-ci, on constate que nos mesures suivent cette loi à partir de 120 K environ. L'émission observée

2. Les valeurs de α et β utilisées pour la modélisation sont tirées de la référence [24].

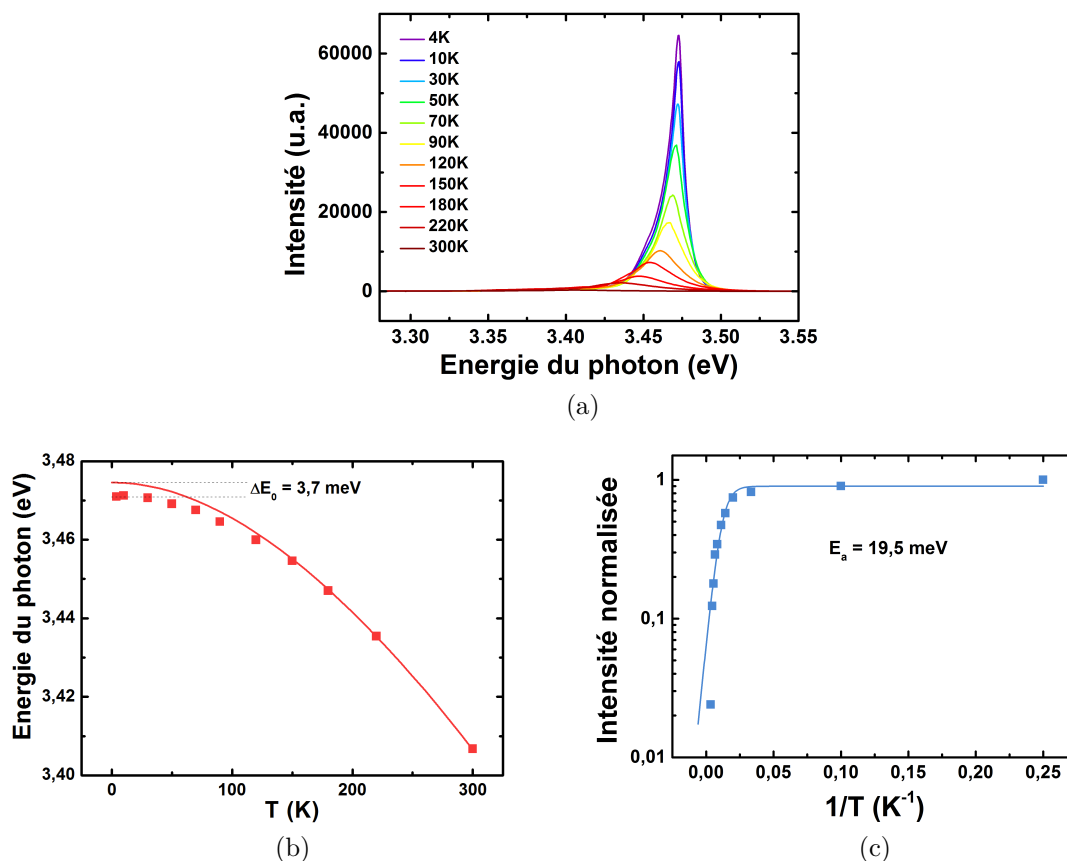


FIGURE 4.13 – (a) Dépendance en température des spectres de μ -PL des plots élargis de GaN entre 4 et 300 K. (b) Le comportement de l'énergie du photon lié au bord de bande et sa correspondance avec la loi de Varshni appliquée à température ambiante pour l'exciton A (modélisée par la courbe en trait plein) sont présentés en fonction de la température. (c) Graphe d'Arrhénus de l'intensité normalisée du bord de bande représentée avec la corrélation linéaire obtenue en utilisant l'expression 3.1 du chapitre 3.

au-delà de cette température semble donc correspondre à celle de l'exciton A. En-dessous de cette température, l'énergie mesurée ne suit plus la modélisation. L'émission observée devrait alors correspondre à celle associée à l'exciton lié au donneur neutre. En faisant l'approximation que l'énergie du D^0X est constante entre 0 et 4 K, un décalage de 3,7 meV est observé à 0 K par rapport à la modélisation, alors qu'un écart de 6,5 meV est attendu entre ces deux émissions [24] et était observé sur les plots avant élargissement. Aucune explication n'a pu être apportée à ce jour concernant cette différence d'énergie.

L'évolution de l'intensité normalisée du bord de bande en fonction de l'inverse de la température est donnée dans la Figure 4.13(c). Comme observé pour les plots non élargis, le profil de cette courbe met en évidence la présence d'un seul type de centres de recombinaisons non radiatives thermiquement activés. Ce comportement est généralement observé pour l'exciton A, alors que le D^0X présente plus généralement deux types de centres [24]. Une légère baisse de l'intensité de luminescence est observée dès 10 K. Celle-ci reste cependant quasi-constante entre 0 et 30 K, montrant le très faible rôle joué par les centres de recombinaisons non radiatives à basse température. Au-delà de 30 K, une rapide

diminution d'intensité est observée en augmentant la température, avec une réduction d'un facteur 50 entre 4 et 300 K. Comme le montre la Figure 4.14, une chute d'intensité moins importante entre 4 et 300 K est constatée pour les plots élargis que pour ceux obtenus après la première étape de la croissance : alors que ces derniers présentaient une réduction d'intensité d'un facteur 100, une diminution d'un facteur 50 est observé après élargissement. Bien que toujours importante, cette valeur met en évidence une augmentation de la durée de vie non radiative. Celle-ci est le signe d'une amélioration de la qualité cristalline grâce à une diminution de la densité de défauts non radiatifs à la surface du matériau. La modélisation effectuée à partir des valeurs de la Figure 4.13(c) permet de déterminer une énergie d'activation de 19,5 meV. Cette valeur se révèle étonnamment inférieure à celle mesurée sur les plots non élargis (27,3 meV) ainsi qu'à celles généralement rapportées dans la littérature [24, 33]. Des mesures menées sur différents plots élargis ont abouti à des énergies d'activation identiques. L'origine de cet écart par rapport aux valeurs habituelles reste à ce jour inexpliqué. Suite à la deuxième étape du procédé SAG, la luminescence du GaN chute donc – très légèrement – à partir d'une température plus basse que pour les plots non élargis, mais de manière moins importante.

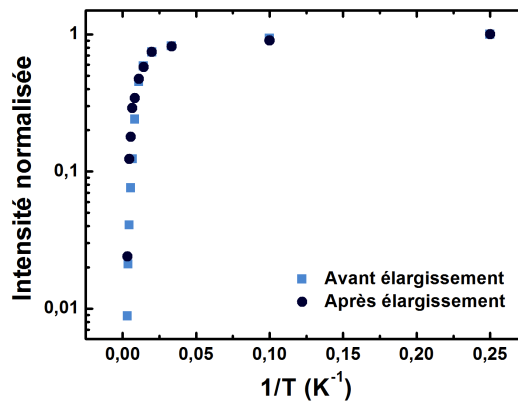


FIGURE 4.14 – Comparaison de l'intensité normalisée du bord de bande en fonction de l'inverse de la température pour les plots avant et après élargissement. Une baisse d'intensité moins importante est observée après la seconde étape du procédé SAG.

4.2.2.2 Cathodoluminescence : mise en évidence de la réduction de la densité de dislocations à la surface des plots

Malgré les difficultés rencontrées lors des mesures de contrainte dans le matériau par CL, cette technique a tout de même permis d'observer l'effet de notre procédé sur la présence de dislocations dans les plots de GaN. Celles-ci constituant des centres de recombinaisons non radiatives, leur présence a pu être déterminée par l'observation d'importantes différences de contraste dans les cartographies obtenues.

La Figure 4.15 présente un exemple de cartographie panchromatique obtenue à la surface d'un plot élargi. Sur celle-ci, les défauts sont visibles sous formes de points noirs. Leur confinement sur une surface réduite du pseudo-substrat montre l'intérêt de la croissance au travers d'un masque, celui-ci permettant de limiter leur nombre et d'éviter leur propagation. Les zones n'en présentant quasiment pas correspondent alors aux parties élargies du plot, épitaxiées au-dessus du masque SiN lors de la seconde étape du procédé. Le même type d'observation est rapportée dans la littérature lors de l'étude de l'ELOG [34,35]. On constate qu'il est intéressant de chercher à réduire le diamètre de l'ouverture du masque, afin de bloquer le plus possible de défauts sous celui-ci. L'exemple présenté ici montre que l'élargissement n'est pas centré autour de l'ouverture du masque. Cette observation n'est cependant pas une généralité et sera discutée dans la section 4.2.2.4.

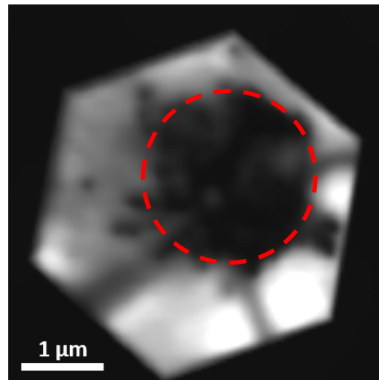


FIGURE 4.15 – Image CL panchromatique de la surface d'un pseudo-substrat à 4 K montrant la présence de défauts au-dessus de l'ouverture du masque. La zone marquée en rouge correspond à l'ouverture supposée du masque sous le plot.

L'hypothèse a été faite que tous les défauts observés correspondent à des dislocations. Les caractérisations CL ont alors été utilisées afin d'estimer leur densité à la surface des pseudo-substrats. Cette technique en permet une première estimation plus rapide qu'en utilisant le TEM, la réalisation d'une lame plane à la surface de nos plots représentant une procédure complexe. Le microscope à force atomique (AFM, de l'anglais *atomic force microscope*) peut également servir à observer les dislocations à la surface du matériau, mais des difficultés ont été rencontrées lors de la réalisation de mesures du fait de la présence de plusieurs grains sur certains plots, de différences de hauteur existant entre les pseudo-substrats et du confinement des dislocations. Un recuit peut également se révéler nécessaire afin de mettre en évidence les dislocations lors de scans AFM [36, 37].

Afin d'obtenir une première évaluation de la densité de dislocations à la surface du matériau, des cartographies CL de plusieurs plots ont été réalisées pour obtenir une valeur moyenne. Pour cela, la procédure suivante a été mise en place (à l'aide du logiciel *ImageJ*) :

1. L'aire des dislocations isolées (points noirs distincts) a été mesurée sur l'ensemble des plots. Une valeur moyenne ainsi que des tailles minimales et maximales ont été

calculées.

2. Sur chaque plot, l'aire totale occupée par les dislocations (isolées ainsi que confondues) a été mesurée. Un nombre de dislocations moyen, minimal et maximal en ont ensuite été déduits pour chaque plot en divisant respectivement par l'aire mesurée moyenne, maximale et minimale d'une dislocation.
3. L'aire totale de la surface de chaque pseudo-substrat étudié a ensuite été mesurée. Des densités de dislocations moyennes, maximales et minimales ont ainsi pu être établies pour chacun en divisant le nombre de dislocations relevées à la surface d'un plot par l'aire de celle-ci.
4. Une valeur moyenne pour ces trois densités de dislocations a alors été calculée pour l'ensemble des plots à partir de ces valeurs.

Le Tableau 4.3 présente les densités de dislocations estimées pour les plots à élargissement optimisé. Celles-ci peuvent être comparées à celles relevées à la surface de couches de GaN 2D épitaxiées sur silicium sans technique de réduction de la densité de dislocations (traitement SiN, SAG) ni de gestion de la contrainte (intercalaires, buffers d'AlGaIn...). Ces couches, que l'on nommera «simples» dans la suite de ce manuscrit, présentent généralement une densité de l'ordre de 10^{10} cm^{-2} . Une réduction de plus d'un ordre de grandeur est ainsi observée à la surface de nos plots. Cependant, ces valeurs doivent être vérifiées par des mesures TEM avant de les comparer aux valeurs de la littérature. Ceci fera l'objet de la section suivante.

Densité de dislocations ($\cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$)	
Minimale	4 ± 2
Moyenne	7 ± 4
Maximale	20 ± 10

TABLEAU 4.3 – Densités de dislocations estimées à partir de mesures de CL sur l'ensemble de la surface des pseudo-substrats élargis optimisés.

Ces caractérisations ne permettent cependant pas de mettre en évidence la courbure attendue des dislocations. Pour cela, la quantité de ces défauts au-dessus de l'ouverture supposée du masque doit être évaluée et comparée aux valeurs généralement mesurées sur des couches 2D «simples» sur substrat silicium. L'observation éventuelle d'une plus faible densité de dislocations pourrait alors s'expliquer par la courbure d'une partie d'entre elles grâce au SAG du GaN.

Dans ce but, la procédure précédemment décrite a été appliquée à la zone censée correspondre à l'ouverture du masque (présentant la plus forte concentrations de points noirs), symbolisée par un cercle rouge sur la Figure 4.15. Sur celle-ci, une densité moyenne de

$2,7 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ a été mesurée, montrant la présence de près de quatre fois moins de dislocations par rapport à une couche 2D «simple» sur silicium. La courbure des dislocations dans le matériau est alors avancée comme explication de cette différence. Cette affirmation doit cependant être vérifiée par des observations TEM qui seront présentées dans la section 4.2.2.5.a).

4.2.2.3 TEM : évaluation de la densité de dislocations à la surface d'un pseudo-substrat

Afin de mesurer de manière plus précise la densité de dislocations à la surface d'un plot, une lame TEM a été prélevée par FIB à la surface de l'un d'entre eux. La réalisation de lames sur plusieurs pseudo-substrats avait été envisagée afin d'obtenir une valeur moyenne, mais la difficulté de prélèvement de celles-ci a rendu très difficile l'opération, limitant le choix et le nombre de plots étudiés. La Figure 4.16(a) montre l'image par microscope électronique à balayage en transmission (STEM, ou *scanning transmission electron microscope* en anglais) du plot avant que la lame ne soit prélevée. On constate que celui-ci présente une surface plane comportant trois zones de défauts (deux en périphérie et une centrale). Celles-ci pourraient correspondre à des domaines d'inversion de polarité, dont la présence sera discutée dans la section 4.2.3.

La Figure 4.16(b) montre la surface du plot reconstituée après la prise de plusieurs images TEM en conditions deux ondes en pôle [0001]. On constate la présence d'un joint de grain liant les deux défauts observés en périphérie du plot sur la Figure 4.16(a). Alors que l'image STEM laissait paraître une surface monocristalline, il semble plutôt que deux grains constituent en réalité le pseudo-substrat au voisinage de sa surface, ceux-ci présentant une désorientation de l'ordre de 7° sur cet échantillon. Nous verrons cependant dans la section 4.2.2.4 qu'il ne s'agit en aucun cas d'une généralité, plusieurs plots observés présentant une surface monocristalline.

Un confinement des dislocations est observé à la surface du plot. En effet, celles-ci sont exclusivement visibles le long du joint de grain ainsi qu'au centre du plot (zone se situant probablement au-dessus de l'ouverture du masque). Aucune autre n'a été observée sur le reste de la surface. La forte réduction de la présence de dislocations dans les parties élargies du pseudo-substrat observée en CL est ainsi vérifiée.

La Figure 4.16(c) montre un agrandissement effectué au niveau du joint de grain (zone rouge sur la Figure 4.16(b)). La différence de contraste observée entre les grains est due à la différence d'orientation de chacun d'eux précédemment évoquée. Les conditions d'observation ont été adaptées afin d'observer successivement les deux grains. Dans les deux cas, des dislocations sont nettement visibles et discernables. Le joint de grain entraîne donc une concentration des dislocations à son niveau. Celles-ci présentent tout de même une densité réduite dans cette zone, contrairement à la zone centrale, comme le montre

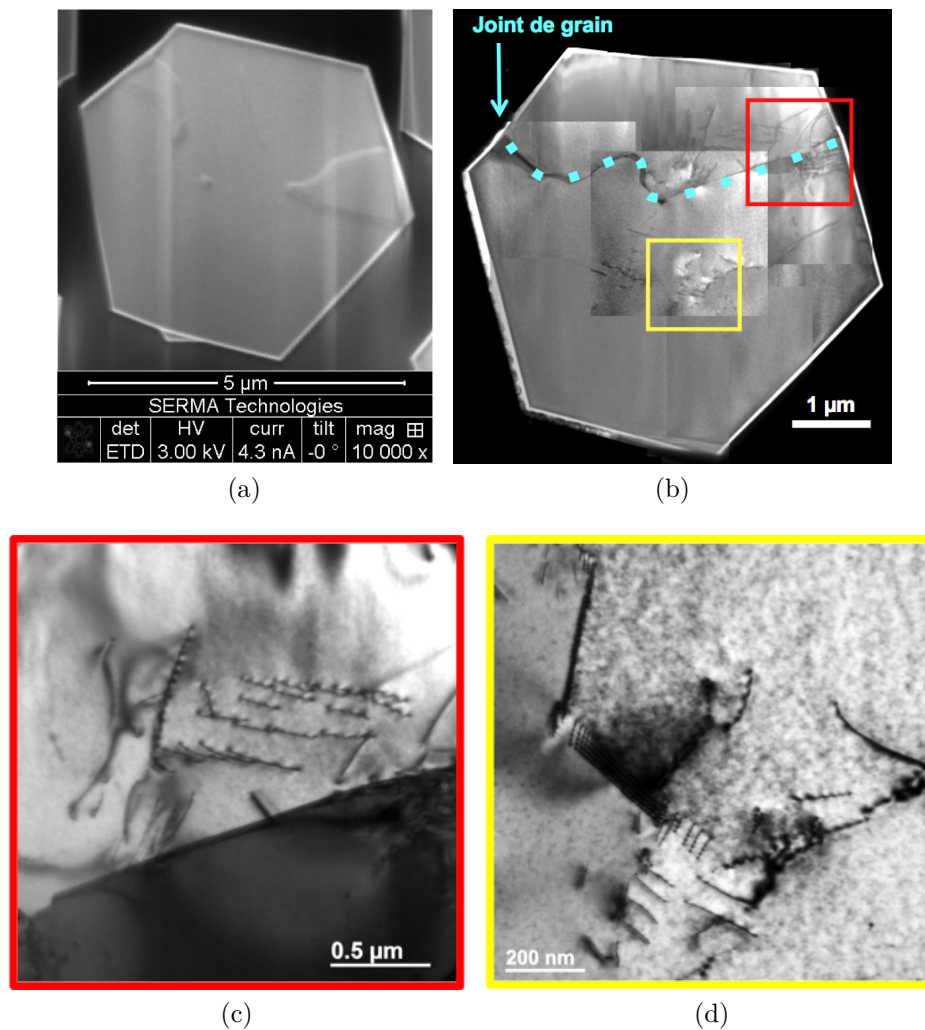


FIGURE 4.16 – (a) Image STEM du pseudo-substrat choisi pour prélever la lame. L'image TEM présentée en (b) est reconstituée à partir de clichés obtenus en conditions deux ondes en pôles [0001]. (c) présente un agrandissement de la zone rouge ($\times 5000$ en champ clair avec \vec{g} parallèle à $[10\bar{1}0]$) mettant en avant la désorientation dans le plan de deux grains et la présence de dislocations au niveau du joint de grain. (d) montre un agrandissement de la zone jaune ($\times 10000$ en champ clair avec \vec{g} parallèle à $[11\bar{2}0]$). Sur cette image, de nombreuses dislocations rapprochées sont observées, montrant la plus forte densité existant au-dessus de l'ouverture du masque.

la Figure 4.16(d). Sur cette image, une forte concentration de dislocations est observée, certainement liée au fait que l'on se situe au-dessus de l'ouverture du masque (confirmant ainsi les observations faites en CL). Des dislocations isolées restent cependant tout de même observées.

Les images réalisées sur l'ensemble de la surface ont permis d'évaluer les densités de dislocations sur le pseudo-substrat (globale ainsi qu'au-dessus de l'ouverture et dans la zone élargie). Elles sont reportées dans le Tableau 4.4 et comparées aux valeurs rapportées dans la littérature pour des couches de GaN 2D sur Si (111) avec et sans méthode de

réduction de la densité de défauts et de gestion de la contrainte. Celles-ci sont généralement données pour un matériau de polarité Ga, une seule densité (présente dans le tableau) étant à notre connaissance rapportée dans la littérature pour une couche 2D de GaN $[000\bar{1}]$ sur silicium (111) [38].

Polarité GaN	Technique de croissance	Densité de dislocations (cm^{-2})	Durée de croissance
N	Pseudo-substrats sur Si (100)	ensemble du plot : $1,5 \cdot 10^9$ zone élargie : $1,1 \cdot 10^9$ au-dessus de l'ouverture : $3,4 \cdot 10^9$	30 minutes
	Couche 2D sur Si (111) avec intercalaires AlGaN	$5 \cdot 10^{10}$	> 7 heures
Ga	Couche 2D «simple» sur Si (111)	$> 10^{10}$	30 minutes
	Couche 2D sur Si (111) avec intercalaires AlGaN + traitement SiN	$< 5 \cdot 10^8$	> 7 heures

TABLEAU 4.4 – Comparaison de la densité de dislocations mesurées par TEM à la surface de nos plots et de la durée de croissance de notre procédé avec les valeurs généralement rapportées dans la littérature pour du GaN 2D sur Si (111).

On constate qu'une densité globale plus importante est mesurée par TEM que par CL (qui était de $7 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$). Ceci est dû aux difficultés pour distinguer les dislocations proches (comme on peut les voir dans la Figure 4.16(d), notamment) par CL, mais peut également être causé par des variations de cette densité d'un plot à l'autre. En effet, des pseudo-substrats observés en section transversale ont démontré la présence d'un seul grain à la surface du matériau. Tous les plots ne présentent donc pas de joints de grains qui semblent concentrer les dislocations (ce qui expliquerait que la valeur mesurée dans la zone élargie soit plus élevée que ce que nous espérions au vu du plot de la Figure 4.15). Des différences de densités entre les plots avaient également été observées lors des mesures de CL. Des variations sont donc attendues d'un pseudo-substrat à l'autre.

Une importante réduction des densités de dislocations (globale et dans les 2 zones) est observée par rapport à celle des couches 2D obtenues sans traitement SiN («simples» de polarité Ga ou avec intercalaires AlGaN de polarité N). Ce résultat montre l'intérêt et l'efficacité du procédé SAG pour la réduction du nombre de défauts dans le matériau. Ces valeurs restent cependant plus élevées que celles obtenues après traitement SiN. Il est néanmoins important de noter que les valeurs atteintes grâce à notre procédé l'ont été après seulement trente minutes de croissance, et que notre structure ne devrait pas

nécessiter d'étape supplémentaire de gestion de la contrainte. Au contraire, les procédés usuels de croissance de GaN sur substrat Si requièrent au moins sept heures d'épitaxie du fait de l'utilisation de techniques visant à éviter l'apparition de fissures (notamment des intercalaires AlGaN). La croissance en deux étapes présentée dans ce manuscrit devrait donc permettre une réduction des coûts de production (grâce à une durée de croissance limitée) et l'obtention d'un matériau présentant une densité de dislocations fortement réduite. Il faudrait néanmoins pour cela améliorer l'homogénéité des croissances.

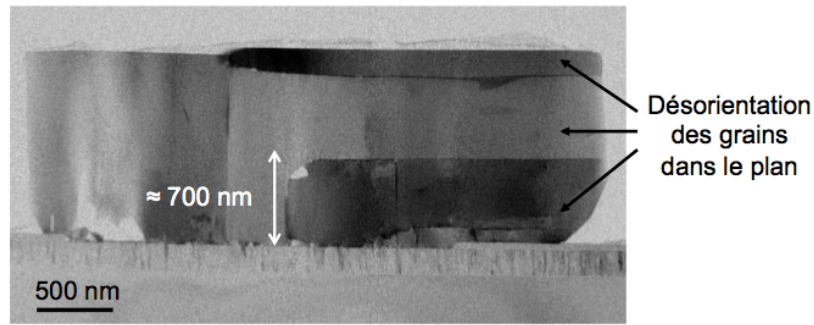
Une modification du design du masque pourrait aider à davantage améliorer la qualité cristalline à la surface des pseudo-substrats. Un élargissement plus important des plots serait possible en diminuant le diamètre des ouvertures et en augmentant le pas du motif, permettant ainsi d'obtenir de plus grandes zones ne présentant pas de défauts. Nous avons cependant vu que des adaptations des conditions de croissance se révèlent nécessaires. L'utilisation d'un traitement SiN pourrait également se révéler intéressante, mais nécessite la réalisation d'essais, aucune référence n'ayant à notre connaissance fait état de l'utilisation d'un tel traitement sur du matériau de polarité N.

Les précédentes caractérisations ont mis en évidence l'amélioration de la qualité cristalline à la surface du matériau grâce à la seconde étape de croissance. Afin de comprendre l'origine de ces observations, des caractérisations structurales ont été réalisées en étudiant au TEM/STEM des lames prélevées dans les plots en section transversale. Celles-ci vont nous permettre d'essayer de comprendre le passage d'un plot polycristallin à un pseudo-substrat présentant une surface apparemment monocristalline, et les mécanismes responsables de la réduction de la densité de défauts à la surface du matériau.

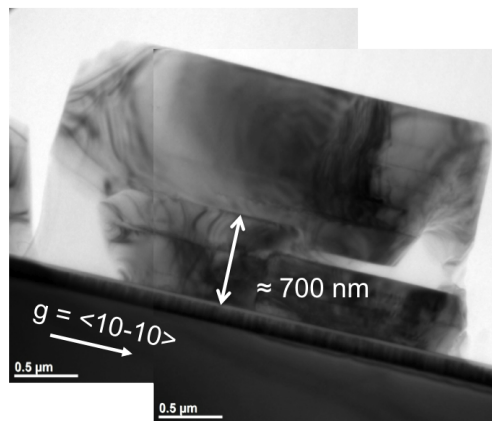
4.2.2.4 Croissance polycristalline et mise en évidence des deux étapes de croissance

Alors que les plots montrent un aspect polycristallin après la première étape de croissance (Figure 3.19), nous avons vu que seule une surface visiblement monocristalline (à l'échelle du MEB) est observée après l'étape d'élargissement (Tableau 4.1), à quelques exceptions près. Les pseudo-substrats élargis présentent alors des flancs bien définis indiquant une orientation cristalline unique, malgré l'observation de grains désorientés au sein du matériau obtenu à la fin de la première étape de croissance. Des caractérisations ont donc été menées afin de comprendre la transition entre ces deux morphologies. Pour cela, des lames transversales ont été préparées (par FIB ou par polissage) dans des plots et ont été observées au TEM/STEM.

La Figure 4.17(a) montre un exemple de plot présentant (au moins) deux grains à sa surface. L'observation en champ clair permet de mettre en évidence les différences d'orientation cristalline par des variations de contraste entre les différents grains. La présence



(a)



(b)

FIGURE 4.17 – Images en section transversale de plots élargis observés (a) au STEM en champ clair et (b) au TEM en mode deux ondes avec \vec{g} parallèle à $[10\bar{1}0]$. Celles-ci mettent en évidence la désorientation dans le plan des différents grains constitutifs du plot ainsi que les deux régimes de croissance. La Figure (b) permet également de voir la croissance d'un seul grain à la surface du pseudo-substrat.

dans le plot de grains d'orientations cristallines différentes dans le plan est donc bien vérifiée.

Bien que plusieurs grains soient observés à la base du plot, une réduction de leur nombre est cependant constatée à la surface du pseudo-substrat pour l'ensemble des plots observés. Les Figures 4.17(a) et 4.17(b) montrent ainsi une modification de l'arrangement structural dans les plots à partir de 700 nm d'épaisseur. Alors que plusieurs grains sont visibles en-dessous de cette hauteur, la croissance «dominante» de quelques grains est constatée au-delà. Il est intéressant de noter que cette épaisseur correspond à celle des plots après la première étape de croissance (voir Figure 3.16(b)). Cette observation pourrait s'expliquer par la modification du régime de croissance entre les deux étapes de notre procédé. Au cours de la première, les germes de GaN croissent les uns à côté des autres, menant à la formation des plots polycristallins visibles dans le Chapitre 3. La modification des conditions de croissance pour la deuxième étape vise à promouvoir l'élargissement du GaN. Bien que continuant à croître verticalement, les grains présentent une plus grande vitesse de croissance latérale. Les grains les plus hauts peuvent alors s'étendre sur les

autres et rapidement les recouvrir. Ils empêchent ainsi leur croissance verticale et limitent donc le nombre de grains à la surface du matériau. Ce comportement est clairement visible sur la Figure 4.17(a) où le grain central présente une croissance verticale avant de passer au-dessus de celui situé en bas à droite du plot. La Figure 4.17(b) permet d'observer le cas où un seul grain recouvre les autres., ce cas étant celui majoritairement observé. Ces observations mettent en évidence l'effet des deux étapes de notre procédé.

Le comportement des grains lors de la croissance vient d'être présenté. L'absence d'observation des deux grains à la surface du plot de la Figure 4.16(a) pourrait s'expliquer par une même hauteur de ces deux germes, rendant indiscernable leur joint au MEB. L'absence de distinction des deux grains est également aidée par la relativement faible désorientation de l'un par rapport à l'autre (7°). Une désorientation plus importante marquerait de manière nette des différences au niveau des flancs du pseudo-substrat. Ici, seuls de légers décrochages (marqués sur la Figure 4.18 par des flèches blanches) viennent appuyer l'explication avancée. Le léger décalage entre les deux arrêtes a été estimé comme étant inférieur à 8° , correspondant donc à celui mesuré au TEM.

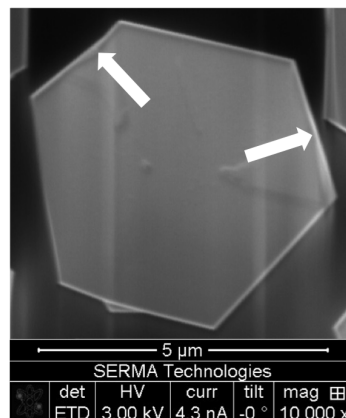


FIGURE 4.18 – Mise en évidence d'un léger décrochage sur les arrêtes du plot pouvant indiquer la désorientation entre les deux grains qui constituent sa surface.

L'observation au (S)TEM des plots a également permis de relever la présence récurrente de cavités, des défauts dus à la croissance polycristalline. La Figure 4.19 montre des images obtenues avec un détecteur annulaire aux grands angles (HAADF, de l'anglais *high angular annular dark field*). Celui-ci, sensible à l'épaisseur du matériau, permet de les faire ressortir lors des observations. Le plot précédemment présenté est ainsi visible dans la Figure 4.19(a). Sur celle-ci, l'interface GaN/AlN présente un ensemble de défauts, révélés par le contraste spécifique à ce mode d'observation. La Figure 4.19(b) présente un agrandissement de l'ouverture du masque. Celui-ci permet d'identifier de manière claire les cavités entre les grains de GaN formés à l'interface. Elles pourraient être dues à une croissance rapide des grains sans coalescence totale. Des cavités ont également pu être ob-

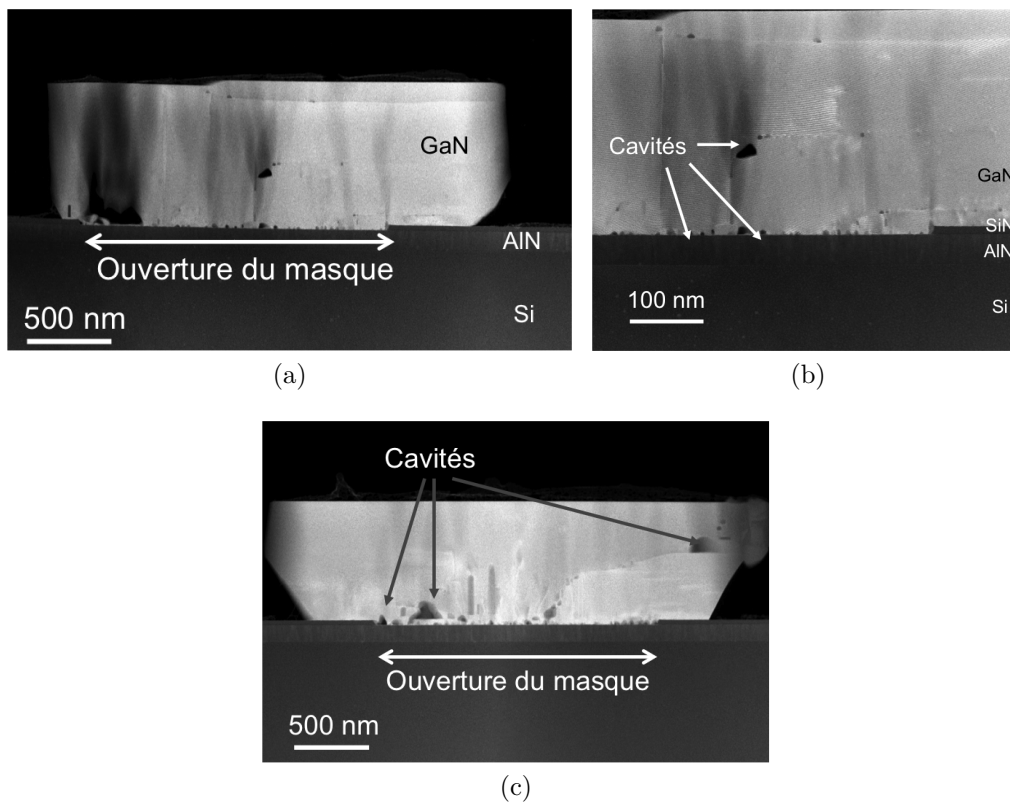


FIGURE 4.19 – Images STEM en mode HAADF mettant en évidence la présence de cavités entre les joints de grains. (b) montre un agrandissement de (a) au niveau de l’ouverture du masque.

servées au cœur du plot entre des grains. Leur taille peut être variable, comme le montre la Figure 4.19(c). On constate également que celles-ci peuvent se «propager» verticalement dans le matériau.

L’ouverture du masque SiN est visible sur les Figures 4.19(a) et 4.19(c). Sur la première, on constate que l’élargissement du plot s’est effectué de manière non homogène autour du trou. Ce comportement avait déjà été supposé dans la section 4.2.2.3 du fait de la localisation des défauts sur la Figure 4.15. Cette asymétrie pourrait être due à la croissance préférentielle d’un grain d’un seul côté du trou, son élargissement étant possiblement bloqué au niveau de l’ouverture par d’autres grains. Ce type de croissance ne gêne cependant pas l’obtention de pseudo-substrats présentant une bonne morphologie.

Suite à ces conclusions, nous voyons donc que le nombre de grains à la surface des pseudo-substrats se révèle aléatoire. Seule une amélioration de la qualité cristalline de la couche d’AlN pourrait permettre de réduire le nombre de grains de GaN dans les plots. Des essais menés seront présentés dans la section 4.3. Avant cela, nous allons voir que les caractérisations ont permis d’obtenir de précieuses informations sur le comportement des défauts dans les plots formés.

4.2.2.5 Comportement des dislocations dans le matériau

a) Observations TEM La Figure 4.20 regroupe plusieurs images TEM en section transversale présentant les différents types d'observations faites sur nos plots. La Figure 4.20(a) montre ainsi le comportement des défauts au-dessus de l'ouverture du masque. Dans cette zone, la propagation de dislocations traversantes jusqu'à la surface est constatée. Ce comportement, attendu et précédemment observé lors des mesures CL en surface des plots (section 4.2.2.2), est ici clairement mis en évidence.

Cette figure ainsi que la 4.20(c) permettent d'observer le deuxième type de comportement attendu, à savoir la courbure des dislocations dans le plan c , respectivement au-dessus de l'ouverture du masque et au-dessus de celui-ci. Cette courbure ainsi que la propagation horizontale des défauts sont nettement visibles sur ces deux images. Le grand nombre de dislocations dans le plan $(000\bar{1})$ montre bien que ce comportement est à l'origine de l'importante réduction de leur densité à la surface du matériau. L'observation – précédemment présumée (Figure 4.20(a)) – d'un tel comportement au-dessus de l'ouverture du masque explique probablement la densité de dislocations relativement réduite évaluée dans cette zone par TEM (Tableau 4.4).

Les observations TEM ont également permis de révéler un troisième type de comportement, plus inattendu. La Figure 4.20(b) montre une image TEM obtenue au-dessus de l'ouverture du masque pour un plot présentant plusieurs grains. Sur celle-ci, la présence d'une densité de défauts bien plus importante dans le grain inférieur que dans ceux situés au-dessus est observée. En s'intéressant de plus près au parcours des dislocations, nous avons pu observer que certaines d'entre elles (marquées sur l'image par des flèches vertes) se trouvent bloquées au niveau du joint de grain. Le grain supérieur présente alors une densité de dislocations réduite. Alors que la polycristallinité du GaN était jusqu'alors uniquement envisagée comme un problème, entraînant une diminution de la qualité cristalline, nous voyons qu'elle peut cependant permettre de «filtrer» les défauts en les bloquant, entraînant un phénomène de durcissement. Ce comportement a néanmoins peu été observé dans les échantillons étudiés et se révèle difficilement contrôlable.

La combinaison de la courbure des dislocations et de leur blocage aux niveau des joints de grain «horizontaux» permet donc d'améliorer la qualité cristalline à la surface des pseudo-substrats épitaxiés. Les zones présentant une haute qualité cristalline sont nettement visibles sur la Figure 4.20(d) (encadrées en jaune). L'intérêt d'épaissir davantage les plots est parfaitement illustré par cette image : malgré la bonne qualité cristalline, de nombreux défauts restent proches de la surface du pseudo-substrat. Des plots plus épais permettent alors d'obtenir un matériau présentant une meilleure qualité cristalline sur une plus grande épaisseur, impactant moins les performances des futurs dispositifs réalisés à partir de ces pseudo-substrats.

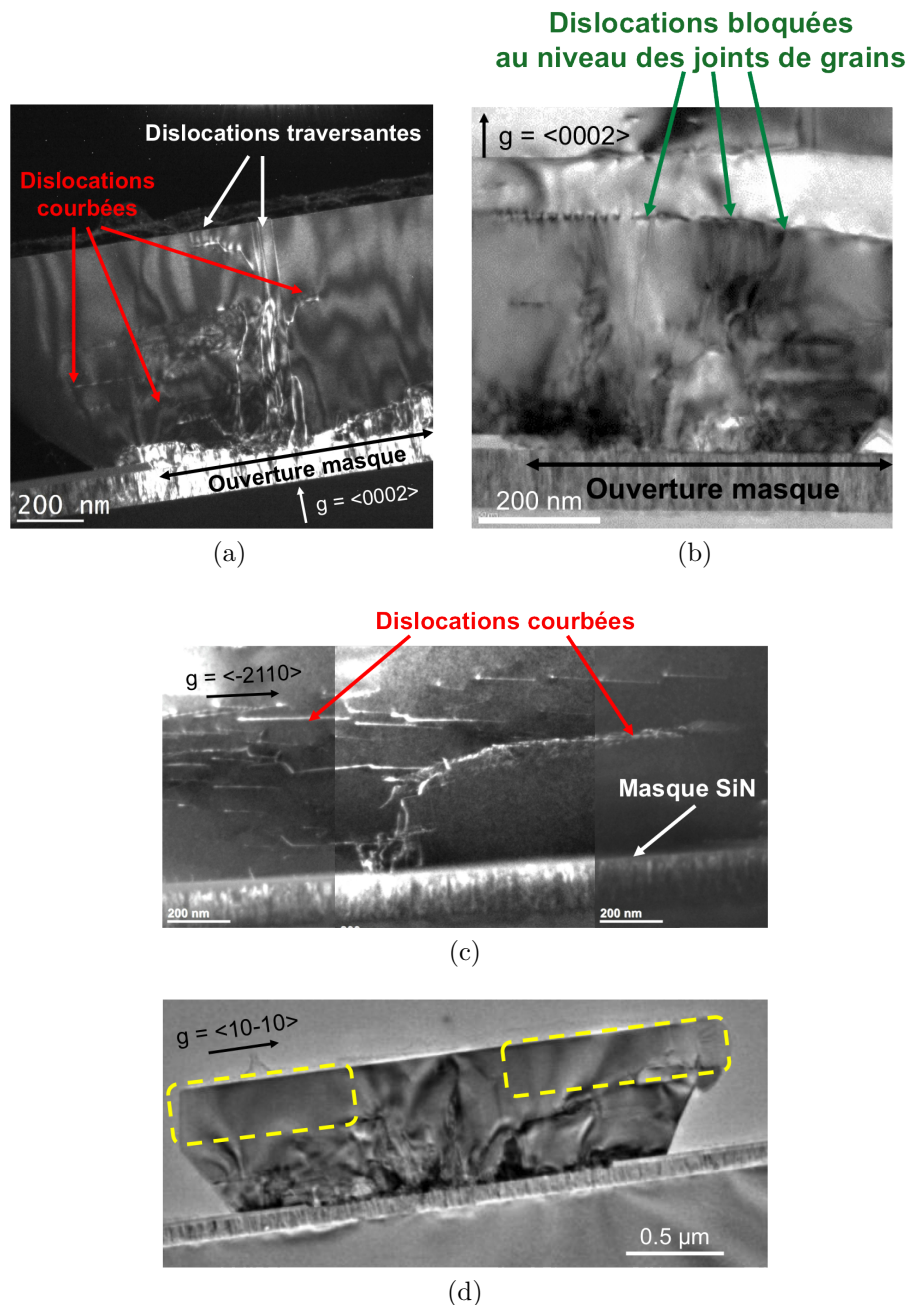


FIGURE 4.20 – (a), (b) et (c) : exemples d’images TEM en section transversale mettant en avant les trois types de comportement de dislocations identifiés au sein de plusieurs pseudo-substrats ((a) champ sombre avec \vec{g} parallèle à $[0002]$, (b) champ clair avec \vec{g} parallèle à $[0002]$ et (c) faisceau faible avec \vec{g} parallèle à $[\bar{2}110]$). (d) Image TEM en section transversale (avec \vec{g} parallèle à $[10\bar{1}0]$) mettant en évidence l’amélioration de la qualité cristalline à la surface des plots (dans les zones marquées en jaune).

b) Couplage CL-TEM Des observations ont également été réalisées au TEM sur l’échantillon présenté dans la section 4.2.2.2. Celles-ci ont visé à mettre en parallèle les résultats obtenus en CL et la qualité cristalline observée par microscopie.

La Figure 4.21 présente ainsi l'image de ce plot en champ clair (\vec{g} parallèle à $[11\bar{2}0]$) et les cartographies en intensité de luminescence du bord de bande du GaN et de déformation obtenues à partir de ces mesures. La première figure montre la propagation de deux ensembles de dislocations traversantes jusqu'à la surface du plot (mis en évidence par des flèches rouges). Il faut ici rappeler que ce plot n'a pas été épitaxié dans des conditions optimisées, ce qui pourrait expliquer l'importante densité de défauts observée. Ces deux zones se retrouvent sur les deux cartographies obtenues grâce aux mesures de CL. Sur celle en intensité, le rôle de ces défauts en tant que centres de recombinaisons non radiatives est mis en évidence, ces zones présentant une intensité bien plus faible que les parties élargies et la surface du plot ne présentant pas de défauts.

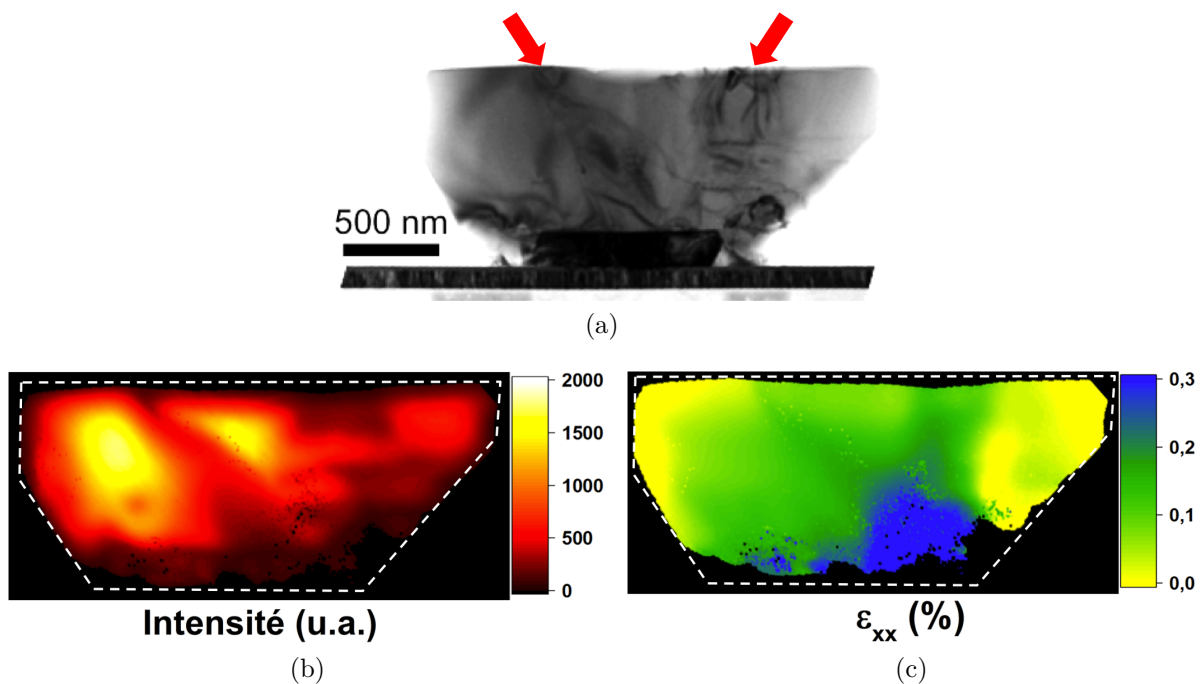


FIGURE 4.21 – (a) Image MET en champ clair (\vec{g} parallèle à $[11\bar{2}0]$) du plot présenté dans la section 4.2.2 (réalisé dans des conditions de croissance non optimisées). Celle-ci permet d'observer la propagation de deux ensembles de dislocations jusqu'à la surface du plot, mis en évidence par deux flèches rouges. (b) et (c) présentent respectivement les cartographies d'intensité lumineuse du bord de bande du GaN et de la déformation de la maille cristalline dans le plan basal établies à partir des mesures de cathodoluminescence.

Bien que la deuxième cartographie (Figure 4.21(c)) ait déjà été analysée dans la section 4.2.2.2, l'observation TEM permet d'approfondir les résultats obtenus. Nous voyons ainsi que les zones de déformation du matériau correspondent à celles de propagation des dislocations. Aucune courbure n'ayant été observée sur cette lame, seule la croissance sélective permet alors d'expliquer la relaxation de la contrainte, mettant en évidence l'intérêt du SAG.

Ces résultats sont donc une nouvelle preuve de la nécessité de fortement réduire la

densité de dislocations dans le matériau. Cette amélioration devrait alors permettre une relaxation plus uniforme de la contrainte dans le plot (les dislocations représentant ici des zones de concentration de la contrainte), tout en assurant une bonne qualité cristalline et la réduction du nombre de recombinaisons non radiatives. D'autres couplages CL-TEM avaient été prévus au cours de cette thèse mais n'ont pas pu être réalisés du fait de la difficulté et de la durée de préparation des lames. Cette étude se révélerait cependant intéressante afin d'obtenir plus d'informations sur la relation entre la présence de défauts, leur courbure et la relaxation de la contrainte.

4.2.3 Présence d'inversions de polarité

Les dislocations ne sont pas les seuls défauts constatés dans les plots élargis. Alors qu'aucune zone d'inversion de polarité n'avait été observée à la fin de la première étape, des attaques KOH ont révélé leur présence dans les plots élargis, comme le montre la Figure 4.22. Sur celle-ci, les zones de polarité Ga sont indiquées par des flèches rouges. A quelques exceptions près, leur présence est uniquement observée dans les parties élargies du matériau. Leur origine pourrait donc être liée à l'élargissement du matériau sur le masque, bien que les caractérisations par CL de la section 4.2.1.2 démontrent leur présence à la base du matériau. On note également que ces défauts présentent la même répartition à la surface du matériau que ceux observés sur les plots élargis avec un V/III de 10. L'identification de ces défauts comme étant des inversions de polarité semble donc bien confirmée.

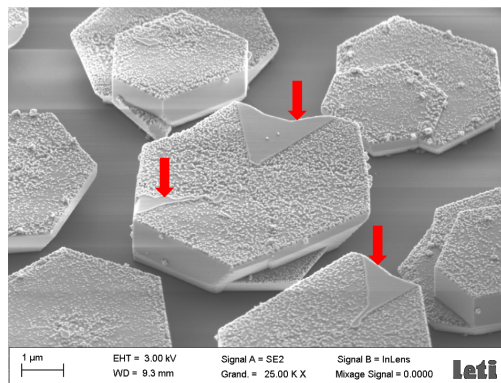


FIGURE 4.22 – Mise en évidence de la présence de zones d'inversion de polarité dans les plots élargis.

Une récente publication a mis en évidence l'influence de la morphologie – et notamment de la hauteur – de la croissance en sortie de trou avant élargissement sur la présence de ces zones d'inversion [8]. La Figure 4.23(a) présente le mécanisme avancé dans cet article afin d'en expliquer la formation. Dans cette première configuration de croissance, le matériau épitaxié est élargi directement en sortie de trou. La première monocouche de GaN à la

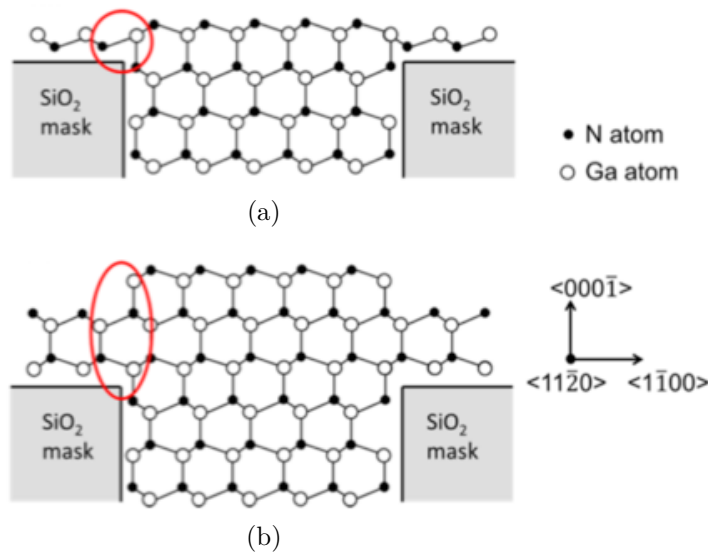


FIGURE 4.23 – Les figures (a) et (b) présentent deux mécanismes proposés pour expliquer la présence ou non d’inversions de polarité lors de l’ELOG [8]. (a) montre une inversion de polarité lors de l’élargissement direct en sortie de trou, alors que (b) montre qu’une relation épitaxiale plus forte avec le matériau sortant du trou permet d’éviter cette inversion.

surface du SiN présente alors une faible relation épitaxiale et cristallographique avec le reste du matériau. Celle-ci ne permettant plus d’assurer la conservation de la polarité, des inversions peuvent alors survenir.

Au contraire, en favorisant la croissance verticale lors de la première étape (et en empêchant l’élargissement en sortie de trou), le matériau présente un «front» de croissance plus grand lors de l’élargissement sur le masque. Comme le montre la Figure 4.23(b), celui-ci permet alors d’assurer une plus forte relation cristallographique, ne donnant pas lieu à des inversions polarité. Dans ces conditions de croissance, aucune inversion n’a été observée par Song *et al.* Ce mécanisme n’explique cependant pas ce qui pousse la polarité à s’inverser.

Dans le cas de notre matériau, seuls quelques domaines de la zone élargie montrent une inversion de polarité. Ceci pourrait être dû à la présence de plusieurs grains au sein de nos plots : certains peuvent légèrement s’élargir sur le masque en sortie de trou alors que d’autres poursuivent une croissance verticale, menant à ces inversions localisées. Dans le but d’empêcher leur formation, la croissance de plots plus hauts au cours de la première étape est donc intéressante. Celle-ci pourrait possiblement être effectuée en augmentant la durée d’épitaxie, mais il faudrait cependant veiller à ce que le matériau ne s’élargisse pas en rallongeant cette étape.

Afin d’en déterminer l’origine, ces inversions ont été observées au TEM. Dans ce but, les plots ont préalablement subi une attaque KOH afin d’identifier ceux comportant ce type de défauts. Une lame a ensuite été prélevée dans un plot choisi au FIB-STEM.

La Figure 4.24 montre ainsi l'image STEM obtenue en champ clair. Sur celle-ci, le matériau de polarité N est identifié par la surface rugueuse du pseudo-substrat au-dessus du grain situé à gauche. Au contraire, le matériau de polarité Ga présente une surface lisse visible sur cette image. Ces deux zones sont séparées par une IDB clairement visible, marquant la limite entre les deux zones de polarité différente. Cette lame ainsi que d'autres essais n'ont pas permis de déterminer l'origine de ces IDBs et les raisons de ces inversions de polarité. Bien que les lames aient été prélevées au niveau de ce qui semblait le point de départ de ces inversions, la présence de plusieurs grains n'a pas permis d'observer leur origine. La présence d'inversions confinées à la base du plot (comme envisagée dans la section 4.2.1.2) n'a pas non plus été observée. Des vérifications de la polarité par diffraction d'électrons par faisceau convergent (CBED, de l'anglais *convergent beam electron diffraction*) étaient également prévues mais n'ont pas pu être réalisées car la lame TEM a cassé lors de son transport.

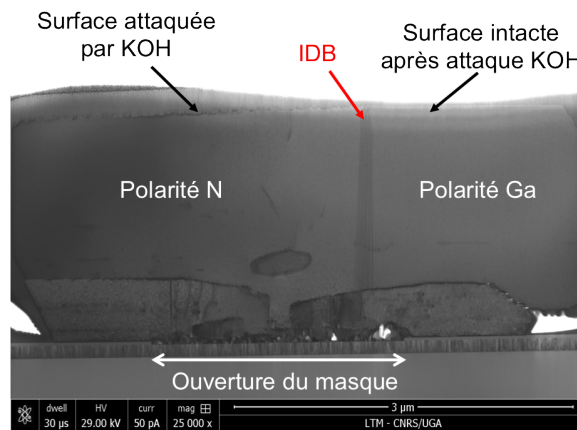


FIGURE 4.24 – Observation d’une inversion de polarité dans un plot élargi par STEM en champ clair.

Les IDBs représentent des zones de concentration de défauts. Jouant le rôle de centres de recombinaisons non radiatives, ils sont alors identifiables par CL. Ce type de caractérisation devrait donc permettre de révéler la présence de ces zones d’inversions sans effectuer d’attaque chimique.

La Figure 4.25(a) montre une cartographie panchromatique de la surface d’un pseudo-substrat obtenue par CL. Sur celle-ci, on retrouve la zone centrale concentrant les dislocations. La présence d’une zone triangulaire montrant une faible luminescence est également constatée. Celle-ci pourrait correspondre à une zone d’inversion de polarité. Afin de vérifier cette affirmation, différents spectres de CL présentés dans la Figure 4.25(b) ont été extraits en différents points marqués sur la cartographie panchromatique. Leur intensité a été normalisée afin de comparer les différentes émissions. Aucune différence n’est observée à la surface des zones de polarité présumée Ga et N (mis à part leur intensité). L’émission du bord de bande est observée à 3,47 eV, indiquant un matériau non contraint. Au niveau

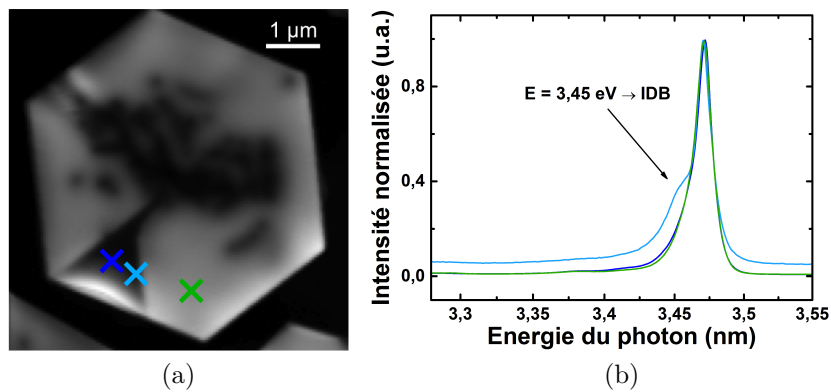


FIGURE 4.25 – (a) Cartographie panchromatique de la surface d’un pseudo-substrat obtenue par CL à 4 K et (b) spectres de luminescence (intensité normalisée) obtenus aux différents points marqués sur l’image. L’émission à 3,45 eV met en évidence la présence d’une IDB à l’interface entre le matériau de polarité N et celui de polarité Ga.

de l’IDB supposée, une émission à 3,45 eV est mise en évidence. Cette signature lumineuse permet donc de confirmer la présence d’une inversion de polarité dans le matériau sans avoir recours à une technique de révélation destructive.

4.2.4 Evaluation du dopage n non intentionnel

Les caractérisations effectuées avant élargissement ont montré un dopage du matériau de l’ordre de $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Afin d’observer un éventuel effet de la modification des conditions de croissance lors de la seconde étape du procédé, ce dopage a à nouveau été évalué après élargissement.

La Figure 4.26 présente un spectre Raman obtenu sur la partie élargie d’un plot. Bien que le spectre du silicium ait été soustrait afin d’uniquement observer les raies liées au GaN, quelques artefacts dus à l’émission du substrat restent visibles aux alentours de 520 cm^{-1} . Sur ce spectre, le mode E_2 du GaN est observé, ainsi qu’une émission à 743 cm^{-1} . En se référant au Tableau A.1, on constate que celle-ci ne correspond pas au mode A_1 (LO) du GaN : il s’agit donc d’un mode couplé LPP+ du GaN. Celui-ci présente un faible décalage par rapport à A_1 (LO), indiquant un dopage relativement faible. En effet, en se rapportant à l’abaque présentée dans la Figure 3.26, celui-ci peut être évalué aux alentours de $8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Bien que cette valeur démontre un dopage résiduel élevé pour du GaN (généralement aux alentours de 10^{17} cm^{-3} pour du GaN 2D de polarité Ga), une importante réduction de la densité de porteurs dans le matériau est observée sur la partie élargie du matériau, mettant en évidence une différence d’incorporation en fonction des conditions de croissance. Des différences d’homogénéité de dopage ont cependant été observées, l’émission liée au LPP+ n’ayant pas été observée sur tous les plots caractérisés. Malgré cela, l’importante réduction du dopage dans le matériau reste très intéressante

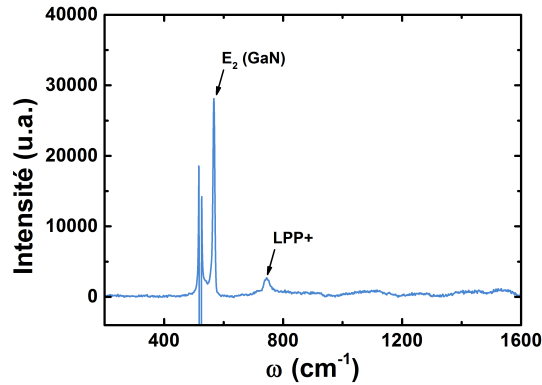


FIGURE 4.26 – Spectres Raman obtenu sur la partie élargie d’un pseudo-substrat de GaN montrant la réduction du dopage dans le matériau. Bien que le spectre du silicium ait été soustrait afin de n’observer que l’émission liée au GaN, des artefacts restent visibles aux alentours de 520 cm^{-1} .

pour un matériau de polarité N.

Des essais de quantification des niveaux de dopage en carbone et oxygène ont également été effectués par SIMS. Cependant, le faisceau d’analyse étant plus large que le diamètre du pseudo-substrat, nous n’avons pas été en mesure de distinguer les valeurs dues au dopage du matériau de celles provenant du masque et/ou de l’AlN. Cette technique a donc été abandonnée. Des mesures par ToF-SIMS (spectrométrie à mesure du temps de vol) permettant une meilleure résolution d’analyse ont été envisagées mais n’ont pas pu être réalisées au cours de cette thèse.

4.2.5 Evaluation de la rugosité de surface

La bonne qualité cristalline à la surface des plots de GaN vient d’être démontrée, permettant leur utilisation en tant que pseudo-substrats pour une application optoélectronique. Afin d’assurer la croissance de puits quantiques homogènes, le matériau doit également présenter une faible rugosité de surface. Celle-ci a donc été évaluée par AFM.

Les mesures effectuées, dont un exemple est montré dans la Figure 4.27, ont permis de mesurer une rugosité quadratique inférieure à 1 nm (de l’ordre de $0,7\text{ nm}$), convenant parfaitement pour ce type d’application. Des comparaisons de la rugosité en fonction du rapport V/III ont également été entreprises au cours de cette thèse, mais aucun lien n’a pu être établi entre ces deux facteurs, des valeurs similaires ayant été mesurées pour les autres essais

La Figure 4.27 met également en évidence la présence de marches de croissance à la surface du matériau. Celles-ci, d’une largeur moyenne de 160 nm , sont organisées en spirales. L’observation de structures identiques est rapportée dans la littérature pour les polarités Ga et N du nitrure de gallium lors de la présence d’une dislocation vis en surface

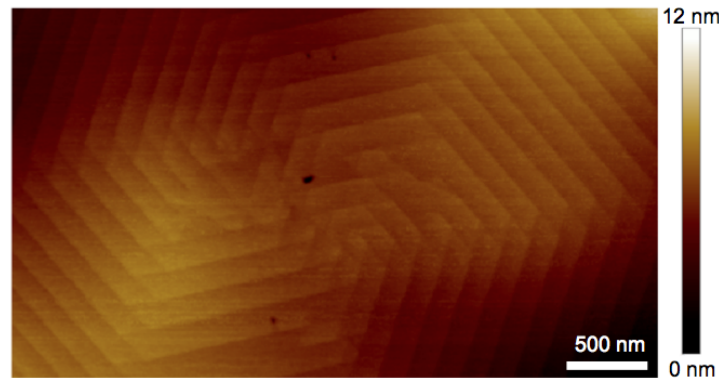


FIGURE 4.27 – Scan AFM d’une zone $2,3 \times 4 \mu\text{m}^2$ de la surface d’un pseudo-substrat présentant une rugosité quadratique de 0,7 nm.

du matériau [39]. L’absence de dislocations visibles sur la Figure 4.27 AFM pourrait s’expliquer par la nécessité de réaliser un recuit afin de les mettre en évidence [36, 37].

Une hauteur de marche de deux monocouches (0,52 nm) est mesurée sur le GaN épitaxié. Une raison avancée pour expliquer la formation de ces couches bi-moléculaires est la présence de bords de marches possédant des vitesses de croissance différentes. En effet, pour un matériau hexagonal, trois des six bords sont constitués d’atomes ayant deux liaisons pendantes, alors que les trois autres (alternant avec le premier type) n’en possèdent qu’une par atome. Ces deux types de bords sont respectivement nommés A et B d’après la terminologie de Xie *et al.* [40]. Du fait de leur densité de liaisons pendantes plus importante, ceux de type A possèdent une vitesse de croissance supérieure à ceux de type B. Ils croissent alors jusqu’à être limités par ces derniers, menant à la formation de marches bi-moléculaires [41] comme le montre la Figure 4.28. Cependant, bien que celles-ci soient généralement observées pour l’orientation $[000\bar{1}]$ du matériau, seules des monocouches sont rapportées pour le matériau de polarité Ga [25, 42, 43]. Contrairement à la différence de vitesse de croissance envisagée entre les bords A et B pour l’orientation -c du GaN, il semble donc que ces deux types possèdent une vitesse identique pour l’orientation $[0001]$ du matériau, menant à la formation de monocouches.

La caractérisation approfondie du GaN épitaxié a mis en évidence l’intérêt et l’efficacité de notre procédé. La croissance de pseudo-substrats sur silicium présentant une bonne qualité cristalline et une contrainte relaxée a ainsi été démontrée. Cependant, nous avons vu que la faible qualité cristalline de la couche d’AlN utilisée influe fortement sur l’homogénéité des plots. Des essais d’amélioration de l’homogénéité de croissance ont donc été menés.

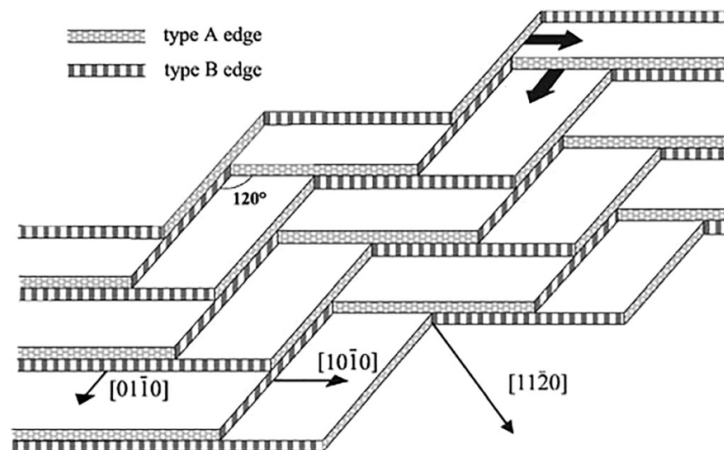


FIGURE 4.28 – Représentation schématique de la formation de marches bi-moléculaires dans le cas de bords de marche A et B (d'après la terminologie de Xie *et al.* [40]) présentant des vitesses de croissance différentes [5]. Les flèches larges indiquent la direction de propagation d'une marche suivant le front de croissance A, avant que celui-ci ne soit stoppé par le bord B – plus lent – de la marche inférieure.

4.3 Essais d'amélioration de l'homogénéité de croissance

4.3.1 Croissance sur GaN free standing

Le principal problème de la couche d'AlN utilisée est sa texturation. Afin de démontrer la croissance sélective de pseudo-substrats de GaN de polarité N homogènes grâce à notre procédé, des essais ont donc été réalisés sur substrat GaN free standing orientés $[000\bar{1}]$, l'homoépitaxie devant ainsi permettre une croissance monocristalline. Pour cela, le motif D2P6 du masque A a été utilisé. Un substrat silicium masqué a également été placé dans le réacteur afin de servir de témoin. Les mêmes température de consigne ont été utilisées, mais du fait de la nature différente du substrat, des différences ont été observées au cours de la première étape (1060°C au lieu de 1075) ; aucune différence n'a par contre été observée au cours de la seconde étape.

La Figure 4.29 montre un exemple de croissance réalisée sur free standing observée au MEB. Alors qu'une amélioration était attendue, une dégradation de l'homogénéité est observée, certains plots étant totalement formés alors que d'autres ont vu leur croissance s'arrêter en sortie de trou. Une forte différence de nucléation sur ce substrat a été envisagée comme cause de ces problèmes.

Ces images ont également montré des morphologies laissant penser à la présence de nombreuses inversions de polarité dans la partie élargie des plots. En effet, une attaque KOH a révélé l'inversion quasi-systématique de la polarité du matériau en sortie de trou. Celle-ci pourrait être dûe à un comportement de croissance légèrement différent sur free standing,

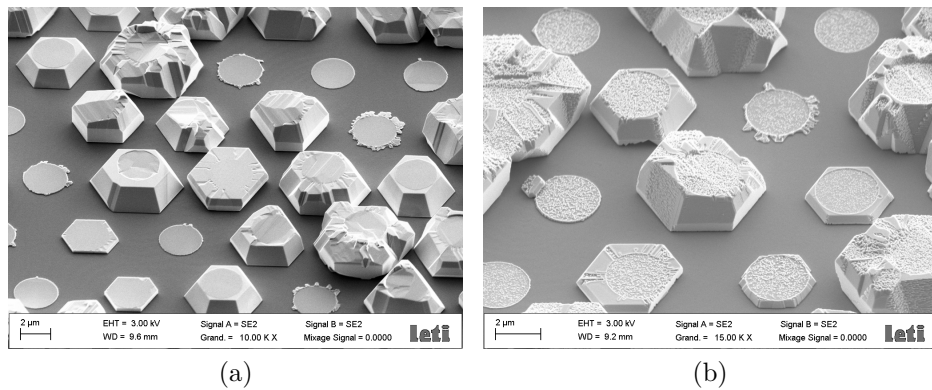


FIGURE 4.29 – Procédé SAG sur GaN free standing de polarité N (a) avant et (b) après attaque KOH.

le GaN s'élargissant directement sur le masque (contrairement à notre matériau) et menant ainsi à ces inversions, comme vu dans la section 4.2.3.

La croissance sur free standing a donc révélé la nécessité d'une adaptation du procédé de croissance au substrat afin d'améliorer l'homogénéité des croissances et de limiter les inversions de polarité. Les travaux réalisés au cours de cette thèse portant essentiellement sur le substrat silicium, cette voie n'a donc pas été poursuivie.

4.3.2 Essai d'amélioration de la qualité de l'AlN

Une amélioration de la qualité cristalline de la couche d'AlN a été recherchée. Pour cela, cette couche a été déposée sur de l'AlN de polarité Al épitaxié sur Si (111). Ce dépôt a visé à améliorer la qualité cristalline de la couche tout en essayant de conserver la polarité azote. Un essai de croissance a alors été réalisé sur l'échantillon, après dépôt et ouverture du masque.

La Figure 4.30(a) présente la morphologie obtenue. Celle-ci montre de manière indéniable la croissance d'un matériau de polarité Ga. Malgré le dépôt de la couche par PVD, la croissance d'AlN de polarité Al en a donc été déduite, celle-ci provenant de l'orientation $+c$ de la couche d'AlN épitaxiée au-dessous. L'observation au MEB de la croissance a cependant permis de mettre en évidence un meilleur arrangement cristallin de la couche d'AlN PVD, les pyramides formées présentant toutes la même orientation cristalline sur le substrat.

Afin de travailler avec cet AlN de meilleure qualité, nous avons donc cherché à inverser la polarité à la surface de la couche d'AlN. Pour cela, des essais d'oxydation ont été réalisés. En effet, une démonstration d'inversion de polarité (d'azote à aluminium) a été rapportée dans la littérature par formation d'une fine couche d' AlO_x [44]. La transition inverse a donc été recherchée. Dans ce but, deux types d'oxydation ont été testés :

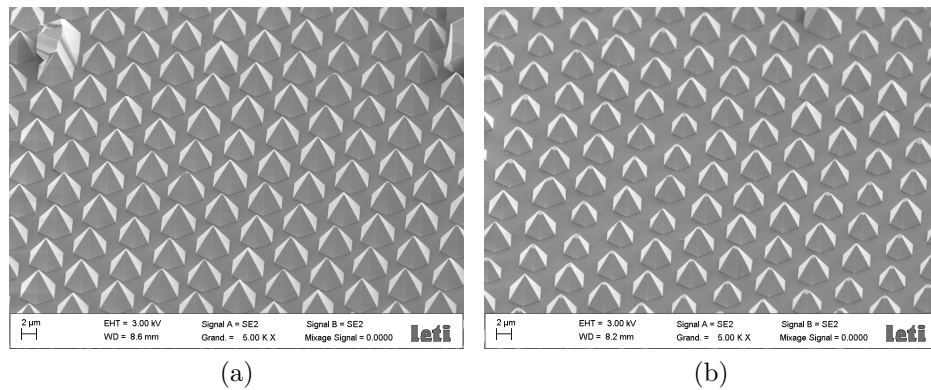


FIGURE 4.30 – Essai de croissance de plots sur des substrats AlN PVD / AlN épitaxié (polarité Al) / Si (111) (a) avant et (b) après essai d’oxydation de l’AlN. Dans les deux cas, la croissance de pyramides a été observée mettant en évidence la croissance d’un matériau de polarité Ga.

- une oxydation dans un four à recuit rapide (RTA, de l’anglais *rapid thermal annealing*) pendant 10 minutes à 900°C sous oxygène,
- une oxydation dans un réacteur UV-ozone à température ambiante pendant 10 minutes (conditions utilisées dans l’article sur lequel est basé la manipulation).

Un nouvel essai de croissance a alors été réalisé sur ces échantillons. Dans les deux cas, la croissance de pyramides a été constatée, comme le montre la Figure 4.30(b). La polarité de la couche d’AlN épitaxiée a donc été conservée malgré les essais d’oxydation. Cette étude ayant été menée en fin de thèse, l’amélioration de la qualité cristalline de la couche d’AlN PVD n’a donc pas pu être poursuivie.

4.4 Nano-SAG : croissance faibles flux sur masque C2

En parallèle de la croissance au travers d’ouvertures de l’ordre du micron, des essais ont été menés sur le nano-SAG du GaN de polarité azote sur le masque C2 (diamètre des ouvertures : 200 nm, pas : 2 µm). Les précédents résultats (section 3.5.2 du chapitre précédent) ayant mis en évidence la difficulté de l’application de conditions «standard» sur des ouvertures sub-microniques, une étude a été menée avec des faibles flux de précurseurs afin d’influer sur la cinétique de réaction. Dans ce but, des conditions de croissance de nanofils de polarité N développées au sein de l’équipe ont été utilisées. Pour des raisons de confidentialité, celles-ci ne seront pas communiquées au cours de cette thèse. Ayant été développées sur un autre type de substrat, la première étape a donc consisté en leur transfert sur AlN PVD sur silicium. L’élargissement des structures obtenues a ensuite été entrepris.

4.4.1 Première étape : croissance faibles flux de fils

La Figure 4.31(a) présente les structures obtenues sur nos substrats après 1800 secondes de croissance dans des conditions nanofils. La croissance hétérogène de nanocolonnes est alors observée. Quasiment toutes présentent un sommet plat, mais un mélange de plans m et de facettes semi-polaires définissent leurs flancs. Afin de favoriser la croissance de fils, la température a été augmentée. La Figure 4.31(b) montre ainsi les structures obtenues en augmentant de 30°C la température de croissance. Des nanofils sont obtenus, présentant une largeur proche de celle du diamètre des trous. Leur hauteur varie cependant fortement d'un fil à l'autre, du fait de la mauvaise qualité cristalline de la couche d'AlN. De plus, de nombreuses nanocolonnes sont toujours observées. Une nouvelle augmentation de la température a alors été effectuée afin de supprimer la croissance de ces structures et d'améliorer l'homogénéité des fils. Malgré la présence quasi-exclusive de nanofils, la Figure 4.31(c) présente un faible taux de remplissage des ouvertures du masque, probablement à cause de la température de croissance trop élevée. Un compromis entre la croissance homogène de nanofils et un bon remplissage des ouvertures du masque s'est donc révélé nécessaire. Une étape de nucléation à plus basse température avant la croissance des nanofils pourrait également améliorer le taux de remplissage des trous, mais nécessite une étude davantage poussée qui n'a pas été menée au cours de cette thèse. La température de $T+30^\circ\text{C}$ a donc été choisie pour la croissance durant la première étape du nano-SAG.

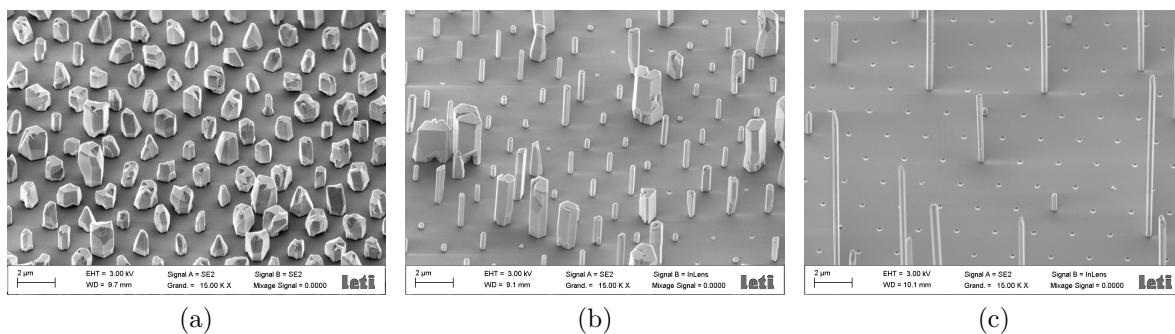


FIGURE 4.31 – Images MEB de fils épitaxiés pendant 1800 secondes avec de faibles flux de précurseurs pour des températures (a) T , (b) $T+30^\circ\text{C}$ et (c) $T+45^\circ\text{C}$.

Afin de permettre la formation de nano-plots de GaN, la durée de croissance a été réduite dans le but de limiter la hauteur des fils. La Figure 4.32 compare les morphologies obtenues pour des croissances de 1800 et 600 secondes. Une forte diminution de la hauteur est ainsi observée, mais des différences subsistent. Par contre, aucun effet sur la largeur des fils n'est visible. La dépendance de leur diamètre envers la taille des ouvertures du masque (et non envers la durée de croissance) – déjà connue des équipes travaillant sur le sujet – a ainsi été mise en évidence. L'image MEB à 600 secondes permet cependant

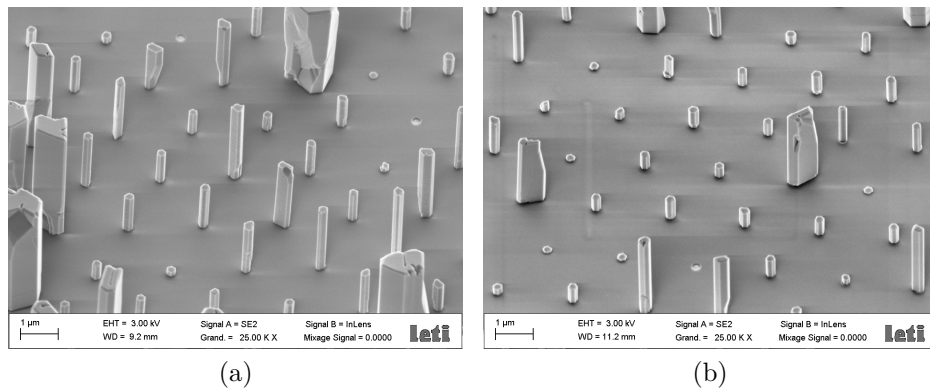


FIGURE 4.32 – Images MEB de fils épitaxiés avec de faibles flux de précurseurs à $T+30^{\circ}\text{C}$ durant (a) 1800 et (b) 600 secondes.

d’observer la présence de nano-colonnes dès le début du procédé. La réduction de la durée, bien qu’ayant permis de limiter la hauteur des fils, n’a donc pas permis d’améliorer leur homogénéité. Ces conditions ($T+30^{\circ}\text{C}$, 600 secondes) ont tout de même été choisies pour la première étape du nano-SAG, en espérant une amélioration de l’homogénéité grâce à l’élargissement des fils.

4.4.2 Deuxième étape : élargissement

Pour la seconde étape du nano-SAG, deux types de conditions ont été testées :

- les conditions «standard» : conditions développées sur le masque A (section 4.1.2)
- et les conditions «coquille» : conditions de croissance de coquille développées dans l’équipe à partir de ces mêmes fils.

Ici encore, pour des raisons de confidentialité, les conditions «coquille» ne seront pas détaillées.

Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 4.33. Dans le cas des conditions «standard», une augmentation de la croissance verticale est observée, sans élargissement contrôlé. Seuls quelques fils (certainement des nano-colonnes formées au cours de la première étape) présentent une croissance latérale mais également verticale visibles. L’élargissement de certaines parties de nanofils est également observé. Cette différence de comportement dans un même fil provient probablement de la présence de plusieurs grains de GaN, mais aucune explication n’est à ce jour avancée pour expliquer la croissance préférentielle de l’un d’entre eux.

Pour les conditions «coquille», une croissance verticale moins importante est observée, et davantage de fils présentent un élargissement. Cependant, ici encore, celui-ci se révèle hétérogène, avec la croissance latérale d’une seule partie du fil sur de nombreuses structures. Comme lors de l’essai d’élargissement en conditions «standard», ce comportement est attribué à la présence de plusieurs grains au sein des fils, bien que le mécanisme

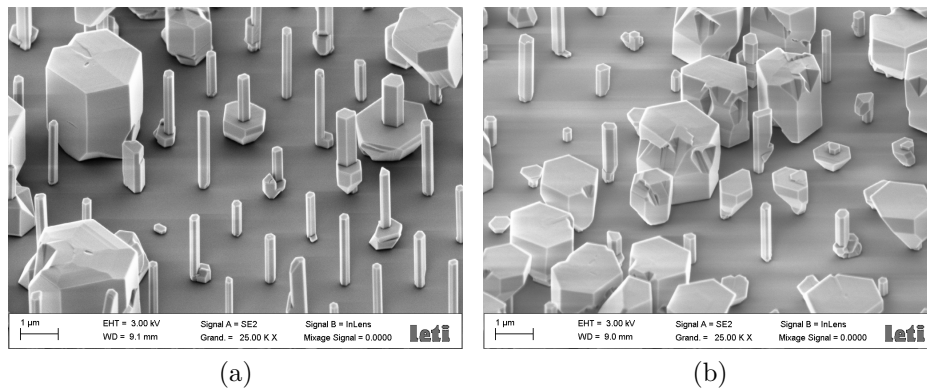


FIGURE 4.33 – Images MEB de fils épitaxiés avec de faibles flux de précurseurs et élargis dans des conditions (a) «standard» et (b) «coquille».

menant à ces hétérogénéités reste encore incompris.

Pour les deux conditions testées, une surface plane et des flancs verticaux sont observés. Cependant, des facettes semi-polaires $\{1\bar{1}01\}$ sont également visibles dans la direction de croissance $+c$, mettant en évidence la différence de stabilité des facettes en fonction de l'orientation du matériau.

Nous venons donc de voir que malgré l'utilisation de conditions de croissance optimisées (sur nos substrats ainsi que sur d'autres), le nano-SAG du GaN se révèle très compliqué sur la couche texturée d'AlN, celle-ci induisant de fortes disparités de croissance d'un trou à l'autre. Une amélioration de la qualité cristalline était pourtant espérée grâce à cette technique, avec une réduction de la densité de grains d'AlN dans les ouvertures du masque du fait de la diminution du diamètre de celles-ci. Il semble donc que la croissance se révèle davantage critique pour cette taille de trou que pour le SAG de structures microniques. Cette étude nous a donc permis de mettre en évidence la limite du SAG du GaN de polarité N sur cette couche texturée. Les complications rencontrées nous ont poussé à abandonner cette voie dans le cadre de cette thèse, et à nous concentrer sur le développement et la compréhension du SAG sur masque A.

Conclusion

Le développement et l'étude de la deuxième étape de notre procédé ont permis de démontrer l'intérêt du SAG pour la croissance rapide de plots de GaN. Malgré l'hétéroépitaxie sur une couche texturée, une surface quasiment monocristalline a été mise en évidence. L'utilisation du SAG a également permis une importante réduction de la densité de défauts à la surface du matériau, ainsi que la relaxation de la contrainte dans le matériau. Cependant, des améliorations restent indispensables, notamment au niveau de l'homogénéité des croissances et de leur contrôle. Les résultats obtenus ont néanmoins mis

en évidence la croissance d'un matériau de bonne qualité cristalline intéressante pour une utilisation en tant que pseudo-substrat pour une application optoélectronique. Ce point fera l'objet du dernier chapitre de ce manuscrit.

Références du chapitre 4

- [1] E. Zavarin, D. Sizov, W. Lundin, A. Tsatsulnikov, R. Talalaev, A. Kondratyev, and O. Bord, In-situ investigations of GaN chemical instability during MOCVD, in *Proc. - Electrochem. Soc.*, volume 09, pp. 299–305, 2005.
- [2] E. Yakovlev, R. Talalaev, A. Segal, A. Lobanova, W. Lundin, E. Zavarin, M. Sinitsyn, A. Tsatsulnikov, and A. Nikolaev, *J. Cryst. Growth* **310**, 4862 (2008).
- [3] T. Matsuoka, Y. Kobayashi, H. Takahata, T. Mitate, S. Mizuno, A. Sasaki, M. Yoshimoto, T. Ohnishi, and M. Sumiya, *Phys. Status Solidi Basic Res.* **243**, 1446 (2006).
- [4] S. Keller, Y. Dora, F. Wu, X. Chen, S. Chowdury, S. P. Denbaars, J. S. Speck, and U. K. Mishra, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 142109 (2010).
- [5] A. R. A. Zauner, E. Aret, W. J. P. Van Enckevort, J. Weyher, S. Porowski, and J. J. Schermer, *J. Cryst. Growth* **240**, 14 (2002).
- [6] M. D. Craven, S. H. Lim, F. Wu, J. S. Speck, and S. P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1201 (2002).
- [7] J. Zuniga-Perez, V. Consonni, L. Lymperakis, X. Kong, A. Trampert, S. Fernandez-Garrido, O. Brandt, H. Renevier, S. Keller, K. Hestroffer, M. R. Wagner, J. S. Reparaz, F. Akyol, S. Rajan, S. Rennesson, T. Palacios, and G. Feuillet, *Appl. Phys. Rev.* **3**, 041303 (2016).
- [8] J. Song, G. Yuan, K. Xiong, B. Leung, and J. Han, *Cryst. Growth Des.* **14**, 2510 (2014).
- [9] W. Bergbauer, M. Strassburg, C. Kolper, N. Linder, C. Roder, J. Lahnemann, A. Trampert, S. Fuendling, S. Li, H. H. Wehmann, and A. Waag, *J. Cryst. Growth* **315**, 164 (2011).
- [10] P.-M. Coulon, *Croissance et Caractérisation de Nanofils/Microfils de GaN*, PhD thesis, Université de Nice-Sophia Antipolis, 2014.
- [11] X. Wang, J. Hartmann, M. Mandl, M. Sadat Mohajerani, H. H. Wehmann, M. Strassburg, and A. Waag, *J. Appl. Phys.* **115**, 163104 (2014).
- [12] E. Colas, A. Shahar, B. D. Soole, W. J. Tomlinson, J. R. Hayes, C. Caneau, and R. Bhat, *J. Cryst. Growth* **107**, 226 (1991).
- [13] O. Kayser, *J. Cryst. Growth* **107**, 989 (1991).
- [14] R. Bhat, *J. Cryst. Growth* **120**, 362 (1992).
- [15] T. Sasaki, M. Kitamura, and I. Mito, *J. Cryst. Growth* **132**, 435 (1993).
- [16] B. Gil, O. Briot, and R.-L. Aulombard, *Phys. Rev. B* **52**, 17031 (1995).

-
- [17] M. Leroux, H. Lahrèche, F. Semond, M. Laugt, E. Feltin, N. Schnell, B. Beaumont, P. Gibart, and J. Massies, *Mater. Sci. Forum* **353-3**, 795 (2001).
- [18] P. J. Schuck, M. D. Mason, R. D. Grober, O. Ambacher, A. P. Lima, C. Miskys, R. Dimitrov, and M. Stutzmann, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 952 (2001).
- [19] T. Auzelle, B. Haas, M. Den Hertog, J.-L. Rouvière, B. Daudin, and B. Gayral, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 051904 (2015).
- [20] P. R. Edwards and R. W. Martin, *Semicond. Sci. Technol.* **26**, 064005 (2011).
- [21] N. Mante, *Hétéroépitaxie de GaN sur Si : De la nucléation à la relaxation des contraintes, étude par microscopie électronique en transmission*, PhD thesis, 2016.
- [22] L. F. Zagonel, L. Rigutti, M. Tchernycheva, G. Jacopin, R. Songmuang, and M. Kociak, *Nanotechnology* **23**, 455205 (2012).
- [23] L. H. G. Tizei, S. Meuret, K. March, K. Hestroffer, T. Auzelle, B. Daudin, and M. Kociak, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 143106 (2014).
- [24] M. Leroux, N. Grandjean, B. Beaumont, G. Nataf, F. Semond, J. Massies, and P. Gibart, *J. Appl. Phys.* **86**, 3721 (1999).
- [25] E. Feltin, *Hétéro-épitaxie de Nitrure de Gallium sur substrat de silicium (111) et applications*, PhD thesis, Université de Nice - Sophia Antipolis, 2003.
- [26] M. Leroux, B. Beaumont, N. Grandjean, P. Lorenzini, S. Haffouz, P. Vennéguès, J. Massies, and P. Gibart, *Mater. Sci. Eng. B* **50**, 97 (1997).
- [27] E. Calleja, M. Sanchez-Garcia, F. Sanchez, F. Calle, F. Naranjo, E. Munoz, S. Molina, A. Sanchez, F. Pacheco, and R. Garcia, *J. Cryst. Growth* **201-202**, 296 (1999).
- [28] E. Feltin, B. Beaumont, M. Laügt, P. De Mierry, P. Vennéguès, H. Lahrèche, M. Leroux, and P. Gibart, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3230 (2001).
- [29] P. Hageman, S. Haffouz, A. Grzegorzczk, V. Kirilyuk, and P. Larsen, *MRS Proc.* **693**, I3.20.1 (2001).
- [30] S. Keller, B. P. Keller, Y. F. Wu, B. Heying, D. Kopolnek, J. Speck, U. Mishra, and S. P. Den Baars, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1525 (1996).
- [31] L. T. Tung, K. L. Lin, E. Y. Chang, W. C. Huang, Y. L. Hsiao, and C. H. Chiang, *J. Phys. Conf. Ser.* **187**, 012021 (2009).
- [32] Q. Hu, T. Wei, R. Duan, J. Yang, Z. Huo, Y. Zeng, and S. Xu, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **15**, 15 (2012).
- [33] D. Kovalev, B. Averboukh, D. Volm, B. Meyer, H. Amano, and I. Akasaki, *Phys. Rev. B* **54**, 2518 (1996).
- [34] Z. Yu, M. Johnson, J. Brown, N. El-Masry, J. F. Muth, J. Cook, J. Schetzina, K. Haberern, H. Kong, and J. Edmond, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 4S1 **537**, G4.3 (1999).

- [35] B. Beaumont, P. Vennéguès, and P. Gibart, *Phys. Status Solidi* **43**, 1 (2001).
- [36] R. A. Oliver, M. J. Kappers, J. Sumner, R. Datta, and C. J. Humphreys, *J. Cryst. Growth* **289**, 506 (2006).
- [37] M. Khoury, A. Courville, B. Poulet, M. Teisseire, E. Beraudo, M. J. Rashid, E. Fraysinet, B. Damilano, F. Semond, O. Tottereau, and P. Vennéguès, *Semicond. Sci. Technol.* **28**, 035006 (2013).
- [38] S. Dasgupta, J. S. Speck, and U. K. Mishra, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012).
- [39] C.-H. Lin, T. Akasaka, and H. Yamamoto, *Appl. Phys. Express* **6**, 035503 (2013).
- [40] M. Xie, S. Seutter, W. Zhu, L. Zheng, H. Wu, and S. Tong, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2749 (1999).
- [41] R. Held, G. Nowak, B. Ishaug, S. Seutter, A. Parkhomovsky, A. Dabiran, P. Cohen, I. Grzegory, and S. Porowski, *J. Appl. Phys.* **85**, 7697 (1999).
- [42] D. Kapolnek, X. H. Wu, B. Heying, S. Keller, B. P. Keller, U. K. Mishra, S. P. Denbaars, and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1541 (1995).
- [43] B. Heying, E. Tarsa, C. Elsass, P. Fini, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, *J. Appl. Phys.* **85**, 6470 (1999).
- [44] M. H. Wong, F. Wu, J. S. Speck, and U. K. Mishra, *J. Appl. Phys.* **108**, 123710 (2010).

5

Croissance de puits quantiques InGaN/GaN sur pseudo-substrats N-polaires

Le développement du SAG de GaN de polarité N a permis la formation de plots de quelques micromètres de diamètre. Les caractérisations présentées dans le chapitre précédent ont mis en évidence la bonne qualité cristalline du matériau, rendant intéressante l'utilisation de ces structures en tant que pseudo-substrats. Une application optoélectronique est alors visée, avec la réalisation de μ -LEDs. Des essais de croissance de puits quantiques (MQWs, de l'anglais *multiple quantum wells*) InGaN/GaN à la surface des plots ont donc été réalisés afin de démontrer la faisabilité de tels dispositifs. Ils font l'objet de ce dernier chapitre.

La première partie de celui-ci sera consacrée à la présentation des μ -LEDs à base de matériaux III-N. Les différences par rapport aux LEDs «standard» et l'intérêt de leur utilisation seront détaillés, ainsi que leurs principales applications. Les différentes voies d'élaboration des dispositifs μ -LEDs existants seront ensuite présentées.

Afin de faciliter l'étude de la croissance des puits quantiques sur polarité N, celle-ci a été réalisée sur substrat 2D. Pour cela, l'homoépitaxie non sélective du matériau a été effectuée sur du GaN *free-standing* [000 $\bar{1}$]. L'étude de l'influence des conditions de croissance et de l'état de surface sur la croissance des puits sera présentée dans la seconde partie de ce chapitre, ainsi que la caractérisation des MQWs obtenus.

Enfin, le transfert sur nos pseudo-substrats des conditions de croissances mises au point sur substrat 2D sera présenté. L'influence de la morphologie et de la qualité cristalline de notre matériau sera ainsi mise en avant.

5.1 μ -LEDs à base de matériaux III-N

Les μ -LEDs possèdent la même structure que les LEDs classiques mais présentent une surface réduite, généralement inférieure à $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Leur principal intérêt ainsi que les applications visées par ces dispositifs vont être présentés ci-après, de même qu'une revue de l'état de l'art concernant ces dispositifs.

5.1.1 Intérêts

Les LEDs planaires réalisées à base de matériaux III-N présentent un indice de réfraction élevé (2,5 pour le GaN). Du fait de réflexions internes à l'interface matériau/air et de la réabsorption des photons, celles-ci démontrent une faible efficacité d'extraction de la lumière, de l'ordre de 5%. Différentes techniques ont permis une amélioration de celle-ci : texturation de la surface [1, 2], modification de la géométrie [3], utilisation de cristaux photoniques [4, 5] ou encore de micro-lentilles [6]. Une nette amélioration de l'efficacité d'extraction a également été démontrée par une réduction de la taille des structures LEDs [7]. Une émission plus importante (pour une même surface équivalente) a ainsi été observée lors de l'usage de μ -LEDs du fait d'une extraction supplémentaire au niveau de leurs flancs, mettant en évidence l'un des principaux atouts de ces micro-structures. De plus, l'utilisation de μ -LEDs permet le contrôle indépendant de chacune d'entre elles à la surface d'un même substrat. Celles-ci peuvent alors jouer le rôle de pixels et permettre de modifier l'émission du dispositif en utilisant des μ -LEDs émettant à différentes longueurs d'onde. Ces dispositifs permettent également l'utilisation d'une plus haute densité de courant que pour les LEDs «standard» [8].

5.1.2 Applications

La brillance plus importante des μ -LEDs associée au contrôle indépendant de chacune d'entre elle permet de viser des applications légèrement différentes de celles permises par les LEDs «standard», dont la principale est la réalisation de micro-afficheurs.

5.1.2.1 Micro-afficheurs hautes performances

L'intérêt grandissant pour les appareils portables a mis en évidence la nécessité de travailler avec des micro-afficheurs hautes performances. De tels dispositifs sont actuellement réalisés à partir d'écrans à cristaux liquides (LCD), de LEDs organiques (OLEDs) ou de dispositifs employant des systèmes microélectromécaniques (MEMS) tels que des réseaux de micro-miroirs (*digital light processing*, DLP) ou par orientation de faisceau laser (*laser beam steering*, LBS, avec utilisation de diodes laser, LD). Les micro-afficheurs OLEDs sont particulièrement intéressants pour ces applications du fait de l'émission indépendante de chaque pixel, permettant une faible consommation d'énergie ainsi qu'une haute compacité, tout en assurant une bonne qualité d'image [9]. Cependant, certaines applications telles que des casques de réalité augmentée (Google Glass, Microsoft HoloLens), des afficheurs tête haute ou des pico-projecteurs (Figure 5.1) requièrent une brillance supérieure à 5000 cd.m^{-2} , non atteignable en utilisant des OLEDs. L'utilisation de micro-structures à base de matériaux III-N se révèle alors nécessaire, chaque μ -LED représentant un pixel de haute brillance.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 5.1 – Exemples d’applications de μ -LEDs dans des micro-afficheurs : (a) casque de réalité augmentée [10], (b) dispositif tête haute pour l’automobile [11] et (c) pico-projecteur [12].

Le Tableau 5.1 compare les différentes techniques d’élaboration de micro-afficheurs. En plus d’une luminescence supérieure aux autres dispositifs, de meilleures performances sont observées avec les μ -LEDs III-N pour la plupart des caractéristiques, avec notamment un temps de réponse très faible, une longue durée de vie et l’utilisation possible dans des conditions difficiles (température, chocs). Le coût des appareils réalisés est également concurrentiel. L’utilisation de μ -LEDs III-N se révèle donc très intéressante pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques compacts nomades, et plusieurs études ont démontré leur élaboration ces quinze dernières années [7, 13–17].

5.1.2.2 Autres applications

Outre leur utilisation en tant que pixels, l’augmentation de l’extraction lumineuse (pour une même surface équivalente) des μ -LEDs présente également un intérêt pour l’éclairage solide. De plus, l’association de μ -LEDs émettant à différentes longueurs d’onde peut permettre l’obtention d’une lumière blanche sans recours à des phosphores. Un tel dispositif a notamment été présenté par l’équipe de Katsumi Kishino (de l’université de Sophia, Tokyo) au cours de l’*International Workshop on Nitride Semiconductors 2016* en septembre dernier (travaux non publiés à ce jour).

D’autres applications, telles que la communication par lumière visible [18], la litho-

Technologie	LCD	OLED	III-N μ -LED	DLP	LBS
Mécanisme	Rétro-éclairage par LED	Auto-émissif	Auto-émissif	Rétro-éclairage par LED	Rétro-éclairage par LED
Efficacité lumineuse	Moyenne	Faible	Haute	Haute	Haute
Luminance (cd.m^{-2})	3000 (polychrom.) $\sim 10^4$ (vert)	1500 (polychrom.) $\sim 10^3$ (jaune)	$\sim 10^5$ (polychrom.) $\sim 10^7$ (vert/bleu)	~ 1000 (polychrom.)	~ 1000 (polychrom.)
Rapport de contraste	200 : 1 (intrinsèque)	Très élevé > 10000 : 1	Très élevé > 10000 : 1	Elevé	Elevé
Temps de réponse	ms	μm	ns	ms	ms
Température d'utilisation	0 à 60°C (chauffage nécessaire)	-50 à 70°C	100 à 120°C	A déterminer	A déterminer
Résistance aux chocs	Faible	Moyenne	Haute	Moyenne	Moyenne
Durée de vie	Moyenne	Moyenne	Haute	Moyenne (limitée par MEMS)	Courte (limitée par LD)
Coût	Faible	Faible	Faible	Elevé	Elevé

TABLEAU 5.1 – Comparaison de plusieurs technologies d'élaboration de micro-afficheurs [16].

graphie sans masque [19] ou bien l'utilisation dans le domaine biomédical [20–24] ont également été démontrées.

5.1.3 Réalisation de μ -LEDs

Des exemples de réalisation de μ -LEDs ont d'ores et déjà été présentés dans la littérature. Malgré les atouts de la polarité N du GaN évoqués dans le chapitre 3 (plus grande incorporation d'indium [25, 26], meilleurs confinement et répartition des porteurs [27–29]), très peu de groupes ont démontré la croissance de MQWs sur matériaux orientés $[000\bar{1}]$ [25, 30–32]. Les dispositifs à ce jour présentés sont donc principalement réalisés à partir de GaN de polarité Ga. Pour cela, deux approches peuvent être utilisées : *top down* et *bottom up*.

5.1.3.1 Approche *top down*

a) Principe, avantages et inconvénients L'approche *top down* a été la première mise au point pour la réalisation de micro-dispositifs optoélectroniques [7, 13, 33]. Celle-ci consiste en l'utilisation de techniques de lithographie pour définir la géométrie des μ -LEDs et de gravure afin de définir les micro-domaines à partir d'une structure LED 2D complète. Cette approche permet un contrôle précis de la taille et du motif des structures gravées. Elle assure également une très bonne homogénéité entre les μ -LEDs. Cependant, elle présente également plusieurs inconvénients :

- lors de la croissance de la couche 2D, le matériau peut être contraint en tension (comme c'est le cas sur silicium), entraînant l'apparition de défauts ou de fissures et réduisant donc la qualité cristalline de la couche
- le pas des pixels est limité par la résolution des techniques de lithographie
- la gravure peut être à l'origine de défauts qui piègent les porteurs, réduisent leur mobilité et augmentent la résistance des dispositifs [34] ; ces problèmes sont notamment importants lorsque le rapport $\frac{\text{aire des flancs}}{\text{aire de la surface}}$ augmente.

b) Dispositifs réalisés Cette méthode a notamment permis la réalisation de dispositifs présentant un pas de 10 μm démontrant des brillances de 10^6 et 10^7 cd.m^{-2} respectivement dans le bleu et le vert [17, 35], dont la Figure 5.2 montre un exemple.

Face aux problèmes posés par l'approche *top down*, et grâce au développement du SAG, une nouvelle technique a été développée pour la réalisation de μ -LEDs : l'approche *bottom up*

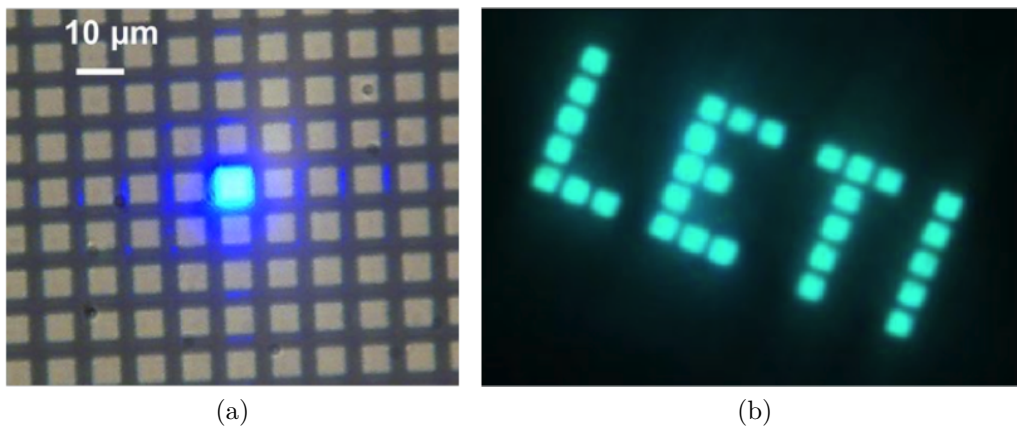


FIGURE 5.2 – (a) μ -LEDs présentant un pas de $10\ \mu\text{m}$ obtenues par approche *top down* au sein d'un (b) micro-afficheur à haute brillance (10^6 et $10^7\ \text{cd.m}^{-2}$ respectivement dans le bleu et le vert) développé au CEA LETI [17, 35].

5.1.3.2 Approche *bottom up*

a) Principe et intérêts de la technique Pour cette approche, les μ -LEDs sont directement réalisées par croissance sélective du matériau sur le substrat. Le matériau épitaxié forme directement les micro-structures, sans coalescence ultérieure des domaines définis. Par comparaison avec l'approche *top down*, celle-ci présente plusieurs avantages :

- le SAG permet la relaxation de la contrainte dans le matériau, ne menant pas à l'apparition de fissures ou de défauts dans le matériau tout en permettant la croissance sur des substrats de larges diamètres sans courbure de ceux-ci
- lors de la croissance au travers d'un masque, le pas des pixels est directement limité par le motif de celui-ci ainsi que par la capacité de contrôle des conditions de croissance ; une réduction de la taille des μ -LEDs devrait donc être permise par cette approche
- l'absence d'étape de gravure évite également la formation éventuelle de défauts sur les flancs du matériau
- cette approche ne nécessitant pas de croissance d'une couche 2D complète, la durée d'épitaxie devrait donc se trouver réduite par l'utilisation de cette technique.

Un très bon contrôle des conditions de croissance se révèle cependant nécessaire pour l'utilisation de cette technique.

b) Dispositifs à base de fils Bien que cette approche présente de nombreux avantages pour la réalisation de micro-afficheurs à hautes performances, aucun rapport ne fait état – à notre connaissance – de la réalisation de μ -LEDs planaires par approche *bottom up* du fait de problèmes d'homogénéité de croissance et/ou de qualité cristalline. L'approche *bottom up* reste cependant intéressante pour la réalisation de dispositifs à base de fils (micro ou nanométriques). Du fait de l'importante réduction de défauts dans le maté-

riau que ceux-ci permettent ainsi que de leur surface d'émission bien plus importante que celle d'un matériau 2D pour une même taille de substrat, de nombreux groupes se sont intéressés à cette morphologie depuis une vingtaine d'année. Alors que les μ -LEDs précédemment évoquées s'intéressaient à un contrôle indépendant de chacune d'entre elles, les dispositifs à base de fils sont généralement constitués de zones présentant une forte densité de ces structures. Pour cela, le recours à une croissance organisée ne se révèle pas obligatoire, bien que permettant une meilleure homogénéité des structures épitaxiées. De premières démonstrations pour des applications d'éclairage solide sont attendues, avant leur utilisation au sein de micro-afficheurs.

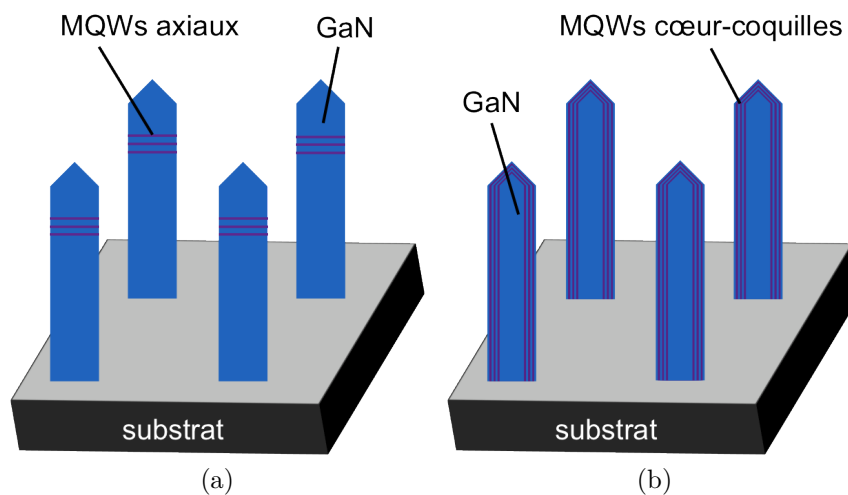


FIGURE 5.3 – Schéma des hétérostructures (a) axiales et (b) cœur-coquilles respectivement obtenues par EJM ou EPVOM pulsée et par EPVOM «classique» grâce à l'approche *bottom up*.

Comme le montre la Figure 5.3, deux types d'hétérostructures peuvent être réalisées en fonction des techniques de croissance utilisées :

- une structure axiale avec l'épitaxie des MQWs uniquement sur le plan $\pm c$ par EJM ou EPVOM pulsée
- une structure cœur-coquille la croissance des puits sur les plans $\pm c$ et m du matériau par EPVOM «classique».

De nombreux groupes se sont notamment intéressés à l'utilisation de nanofils obtenus par nano-SAG. Du fait des avantages évoqués dans la section 1.2.3.1.b) du chapitre 1, cette technique permet la croissance de matériau totalement relaxé et ne présentant pas de défauts. La réalisation de ces structures par approche *top down* est limitée au niveau du pas/diamètre par la résolution de la technique de lithographie utilisée (généralement lithographie e-beam ou nanoimpression) et par la moins bonne qualité cristalline des fils obtenus. Au contraire, les nanofils obtenus par approche *bottom up* présentent une meilleure qualité cristalline et devraient démontrer de meilleures performances.

Dans le cas de MQWs axiaux, un contrôle de la longueur d'onde d'émission a été démontré en faisant varier le diamètre des structures [36]. La croissance dans des ouvertures de tailles différentes sur un même masque peut alors permettre l'émission de plusieurs couleurs sur un même substrat, facilitant et diminuant les coûts de production de dispositifs multicolores (ou blancs). Une réduction de l'effet Stark confiné quantique (QCSE) a également été mise en évidence [37].

Pour des MQWs radiaux, la croissance sur les plans m permet de s'affranchir de ce QCSE. De plus, pour une même taille de substrat, les fils démontrent une plus grande surface active que les LEDs conventionnelles en augmentant le facteur de forme [38].

L'utilisation de nanofils semble donc prometteuse pour la réalisation de μ -LEDs et intéresse les industriels, avec notamment le lancement de deux start-ups concernant leur développement : Glō en Suède et Aledia en France. Cependant, à ce jour, aucun dispositif à base de nanofils n'est encore disponible sur le marché.

Malgré les difficultés rencontrées, l'approche *bottom up* reste intéressante pour l'obtention de μ -LEDs. En effet, cette technique permet la réalisation de dispositifs en bénéficiant des avantages inhérents au SAG : une durée de croissance et une consommation en pré-curseurs réduites, ainsi que la suppression de problèmes de contrainte du fait de l'absence de croissance d'une couche 2D complète [38]. L'utilisation de substrat silicium est alors rendue possible sans recourir à des techniques chronophages de réduction de la densité de dislocations et de gestion de la contrainte. De plus, cette approche devrait permettre d'atteindre des tailles de pixels inférieures à celles obtenues par une approche *top down* qui se trouve limitée par la résolution des techniques de lithographie et gravure.

La Figure 5.4 montre la structure visée pour la réalisation de dispositifs à partir de nos pseudo-substrats. Sur celle-ci, des puits axiaux sont représentés bien que la croissance des MQWs soit réalisée par EPVOM. Pour cela, nous allons chercher à optimiser les conditions de croissance afin de favoriser l'épitaxie de l'InGaN sur le plan $-c$ des pseudo-substrats et de limiter l'incorporation d'indium sur leurs flancs.

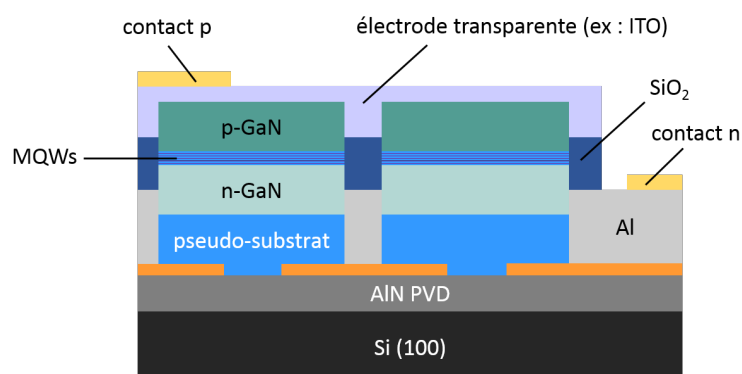


FIGURE 5.4 – Structure μ -LED envisagée à partir des pseudo-substrats réalisés.

Cette structure présente des contacts p et n communs à toutes les μ -LEDs sur le substrat. D'autres architectures nécessitant des technologies plus élaborées (retrait du substrat, hybridation pour une prise de contact individuelle ...) sont également envisagées, mais une solution simple a été préférée dans un premier temps. L'aluminium n'étant pas stable aux températures de croissance du GaN et de l'InGaN, l'utilisation d'un diélectrique (SiO_2 ou SiN) ultérieurement remplacé par de l'Al est envisagée. Au moment de l'écriture de ce manuscrit, des discussions étaient encore en cours sur la technologie envisageable pour l'élaboration d'une telle structure.

Avant d'envisager la réalisation de μ -LEDs complètes, la croissance de MQWs axiaux sur GaN de polarité N doit être démontrée. Ce point a donc fait l'objet de la dernière étude menée au cours de cette thèse.

5.2 Croissance de MQWs sur substrat GaN 2D de polarité N

5.2.1 Premiers essais sur pseudo-substrats

Dans le but d'obtenir une émission dans le domaine du visible, un alliage ternaire InGaN a été choisi pour la croissance des puits quantiques. Des conditions de croissance développées au sein du laboratoire pour un matériau de polarité métal ont été utilisées afin de débiter cette étude. Celles-ci sont présentées dans le Tableau 5.2. Cinq puits InGaN (QWs) séparés par des barrières GaN (QBs) ont donc été épitaxiés sur les pseudo-substrats. Les durées de croissance n'ont pas été modifiées par rapport au matériau de

Conditions de croissance	QWs	QBs
$T_{\text{visée}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	755	850
P (mbar)	400	400
V/III	10700	16150
Flux TMin (sccm)	525	-
Rapport In/Ga	5	-
Gaz	N_2	N_2
Durée (s)	100	240
$\lambda_{\text{visée}}$ (nm)	450	-

TABLEAU 5.2 – Conditions de croissance de MQWs sur GaN Ga-polaire.

polarité Ga. L'épaisseur visée pour les puits et les barrières est donc celle obtenue pour du GaN [0001], à savoir respectivement 3 et 10 nm. Une éventuelle différence de vitesse de croissance pourrait cependant entraîner une modification de ces dimensions.

La Figure 5.5 présente le spectre de PL de l'échantillon excité optiquement par un laser 375 nm (afin d'observer uniquement l'émission des puits et non celle du GaN). Celui-ci montre l'absence d'émission liée aux MQWs, seules une raie liée au laser à 380 nm et la bande jaune aux alentours de 570 nm étant observées. Afin d'expliquer ce résultats, une épaisseur trop fine des puits a tout d'abord été envisagée. En effet, une plus faible vitesse de croissance du matériau de polarité N par rapport à celui de polarité Ga a été mise en évidence dans la littérature [39]. Des modifications de la durée et vitesse de croissance des puits ont donc été effectuées afin de permettre l'épitaxie de puits suffisamment épais. Cependant, ici encore, aucune émission n'a été observée. Une adaptation des conditions de croissance des MQWs à la polarité du matériau s'est donc révélée nécessaire.

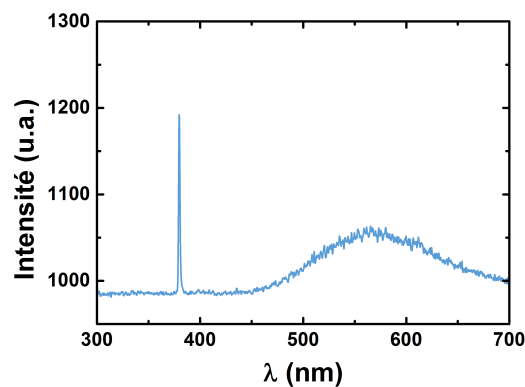


FIGURE 5.5 – Emission PL à 295 K de MQWs non optimisés épitaxiés sur pseudo-substrats de GaN N-polaires.

La morphologie des échantillons après croissance des puits quantiques a également été observée. La Figure 5.6 montre ainsi une absence de sélectivité lors de l'épitaxie des MQWs, avec l'observation d'un dépôt de matériau à la surface du masque. Des défauts sont également visibles à la surface de nos pseudo-substrats. En effet, comme le montrent les flèches rouges sur l'image MEB, une «surcroissance» du matériau est observée au niveau des inversions de polarité (vérifiées par attaque KOH). Celle-ci pourrait être due à la vitesse de croissance supérieure du matériau de polarité Ga, ainsi qu'à la croissance préférentielle de l'InGaN sur l'orientation $+c$ du matériau. Ces observations ont également permis de mettre en évidence la présence d'inversions de polarité au centre des pseudo-substrats, zone se situant au-dessus de l'ouverture du masque. Aucune des différentes attaques chimiques réalisées sur les plots de GaN n'avaient jusque là permis l'observation de tels défauts au-dessus des ouvertures du masque. Une des hypothèses expliquant leur présence serait un mauvais état de surface de la couche d'AlN sur les échantillons utilisés. Au vu de l'absence d'observation précédente de tels défauts ainsi que de la nécessité

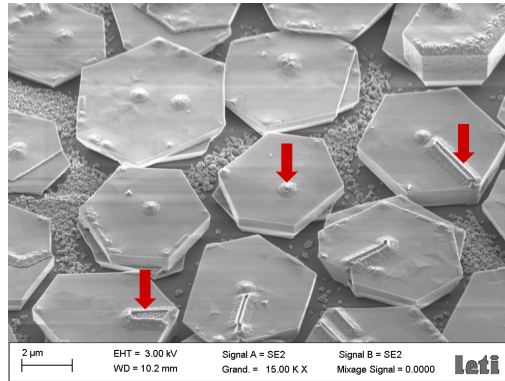


FIGURE 5.6 – Image MEB de pseudo-substrats de GaN après croissance de MQWs InGaN/GaN non optimisés.

d'adapter les conditions de croissance des MQWs à la polarité N, la présence de ces inversions a dans un premier temps été laissée de côté. Ces observations mettent néanmoins en évidence l'effet de la morphologie et des zones de polarité mixte de nos structures sur la croissance des puits. Afin d'adapter les conditions de croissance MQWs à la polarité N tout en évitant ces problèmes, cette étude s'est donc déroulée sur substrat 2D orienté $[000\bar{1}]$. Une fois les conditions de croissance optimisées, celles-ci ont ensuite été utilisées sur nos pseudo-substrats.

5.2.2 Mise au point de conditions de croissance de MQWs sur GaN 2D

5.2.2.1 Substrat

Le substrat choisi pour cette étude est du GaN *free-standing* de polarité N. Une recroissance de GaN est effectuée à sa surface afin d'obtenir un matériau de bonne qualité cristalline avant l'épitaxie des puits. Pour cela, d'anciennes conditions testées au sein du laboratoire ont été utilisées. Celles-ci présentent une faible vitesse de croissance ($0,4 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ visés) afin de favoriser l'épitaxie d'un matériau de bonne qualité cristalline.

5.2.2.2 Conditions de départ de l'étude

Une plus forte incorporation d'indium sur polarité N que sur Ga pour de mêmes conditions de croissance a été mise en évidence dans la littérature [25,26]. Ceci s'explique par l'arrangement atomique de la face $(000\bar{1})$ du GaN : l'In adsorbé est immédiatement recouvert d'une monocouche d'azote formant des liaisons N-H avec l'hydrogène en présence dans le réacteur. La surface du matériau étant alors stabilisée, l'indium désorbe plus difficilement de la face -c. En revanche, il est connu qu'une trop forte concentration en In peut entraîner une détérioration de la qualité cristalline du fait du gap de miscibilité de l'InGaN [40,41]. Afin d'éviter ce problème, et dans le but de se rapprocher des rapports

molaires In/Ga utilisés dans la littérature [25, 32, 42], un flux de TMIIn réduit (105 sccm) a été utilisé par rapport aux conditions de croissance sur polarité Ga (525 sccm). Le Tableau 5.3 récapitule les conditions de croissance utilisées au départ de cette étude, les modifications apportées étant signalées en gras.

Conditions de croissance	GaN 2D	QWs	QBs
T (°C)	1020	755	850
P (mbar)	300	400	400
V/III	5785	10690	16150
Flux TMIIn (sccm)	-	105	-
Rapport In/Ga	-	1	-
Gaz	N ₂	N ₂	N ₂
Durée (s)	9000	100	240

TABLEAU 5.3 – Conditions de croissance utilisées au début de l'étude de la croissance de MQWs sur polarité N. Les valeurs en gras ont été modifiées par rapport aux conditions sur polarité Ga (voir Tableau 5.2).

Au cours de cette étude, l'influence de plusieurs paramètres a été étudiée afin d'obtenir et d'optimiser une émission provenant des MQWs sur polarité N : ratio molaire In/Ga (en modifiant le flux d'indium), température, vitesse de croissance, pression, durée de croissance des puits... Cependant, nous allons voir que d'autres modifications ont dû être apportées afin d'obtenir un matériau présentant une surface homogène.

5.2.2.3 Présence de défauts dans la couche épitaxiée

Suite aux premières croissances, deux types de défauts ont été observés dans les couches épitaxiées. Ceux-ci vont être présentés ci-dessous, ainsi que les méthodes mises en œuvre afin de les éviter.

a) Inclusions Zinc Blende dans les puits quantiques L'observation de la surface après croissance des puits a révélé la présence de défauts triangulaires, comme le montre la Figure 5.7. Ceux-ci, déjà observés dans la littérature lors de croissance d'InN et d'InGaN N-polaires [32, 43, 44], sont probablement des inclusions zinc blende d'InGaN au sein des puits. La relation épitaxiale entre les orientations wurtzite et zinc blende est $(000\bar{1})\parallel(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ dans la direction de croissance et $(1\bar{1}00)\parallel(11\bar{2})$ ou $(1\bar{1}00)\parallel(\bar{1}\bar{1}2)$ dans le plan -c. Bien que la présence de nitrure d'indium cubique ait également été mise en évidence lors de la caractérisation de MQWs de polarité métal [45, 46], ces défauts triangulaires ont à

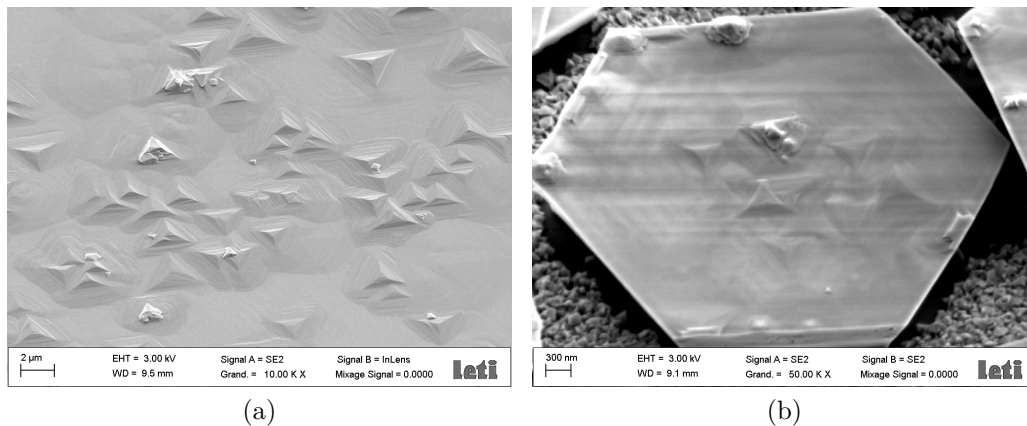


FIGURE 5.7 – Images MEB montrant des inclusions cubiques d’InN dans les MQWs (a) sur une couche 2D de GaN et (b) à la surface de pseudo-substrats.

notre connaissance uniquement été observés à la surface de matériau de polarité N. Cette différence pourrait s’expliquer par la plus forte incorporation d’indium sur la face $(000\bar{1})$ et par sa mobilité réduite [47], le matériau cubique étant alors davantage susceptible de s’agréger pour former des clusters. Ces inclusions, également visibles lors des essais de croissance de MQWs à la surface des pseudo-substrats (Figure 5.7(b)), entraînent une rugosification de la surface.

Les performances des MQWs se sont également révélées fortement impactées par leur présence. En effet, la Figure 5.8(c) met en évidence une plus grande longueur d’onde d’émission des puits à la surface de l’inclusion que sur la couche 2D. Cette observation démontre une incorporation préférentielle de l’indium à la surface du matériau cubique, appauvrissant alors la composition en indium des puits autour de ces défauts.

Des hétérogénéités sont également observées au sein même des inclusions. Comme le montre la Figure 5.8(c), des variations de la longueur d’onde d’émission sont mesurées à

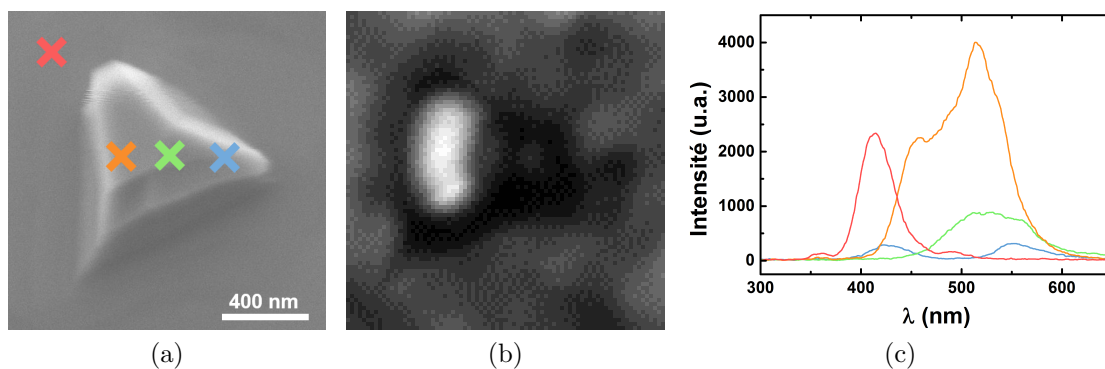


FIGURE 5.8 – (a) Image MEB d’une inclusion et (b) image CL panchromatique correspondante obtenue à 295 K. Les spectres de CL en (c) montrent l’émission observée en différents points de l’inclusion.

la surface des défauts. D'importantes différences d'intensité sont également visibles sur l'image panchromatique (Figure 5.8(b)), probablement du fait de la présence de centres de recombinaisons non radiatives à l'interface des matériaux cubique/hexagonal. Ces observations démontrent donc la difficulté d'obtention d'une émission homogène à la surface du GaN N-polaire en présence de ces inclusions, celles-ci empêchant la croissance de puits quantiques homogènes et réduisant leur qualité cristalline.

Une étude de l'effet des conditions de croissance a mis en évidence un lien entre le flux d'indium et la présence de ces défauts. En effet, comme le montre la Figure 5.9, une nette augmentation de la densité d'inclusions est observée en augmentant le rapport In/Ga. Ceci peut être dû à une plus forte démixtion de l'InN lors de l'augmentation de la concentration en indium dans les puits. On constate cependant que leur apparition ne suit pas linéairement l'évolution du flux de TMIIn, des états de surface sensiblement identiques étant observés pour les rapports 1 et 2. Une limite de solubilité du nitrure d'indium dans l'InGaN semble donc se trouver entre les rapports 0,5 et 1 aux conditions utilisées.

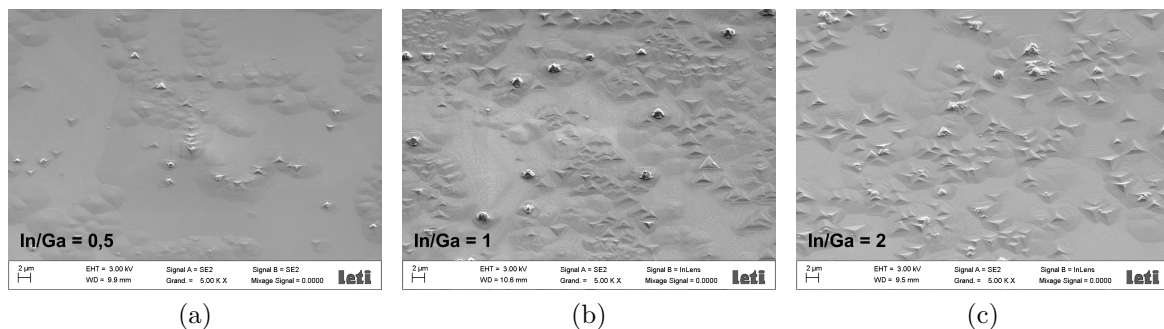


FIGURE 5.9 – Images MEB montrant la présence d'inclusions cubiques dans les puits pour différents rapports In/Ga : (a) 0,5, (b) 1 et (c) 2.

La suppression de ces défauts s'est donc révélée nécessaire pour notre étude. Afin d'éliminer – ou du moins limiter – ces inclusions, nous avons cherché à modifier les conditions de croissance de l'empilement des MQWs. Dans ce but, en se basant sur des exemples présents dans la littérature [32, 48], l'épitaxie des QBs a été réalisée sous hydrogène afin de graver ces structures métastables. La Figure 5.10(a) présente ainsi l'état de surface obtenu. L'absence d'inclusions visibles est constatée, mettant en évidence l'efficacité de cette modification. Cependant, la présence d'autres défauts et d'hétérogénéité d'émission subsistent, comme nous allons le voir dans la section suivante.

b) *Hillocks* lors de la reprise de croissance La modification des conditions de croissance des QBs a permis d'observer une émission des puits quantiques (non montrée ici). Cependant, d'autres défauts encore présents à la surface du matériau sont venus per-

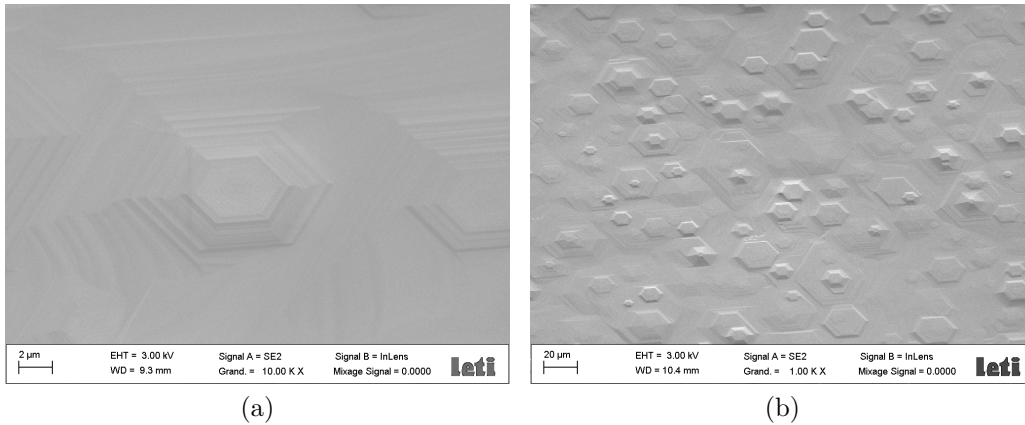


FIGURE 5.10 – (a) Image MEB de la surface d’un échantillon après croissance des QBs sous hydrogène. On constate l’absence d’inclusions visibles à la surface des MQWs, mais la présence de structures hexagonales également visible (b) à la surface de GaN 2D (sans croissance de puits quantiques).

turber leur croissance. Comme le montrent les Figures 5.10(a) et 5.10(b), de nombreux *hillocks* – précédemment décrits dans la section 3.1.3.1 du chapitre 3 – sont visibles à la surface du matériau. Des essais de croissance de GaN 2D seul (sans MQWs) ont montré leur formation au cours de l’étape de reprise d’épitaxie. Celle-ci s’explique par la présence de matériau amorphe à la surface des substrats lors de leur polissage entraînant la croissance de matériau de polarité Ga, comme explicité dans la référence [49]. Des différences de densité de ces *hillocks* ont en effet été observées lors de reprises de croissance sur des substrats différents, certainement du fait de différence d’état de surface après polissage du substrat.

La présence de ces défauts entraîne une modification de l’homogénéité de croissance des MQWs à la surface du GaN. En effet, comme le montre la Figure 5.11, une plus grande longueur d’onde d’émission des MQWs est observée sur les flancs de ces structures par rapport au plan -c. Ces facettes inclinées présentent donc une incorporation préférentielle d’indium aux conditions utilisées.

Nous avons précédemment vu que ces *hillocks* ne sont pas observés sur nos pseudo-substrats. La mosaïcité de la couche d’AlN PVD avait été avancée comme explication de cette observation, celle-ci entraînant probablement la croissance d’un GaN légèrement désorienté permettant l’obtention d’une surface lisse (comme réalisé sur des substrats désorientés [50–52]). Afin de développer la croissance des puits sur polarité N, le même état de surface a donc été recherché sur la reprise d’épitaxie sur *free-standing*. Dans ce but, et afin d’améliorer l’homogénéité des puits, nous avons essayé de supprimer les *hillocks* à la surface du matériau.

Ne disposant pas de substrats désorientés, une modification des conditions de croissance

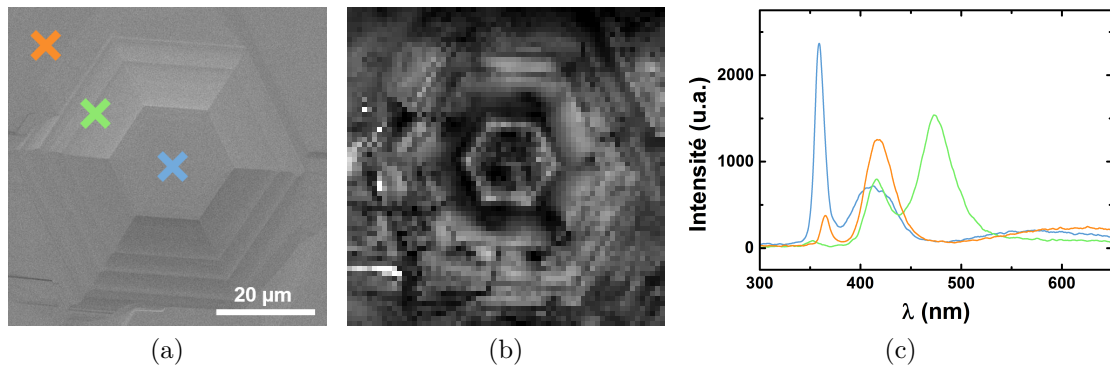


FIGURE 5.11 – (a) Image MEB d’un *hillock* et (b) image CL panchromatique correspondante obtenue à 295 K. Les spectres de CL en (c) montrent l’émission observée en différents points du défaut morphologique.

a alors été effectuée : la reprise de croissance a été testée sous hydrogène au lieu d’azote. Les résultats obtenus pour les deux gaz, présentés dans la Figure 5.12, montrent une forte diminution de la densité d’*hillocks* en surface du matériau. Celle-ci peut être due à une limitation de la croissance des *hillocks* du fait de la passivation de leurs flancs grâce à l’hydrogène, associée à l’effet surfactant du gaz qui tend à lisser la surface du GaN.

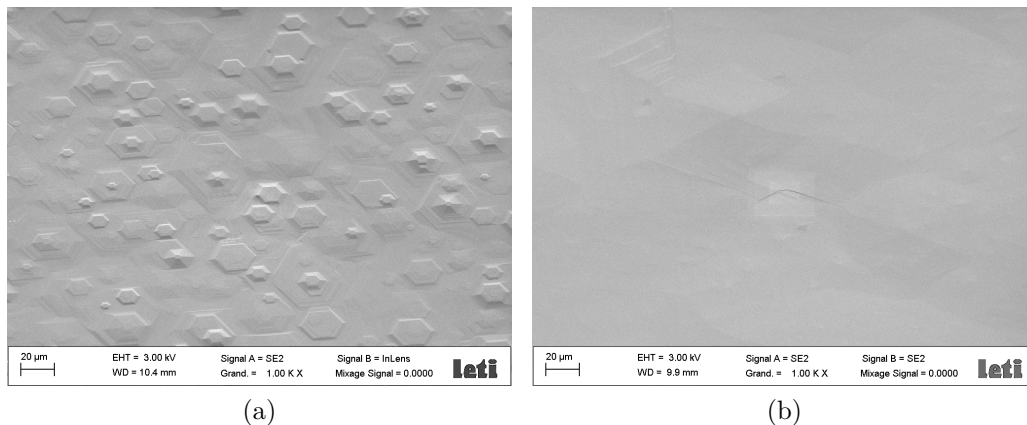


FIGURE 5.12 – Images MEB montrant l’état de surface du GaN épitaxié sous (a) N₂ et (b) H₂. Sous hydrogène, la présence d’*hillocks* est fortement réduite.

Nous venons donc de voir que l’utilisation de l’hydrogène lors de la reprise de croissance et de l’épitaxie des barrières a permis d’obtenir un matériau présentant peu de défauts, proche de l’aspect de surface de nos pseudo-substrats. Des essais d’optimisation de la croissance des MQWs ont donc pu être effectués.

5.2.2.4 Croissance « optimisée » de MQWs sur substrat 2D

a) **Essais d’optimisation des conditions de croissance** Les mesures de cathodoluminescence précédemment effectuées sur substrat 2D (Figures 5.8(c) et 5.11(c)) ont

montré une émission des puits aux alentours de 410 nm. Une fois les défauts éliminés, des essais d'adaptation des conditions de croissance ont été menés afin de permettre une émission homogène à plus grande longueur d'onde.

Dans ce but, des essais de modification de la température de croissance des puits ont tout d'abord été réalisés. En effet, alors qu'une augmentation de ce paramètre permet une amélioration de la qualité cristalline de l'InGaN, sa diminution entraîne une incorporation plus importante d'indium dans le GaN, décalant l'émission vers les plus grandes longueurs d'ondes. Un compromis entre ces deux comportements a donc été recherché. Malgré les différentes températures testées, une amélioration de l'émission et de son homogénéité ont uniquement été observées à 705°C (étude de la luminescence présentée dans la section 5.2.2.4b)). On constate que cette température est largement inférieure à celles généralement utilisées pour la croissance de puits (aux alentours de 750°C). Alors que les essais réalisés à des températures inférieures à 700°C montrent la formation d'inclusions cubiques, ceux effectués à 705°C permettent de conserver une bonne morphologie de surface, avec un plan -c lisse et sans défauts (Figure 5.13). Cette température semble donc représenter la limite (dans les conditions de croissance utilisées) entre une incorporation d'indium plus importante et un bon arrangement de l'InGaN à la surface du GaN. Les essais menés à d'autres températures ayant donné de moins bons résultats (émission hétérogène et à plus basse longueur d'onde), cette température a donc été choisie pour la croissance de nos puits.

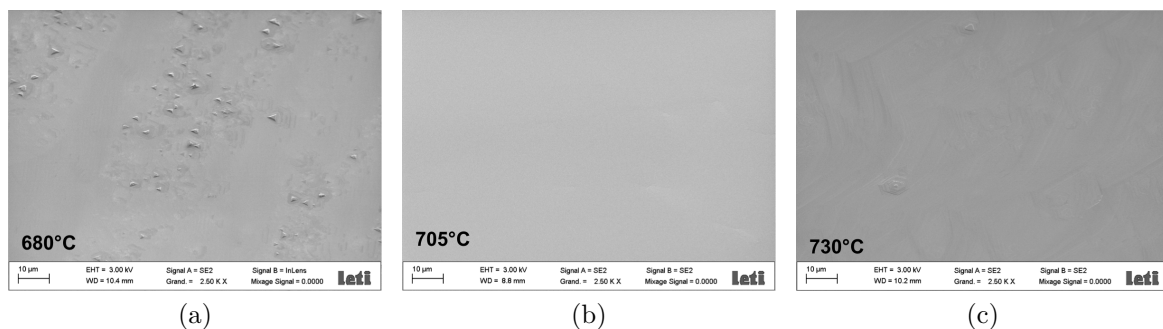


FIGURE 5.13 – Images MEB montrant l'état de surface des échantillons après croissance des puits quantiques à différentes températures. La présence d'inclusions est observée en-dessous de 700°C, signe d'un mauvais arrangement surfacique de l'InGaN à ces températures.

Des essais d'optimisation (modification de la pression, vitesse ou encore durée de croissance des MQWs...) ont été menés à cette température afin de décaler encore davantage l'émission vers les grandes longueurs d'onde. Cependant, cette étude ayant été menée au cours des derniers mois de cette thèse, une optimisation poussée des conditions de croissance des puits n'a pas pu être réalisée par manque de temps. Parmi les essais effec-

tués, aucune modification n'a permis d'améliorer davantage l'émission. Les conditions de croissance finalement utilisées sur substrat 2D (et par la suite sur nos pseudo-substrats) sont donc présentées en gras dans le Tableau 5.4. Les caractéristiques de ces puits sont détaillées ci-après.

Conditions de croissance	QWs	QBs
T (°C)	705	820
P (mbar)	400	400
V/III	10690	16150
Flux TMIn (sccm)	105	-
Rapport In/Ga	1	-
Gaz	N ₂	H ₂
Durée (s)	100	480

TABLEAU 5.4 – Conditions de croissance MQWs mises au point sur substrat 2D N-polaire (modifications apportées signalées en gras).

Bien qu'incomplète, l'étude menée a permis de mettre en évidence la complexité de l'épitaxie de puits quantiques InGaN de polarité N. L'observation de comportements différents de ceux obtenus sur polarité Ga et la rencontre de nombreuses difficultés ont ainsi révélé la nécessité d'améliorer et d'approfondir les phénomènes survenant lors de ces croissances. Ces actions seront à mener dans le futur dans le cas d'une éventuelle poursuite de ces travaux.

b) Luminescence des puits Afin d'observer l'émission des MQWs, des mesures de PL ont été réalisées avec un laser 375 nm. Le spectre de luminescence obtenu (présenté dans la Figure 5.14) démontre une émission à 425 nm. Cette longueur d'onde, bien que relativement peu élevée pour des puits quantiques InGaN, est la plus grande qui ait pu être atteinte au cours de notre étude et également la plus intense. La complexité de la croissance de MQWs de polarité N est ainsi clairement mise en évidence.

Une émission aux alentours de 390 nm est également observée sur ce spectre. Celle-ci ayant uniquement été observée lors de caractérisations effectuées avec le laser à 375 nm, il pourrait alors s'agir d'une excitation différente liée à cette longueur d'onde. Celle-ci est due à la couche de GaN, cette émission ayant également été observée sur des échantillons ne présentant pas de MQWs (où seule la reprise de croissance avait été effectuée). De ce fait, il n'en a pas été tenu compte pour la suite de nos observations.

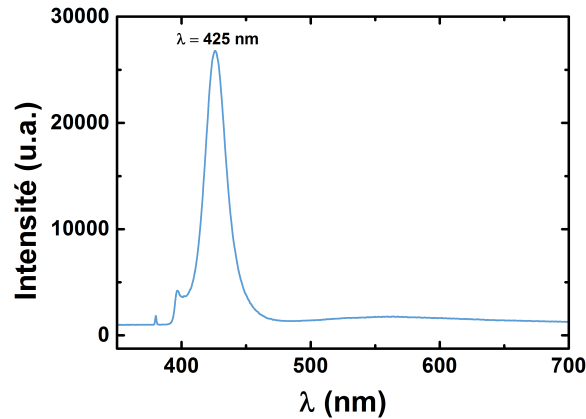
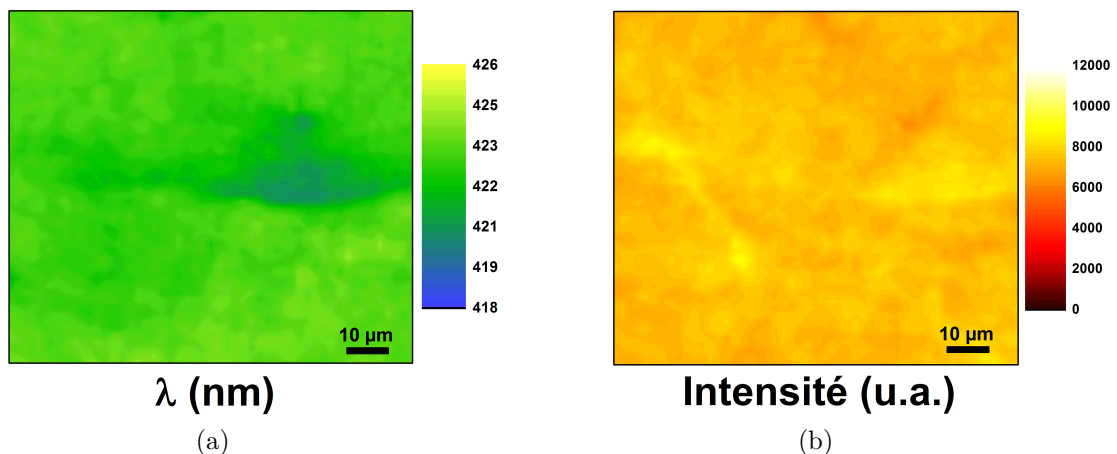


FIGURE 5.14 – (a) Emission PL des MQWs optimisés sur GaN 2D.

Afin de vérifier l'uniformité des puits sur l'ensemble de l'échantillon – nécessaire pour la réalisation de μ -LEDs –, des caractérisations ont également été menées par μ -PL avec un laser 325 nm (résolution spatiale de l'équipement : 1 μ m). Celles-ci ont montré une émission à 422 nm, très proche de celle précédemment obtenue. Les images 5.15(a) et 5.15(b) présentent ainsi respectivement l'homogénéité en longueur d'onde et en intensité observées sur une surface de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Une très faible variation de ces deux paramètres a été observée sur l'ensemble de la zone étudiée, et ce en différents points de l'échantillon. Les mêmes résultats ont été obtenus en CL (non montrés ici). Les conditions précédemment définies ont donc permis la croissance de MQWs visiblement homogènes.

FIGURE 5.15 – Cartographies (a) en longueur d'onde et (b) en intensité d'émission obtenues à 295 K par μ -PL montrant l'homogénéité de luminescence des puits sur une zone de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$.

Des mesures de PL en puissance ont également été effectuées afin d'observer le comportement des MQWs lors de l'écrantage du champ électrique. Cependant, comme le montre la Figure 5.16, aucune variation de la longueur d'onde n'est observée en augmentant l'excitation. Ce comportement pourrait s'expliquer par la présence d'une faible concentration

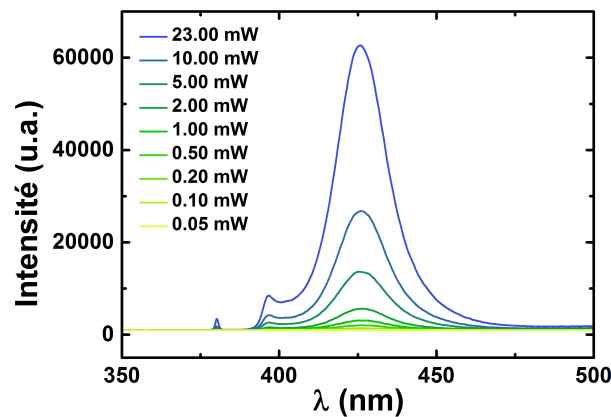


FIGURE 5.16 – Dépendance en puissance de l'émission des MQWs InGaN/GaN excités à température ambiante par le laser 375 nm.

d'indium (cohérent avec la longueur d'onde de 425 nm observée) et/ou des puits fins entraînant la présence d'un effet Stark faible (l'épaisseur de 3 nm visée étant celle généralement obtenue sur du GaN [0001]). Afin de vérifier la taille des puits, des observations TEM ont été réalisées et seront présentées dans la section 5.2.2.4.d).

c) Efficacité quantique interne (IQE) des MQWs Suite à la démonstration d'une émission homogène, l'efficacité quantique interne (IQE, de l'anglais *internal quantum efficiency*) des puits a été mesurée par PL avec le laser à 375 nm. Celle-ci correspond au rapport du nombre de photons générés sur celui de photons incidents et absorbés. L'hypothèse faite est que seules des recombinaisons radiatives surviennent à basse température. La comparaison de l'IQE entre basse température et température ambiante permet donc d'évaluer la qualité cristalline des MQWs.

La Figure 5.17(a) présente les spectres de luminescence des puits en fonction de la température pour une puissance d'excitation constante. Un décalage de 29 meV (ici 4 nm) vers les plus grandes longueurs d'ondes est observé entre 19 et 290 K. Celui-ci est largement inférieur aux valeurs mesurées sur GaN dans les chapitres 3 et 4. De plus, la Figure 5.17(b) montre que l'évolution de l'énergie d'émission en fonction de la température ne suit pas la loi de Varshni, extrapolée sur ce graphique à partir des valeurs à température ambiante (et en utilisant les paramètres α et β du GaN, du fait de la faible concentration supposée en indium). Au contraire, ces valeurs suivent une courbe en S, caractéristique de la localisation des porteurs dans l'InGaN du fait d'hétérogénéités de composition des puits et/ou d'une rugosité de leurs interfaces [53, 54]. Le comportement de l'énergie en fonction de la température permet d'observer les différentes étapes de la localisation des porteurs :

- A très basse température (ici inférieure à 20 K), les porteurs sont piégés dans les centres de localisation. Du fait de la trop faible activation thermique, ceux-ci ne

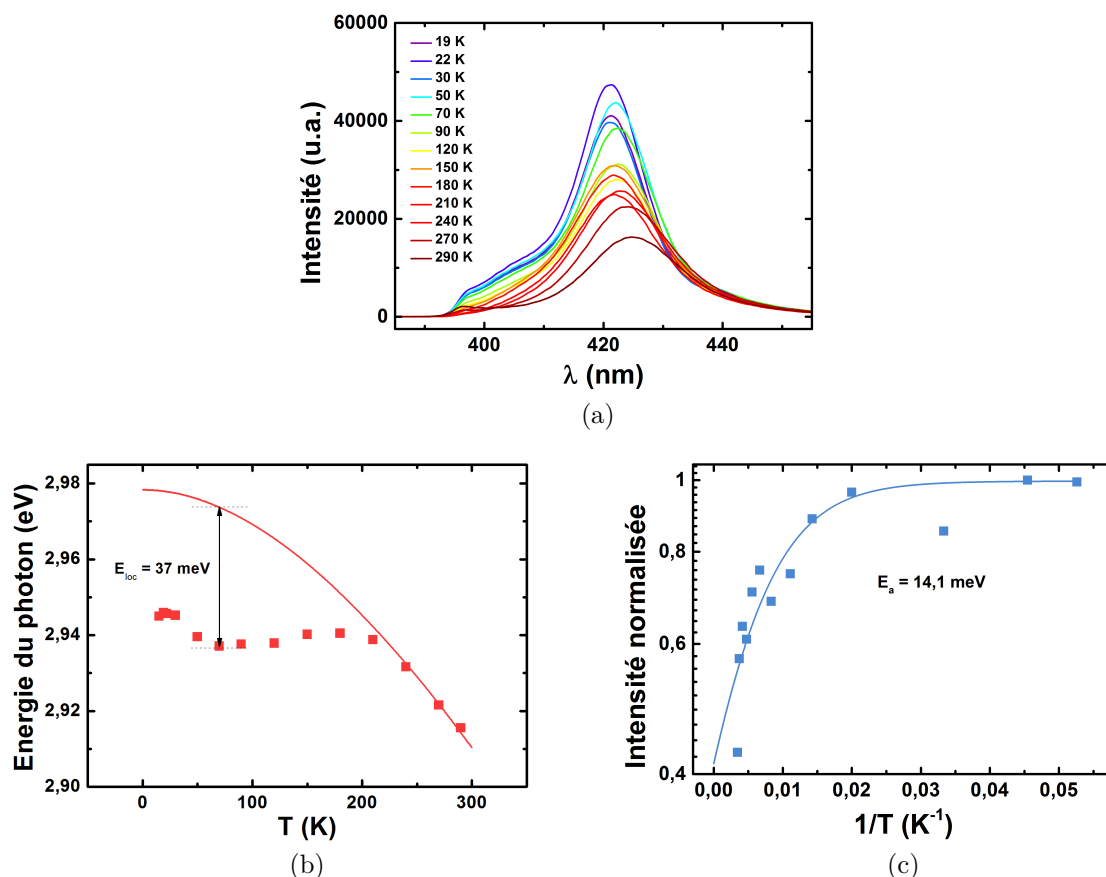


FIGURE 5.17 – Dépendance en température (a) des spectres de PL des MQWs entre 19 et 290 K. Ces mesures permettent d’observer (b) la variation d’énergie d’émission et son écart par rapport à la loi de Varshni (modélisée par la courbe en trait plein), ainsi que (c) l’intensité de luminescence normalisée des puits en fonction de la température. Sur cette dernière figure, la courbe représente la corrélation linéaire obtenue en utilisant l’expression donnée dans le texte.

peuvent pas en sortir.

- Une légère augmentation de la température (entre 20 et 70 K) fournit aux porteurs une excitation thermique suffisante pour se libérer de ces centres. Ils peuvent alors se «relocaliser» à des niveaux de plus basse énergie, expliquant le décalage de l’émission vers les plus grandes longueurs d’onde.
- En augmentant davantage la température (entre 70 et 180 K ici), l’excitation est suffisante pour permettre aux porteurs d’atteindre des niveaux de plus haute énergie. L’émission se décale alors vers les plus faibles longueurs d’onde.
- A température suffisamment élevée (au-delà de 180 K), l’excitation thermique est suffisante pour permettre la délocalisation de tous les porteurs. L’émission suit alors le comportement de la bande interdite du matériau (modélisé par la loi de Varshni).

L’énergie de localisation moyenne peut être déterminée en mesurant l’écart énergétique maximal entre le modèle de Varshni et nos mesures. Dans notre cas, une énergie 37 meV

a été relevée.

La Figure 5.17(c) présente l'évolution de l'intensité normalisée de luminescence des puits en fonction de la température. Sur celle-ci, une intensité quasi-constante est observée entre 0 et 50 K (excepté pour la mesure à 30 K pour laquelle une erreur de mesure a pu être commise). Celle-ci montre l'absence de recombinaisons non radiatives à basse température. Le comportement de cette courbe, met en évidence la présence d'un seul type de centre de recombinaisons non radiatives thermiquement activés [55]. Le comportement de ces centres peut alors être modélisé par l'équation

$$I_{normalisée} = \frac{1}{1 + A * \exp(-E_a/(k * T))}$$

où A est une constante et k la constante de Boltzmann. Celle-ci permet de déterminer une énergie d'activation E_a des centres de l'ordre de 14,1 meV. Malgré cette valeur relativement faible, l'intensité d'émission diminue seulement d'un facteur 2 entre 19 et 290K, probablement du fait de la localisation des porteurs les empêchant d'atteindre ces centres de recombinaison non radiative.

La Figure 5.18 présente les valeurs d'IQE calculées à partir de ces mesures. En partant de l'approximation qu'une efficacité de 100% est observée à basse température, une efficacité des puits d'environ 30% est alors mesurée à température ambiante. Cette valeur, relativement faible au regard de la longueur d'onde d'émission considérée, pourrait s'expliquer par la croissance de puits de faible épaisseur, entraînant un «échappement» des porteurs lors de l'augmentation de la température. Cette valeur d'IQE reste néanmoins intéressante au vu du nombre limité d'essais menés sur l'optimisation de la croissance des MQWs N-polaires.

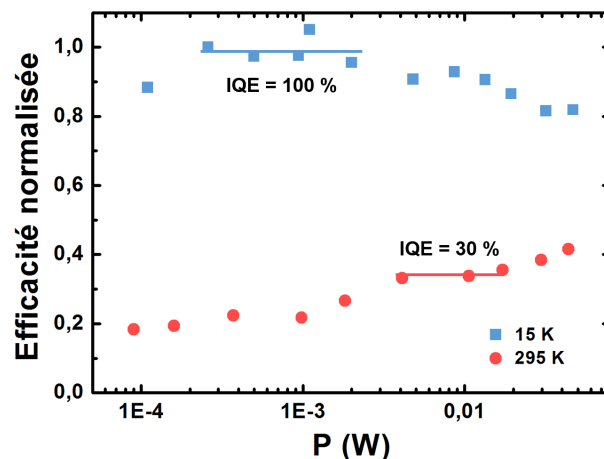


FIGURE 5.18 – IQE des puits InGaN/GaN N-polaires en fonction de la puissance d'excitation à 15 et 295 K.

d) Mesure de l'épaisseur des puits Afin de mesurer l'épaisseur des puits, une lame TEM a été préparée en section transversale par FIB. La Figure 5.19 montre les images obtenues en microscopie en champ sombre. Malgré l'uniformité d'émission précédemment observée en μ -PL, de fortes variations de composition et d'épaisseur des puits sont constatées. Une vitesse de croissance plus faible sur GaN de polarité N est également vérifiée, avec une épaisseur mesurée inférieure à 2 nm alors que 3 nm étaient attendus.

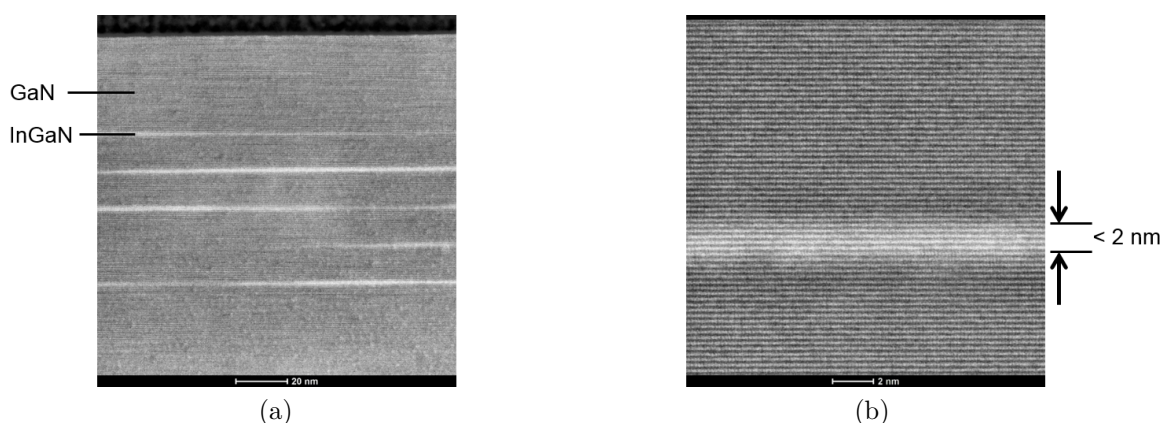


FIGURE 5.19 – Images TEM en champ sombre des MQWs InGaN/GaN sur substrat 2D montrant l'hétérogénéité d'épaisseur et de composition des puits. Les mesures d'épaisseurs effectuées montrent une vitesse de croissance plus faible que celle attendue.

Malgré l'uniformité de luminescence observée en μ -PL, on constate que des améliorations sont encore nécessaires afin d'optimiser la croissance des MQWs sur du GaN de polarité N. La présence d'une trop grande quantité d'hydrogène durant la croissance des QBs, notamment, est mise en cause pour expliquer ces observations : ce gaz pourrait entraîner une gravure de l'InGaN et limiter l'homogénéité des puits, ou bien entraîner une trop forte passivation de la surface $(000\bar{1})$ empêchant la croissance de puits homogènes. Ces résultats nous étant parvenus en fin de thèse, ces conditions avaient déjà été transférées sur nos pseudo-substrats. Bien que leur optimisation (allongement des durées de croissance afin d'épaissir les puits, par exemple) n'ait pas pu être menée sur substrat 2D, des essais ont tout de même été réalisés sur nos pseudo-substrats.

5.3 Croissance de MQWs sur pseudo-substrats de polarité N

Une fois ces conditions de croissance de MQWs ayant été définies sur substrat 2D, celles-ci ont été transférées sur nos structures pour des essais de croissance de μ -LEDs. Une simple adaptation de la température a été nécessaire afin de compenser le décalage

dû à la nature différente du substrat. Cette modification est la seule différence apportée aux conditions de croissances développées sur *free-standing*.

5.3.1 Morphologie

La Figure 5.20 présente la morphologie obtenue après croissance des puits sur les pseudo-substrats. Contrairement aux premiers essais présentés dans la section 5.2.1, une bonne sélectivité est ici observée, avec l'absence de dépôt à la surface du masque. Cette image montre également que le matériau présente la même morphologie et le même aspect surfacique que les pseudo-substrats sans MQWs. Cependant, ici encore, une «surcroissance» est observée au niveau des inversions de polarité. Nous voyons donc que l'élimination de ces défauts se révèle primordiale pour la réalisation de μ -LEDs. L'observation de ces structures met également en évidence la présence d'inversions de polarité au-dessus de l'ouverture du masque. Leur formation a été examinée lors de caractérisations TEM présentées dans la section 5.3.3.

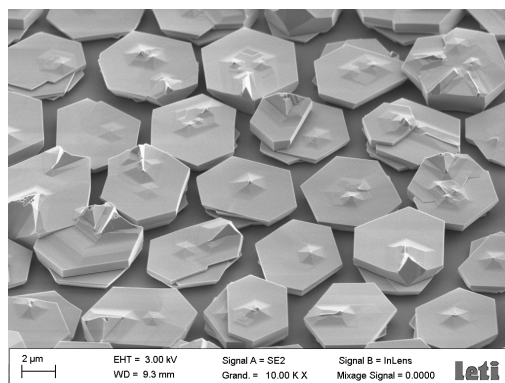


FIGURE 5.20 – Images MEB montrant la morphologie des croissances après épitaxie des MQWs optimisés à la surface des pseudo-substrats.

5.3.2 Luminescence

Afin d'observer l'émission des MQWs à la surface des pseudo-substrats, des mesures de CL ont été menées sur plusieurs plots. La Figure 5.21 montre un exemple de résultat obtenu sur un pseudo-substrat présentant une zone de polarité Ga en son centre. L'image panchromatique présentée dans la Figure 5.21(b) met en évidence l'absence d'émission à la surface du matériau N-polaire. En effet, les seules zones montrant une luminescence sont celles au-dessus de l'inversion de polarité ainsi que les flancs correspondant aux plans m du GaN. Ces différences d'émission sont nettement visibles sur la Figure 5.21(c) montrant les spectres d'émission obtenus en différents points du pseudo-substrat. Une incorporation préférentielle de l'indium sur ces plans, au détriment de la face -c, est donc supposée.

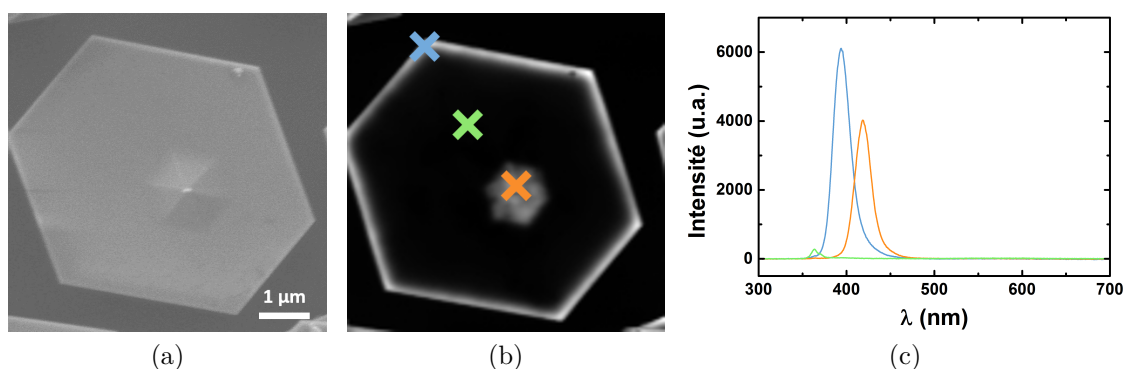


FIGURE 5.21 – (a) Image MEB d'un pseudo-substrat présentant des MQWs et (b) image CL panchromatique correspondante obtenue à 295 K. Les spectres de CL en (c) montrent l'émission observée en différents points du pseudo-substrat.

5.3.3 Caractérisation structurale

Des caractérisations STEM et TEM ont été effectuées afin d'observer les différences d'incorporation d'indium à la surface du matériau. L'image STEM présentée dans la Figure 5.22(a) montre le plot visible sur la lame. Celui-ci présente une inversion de polarité centrale, comme celles précédemment observées lors de la croissance de MQWs. Cependant, malgré la qualité de préparation de la lame, l'origine de ce défaut n'a pu être déterminée aux cours de nos observations. En effet, la présence de cavités au niveau de l'interface GaN/AlN rend difficile l'étude de la relation épitaxiale entre les deux matériaux, celles-ci ayant certainement été élargies lors de la préparation par FIB. Il est également important de noter que de telles cavités ayant précédemment été observées sans inversion de la polarité, la croissance de matériau de polarité Ga est donc difficilement imputable à ces défauts d'interface.

Afin d'observer la croissance des puits sur nos pseudo-substrats, notre attention s'est portée sur deux zones différentes, marquées sur la Figure 5.22(a). La première, correspondant au cadre bleu et présentée dans la Figure 5.22(b), s'intéresse à un plan m du plot. Sur celui-ci, cinq MQWs réguliers sont clairement visibles, mettant en évidence la croissance de puits homogènes sur d'autres facettes que le plan $-c$ du matériau. Au contraire, aucun puits n'a été observé sur le plan $-c$ sur cette image.

La Figure 5.22(c) montre l'image TEM correspondant au cadre rouge. Sur celle-ci, l'*hillock* observé au-dessus de l'inversion de polarité est étudié. La présence de MQWs sur les flancs inclinés du matériau est bien constatée. Une diminution de leur épaisseur est observée à mesure que l'on s'éloigne de la zone d'inversion de polarité, jusqu'à ne plus distinguer de puits à la surface du matériau de polarité N. Des essais d'allongement de la durée de croissance des MQWs n'ont pas permis d'observer leur croissance sur le plan $(000\bar{1})$ du matériau.

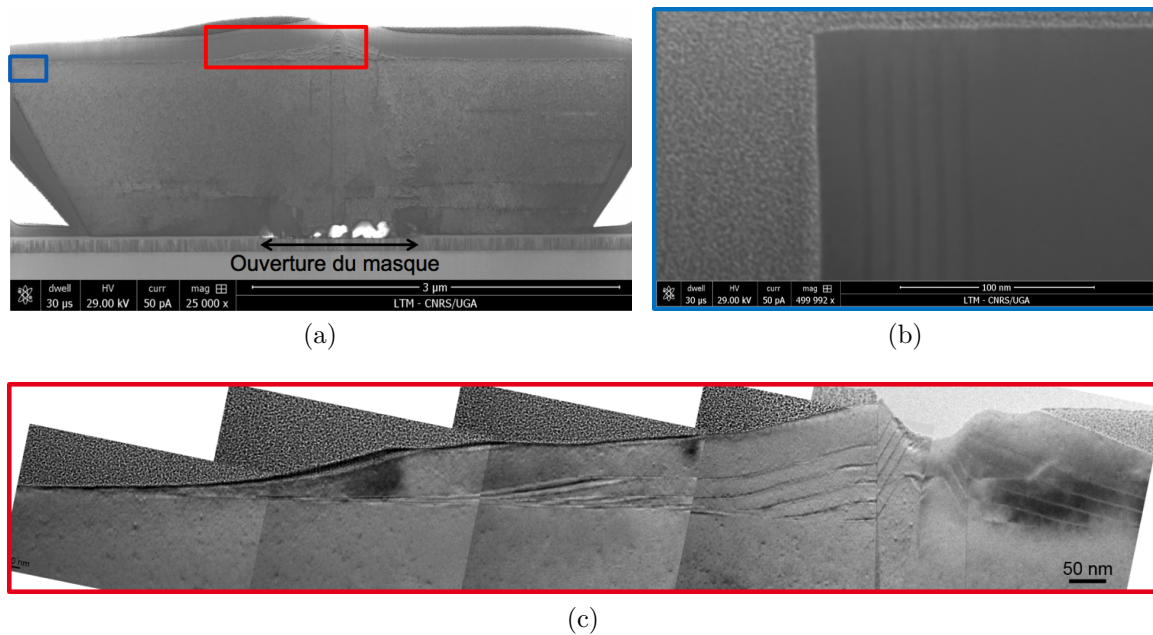


FIGURE 5.22 – Images (a) et (b) STEM et (c) TEM d’un pseudo-substrat après croissance de MQWs. Les image (b) et (c) correspondent respectivement aux zone bleu et rouges présentes sur l’image STEM en (a).

Ces observations mettent en évidence une vitesse de croissance quasiment nulle de l’InGaN sur le plan $-c$. Celle-ci pourrait être due à sa trop forte passivation réduisant de manière très importante la vitesse de croissance sur celui-ci. Les MQWs croissent donc préférentiellement sur les autres facettes disponibles à la surface du matériau. L’absence d’autres plans que le $(000\bar{1})$ lors de la croissance sur substrat 2D pourrait ainsi expliquer que nous ayons tout de même réussi à épitaxier des MQWs InGaN/GaN de polarité N sur GaN free-standing.

Conclusion

Nous venons de voir que la réalisation de μ -LEDs par approche *bottom up* à partir de nos pseudo-substrats se révèle complexe. En effet, plusieurs problèmes se posent lors de la croissance de MQWs N-polaires.

En premier lieu, une croissance des MQWs totalement différente de celle observée sur polarité métallique est constatée. L’étude a en effet démontré la nécessité de revoir en profondeur les conditions de croissance permettant l’épitaxie de puits de bonne qualité cristalline. Une homogénéité de la morphologie de surface du matériau est également nécessaire afin d’éviter les différences d’incorporation d’indium.

A ceci s’ajoutent les problèmes liés à une passivation présumée trop importante à la surface du plan $-c$ du GaN. Afin de vérifier cette affirmation, deux types d’essais ont été

envisagés mais n'ont pas pu être menés par manque de temps :

- la réalisation de la fin de la croissance des pseudo-substrats/couche 2D sous azote afin de limiter la passivation du plan -c
- la croissance des premiers puits à plus basse température et/ou avec un plus fort flux d'indium afin de forcer le dépôt sur le matériau pour initier leur croissance.

Dans le but de réaliser la croissance de puits quantiques axiaux à la surface de nos pseudo-substrats, l'épitaxie des MQWs sur les plans m doit également être fortement limitée afin d'éviter une émission parasite.

Enfin, les essais menés ont permis d'insister sur la nécessité de comprendre et de supprimer la présence d'inversions de polarité dans nos structures.

Nous voyons donc qu'au-delà de problèmes de qualité cristalline de notre matériau, la réalisation de μ -LEDs par approche *bottom up* sur matériau N-polaire nécessite une étude à part entière. Cependant, d'autres applications présentées dans la section 3.1.2 peuvent être visées pour l'utilisation de nos pseudo-substrats.

Références du chapitre 5

- [1] I. Schnitzer, E. Yablonovitch, C. Caneau, T. J. Gmitter, and A. Scherer, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2174 (1993).
- [2] T. Fujii, Y. Gao, R. Sharma, E. L. Hu, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 855 (2004).
- [3] M. R. Krames, M. Ochiai-Holcomb, G. E. Hoffer, C. Carter-Coman, E. I. Chen, I.-H. Tan, P. Grillot, N. F. Gardner, H. C. Chui, J.-W. Huang, S. a. Stockman, F. a. Kish, M. G. Craford, T. S. Tan, C. P. Kocot, M. Hueschen, J. Posselt, B. Loh, G. Sasser, and D. Collins, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2365 (1999).
- [4] T. N. Oder, K. H. Kim, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 466 (2004).
- [5] A. David, T. Fujii, B. Moran, S. Nakamura, S. P. Denbaars, C. Weisbuch, and H. Benisty, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 2004 (2006).
- [6] M. Khizar, Z. Y. Fan, K. H. Kim, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 1 (2005).
- [7] S. X. Jin, J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3236 (2000).
- [8] H. X. Zhang, D. Massoubre, J. McKendry, Z. Gong, B. Guilhabert, C. Griffin, E. Gu, P. E. Jessop, J. M. Girkin, and M. Dawson, *Opt. Express* **16**, 9918 (2008).
- [9] G. Haas, L. Espuno, E. Marcellin-Dibon, and C. Prat, A 5.4 MDOT OLED microdisplay for digital night vision and image fusion, 2012.
- [10] www.microsoft.com.
- [11] www.mini.fr.
- [12] www.microvision.com.
- [13] H. X. Jiang, S. X. Jin, J. Li, J. Shakya, and J. Y. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1303 (2001).
- [14] H. Choi, C. Jeon, and M. Dawson, *IEEE Electron Device Lett.* **25**, 277 (2004).
- [15] J. J. D. McKendry, B. R. Rae, Z. Gong, K. R. Muir, B. Guilhabert, D. Massoubre, E. Gu, D. Renshaw, M. D. Dawson, and R. K. Henderson, *IEEE Photonics Technol. Lett.* **21**, 811 (2009).
- [16] J. Day, J. Li, D. Y. C. Lie, C. Bradford, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 1 (2011).
- [17] F. Templier, H. Bono, J.-M. Bethoux, F. Marion, I.-C. Robin, and M. di Forte-Poisson, High-Brightness GaN LED Arrays Hybridized on Silicon Interconnect at a Pixel Pitch of 10 μm , in *Proc. 21st Int'l Disp. Work.*, p. 1279, 2014.
- [18] J. J. D. McKendry, D. Massoubre, S. Zhang, B. R. Rae, R. P. Green, E. Gu, R. K. Henderson, A. E. Kelly, and M. Dawson, *J. Light. Technol.* **30**, 61 (2012).

-
- [19] B. Guilhabert, D. Massoubre, E. Richardson, J. J. D. McKendry, G. Valentine, R. K. Henderson, I. M. Watson, E. Gu, and M. D. Dawson, *IEEE Photonics Technol. Lett.* **24**, 2221 (2012).
- [20] T. H. Young and C. R. Chen, *Biomaterials* **27**, 3361 (2006).
- [21] V. Poher, N. Grossman, G. T. Kennedy, K. Nikolic, H. X. Zhang, Z. Gong, E. M. Drakakis, E. Gu, M. D. Dawson, P. French, P. Degenaar, and M. A. A. Neil, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **41**, 94014 (2008).
- [22] P. Degenaar, N. Grossman, M. A. Memon, J. Burrone, M. D. Dawson, E. M. Drakakis, M. Neil, and K. Nikolic, *J. Neural Eng.* **6**, 035007 (2009).
- [23] N. Grossman, V. Poher, M. S. Grubb, G. T. Kennedy, K. Nikolic, B. McGovern, R. Berlinguer Palmi, Z. Gong, E. M. Drakakis, M. a. a. Neil, M. D. Dawson, J. Burrone, and P. Degenaar, *J. Neural Eng.* **7**, 16004 (2010).
- [24] A. Zarowna-Dabrowska, S. L. Neale, D. Massoubre, J. J. D. McKendry, B. R. Rae, R. K. Henderson, M. J. Rose, H. Yin, J. M. Cooper, E. Gu, and M. D. Dawson, *Opt. Express* **19**, 2720 (2011).
- [25] S. Keller, N. A. Fichtenbaum, M. Furukawa, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 191908 (2007).
- [26] D. N. Nath, E. E. Gur, S. A. Ringel, and S. Rajan, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 071903 (2010).
- [27] S. H. Yen, Y. K. Kuo, M. L. Tsai, and T. C. Hsu, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 89 (2007).
- [28] Y.-K. Kuo, S.-H. Horng, S.-H. Yen, M.-C. Tsai, and M.-F. Huang, *Appl. Phys. A* **98**, 509 (2010).
- [29] F. Akyol, D. N. Nath, S. Krishnamoorthy, P. S. Park, and S. Rajan, *Appl. Phys. Lett.* **100** (2012).
- [30] F. Akyol, D. N. Nath, E. Gur, P. S. Park, and S. Rajan, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** (2011).
- [31] J. Song, S.-P. Chang, C. Zhang, T.-C. Hsu, and J. Han, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 273 (2015).
- [32] K. Shojiki, J.-H. Choi, T. Iwabuchi, N. Usami, T. Tanikawa, S. Kuboya, T. Hanada, R. Katayama, and T. Matsuoka, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 222102 (2015).
- [33] S. X. Jin, J. Shakya, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3532 (2001).
- [34] Z. L. Li, K. H. Li, and H. Choi, *J. Appl. Phys.* **108**, 114511 (2010).
- [35] F. Templier, J.-M. Bethoux, B. Aventurier, F. Marion, S. Tirano, M. Lacroix, M. Marra, V. Verney, L. Dupré, F. Olivier, F. Berger, W. B. Naceur, A. Sanchot, I.-C. Robin, M.-A. di Forte-Poisson, P. Gamarra, C. Lacam, and M. Tordjman, *Blue and Green 10- μ m pixel pitch GaN LED Arrays with very high brightness*, in *22nd Int. Disp. Work. 2015*, 2015.

- [36] H. Sekiguchi, K. Kishino, and A. Kikuchi, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 231104 (2010).
- [37] V. Ramesh, A. Kikuchi, K. Kishino, M. Funato, and Y. Kawakami, *J. Appl. Phys.* **107** (2010).
- [38] A. Waag, X. Wang, S. Fuendling, J. Ledig, M. Erenburg, R. Neumann, M. Al-Suleiman, S. Merzsch, J. Wei, S. Li, H. H. Wehmann, W. Bergbauer, M. Straßburg, A. Trampert, U. Jahn, and H. Riechert, *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* **8**, 2296 (2011).
- [39] J. E. Northrup and J. Neugebauer, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3429 (2004).
- [40] I.-h. Ho and G. B. Stringfellow, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2701 (1996).
- [41] A. Wakahara, T. Tokuda, X.-Z. Dang, S. Noda, and A. Sasaki, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 906 (1997).
- [42] H. Masui, S. Keller, N. Fellows, N. A. Fichtenbaum, M. Furukawa, S. Nakamura, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** (2009).
- [43] T. Iwabuchi, Y. Liu, T. Kimura, Y. Zhang, K. Prasertsuk, H. Watanabe, N. Usami, R. Katayama, and T. Matsuoka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012).
- [44] T. Kimura, K. Prasertsuk, Y. Zhang, Y. Liu, T. Hanada, R. Katayama, and T. Matsuoka, *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* **9**, 654 (2012).
- [45] B. A. Weinstein, P. Perlin, N. E. Christensen, I. Gorczyca, V. Iota, T. Suski, P. Wisniewski, M. Osinski, and P. G. Eliseev, *Solid State Commun.* **106**, 567 (1998).
- [46] J. G. Kim, Y. Kamei, A. Kimura, N. Hasuike, H. Harima, K. Kisoda, Y. H. Liu, and T. Matsuoka, *Phys. Status Solidi Basic Res.* **249**, 779 (2012).
- [47] S. Keller, N. A. Fichtenbaum, F. Wu, G. Lee, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and U. K. Mishra, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L322 (2006).
- [48] E. A. Berkman, S. M. Lee, F. Ramos, E. Tucker, R. A. Arif, E. A. Armour, and G. D. Papanoulitis, Optical and crystal quality improvement in green emitting In_xGa_{1-x}N multi-quantum wells through optimization of MOCVD growth, in *SPIE Proc. - Gall. Nitride Mater. Devices XI*, volume 9748, 2016.
- [49] J. Weyher, P. D. Brown, A. R. A. Zauner, S. Muller, C. B. Boothroyd, D. T. Foord, P. R. Hageman, C. J. Humphreys, P. K. Larsen, I. Grzegory, and S. Porowski, *J. Cryst. Growth* **204**, 419 (1999).
- [50] T. Matsuoka, Y. Kobayashi, H. Takahata, T. Mitate, S. Mizuno, A. Sasaki, M. Yoshimoto, T. Ohnishi, and M. Sumiya, *Phys. Status Solidi Basic Res.* **243**, 1446 (2006).
- [51] S. Keller, Y. Dora, F. Wu, X. Chen, S. Chowdury, S. P. Denbaars, J. S. Speck, and U. K. Mishra, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 142109 (2010).

- [52] A. R. A. Zauner, E. Aret, W. J. P. Van Enckevort, J. Weyher, S. Porowski, and J. J. Schermer, *J. Cryst. Growth* **240**, 14 (2002).
- [53] Y. H. Cho, G. H. Gainer, A. J. Fischer, J. J. Song, S. Keller, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1370 (1998).
- [54] S. Chichibu, A. Uedono, T. Onuma, B. a. Haskell, A. Chakraborty, T. Koyama, P. Fini, S. Keller, S. P. Denbaars, J. S. Speck, U. K. Mishra, S. Nakamura, S. Yamaguchi, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, J. Han, and T. Sota, *Philos. Mag.* **87**, 2019 (2007).
- [55] M. Leroux, N. Grandjean, B. Beaumont, G. Nataf, F. Semond, J. Massies, and P. Gibart, *J. Appl. Phys.* **86**, 3721 (1999).

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a porté sur la croissance sélective par EPVOM de GaN sur substrat silicium au travers d'un masque présentant des ouvertures circulaires. Au cours de celle-ci, l'influence des conditions de croissance et du design du masque sur la stabilité des plans cristallographiques et la morphologie du matériau a été analysée. Cette étude a visé la croissance d'un matériau présentant une surface plane permettant son utilisation en tant que pseudo-substrat pour la réalisation de μ -LEDs par une approche *bottom up*. Cette application nécessite une bonne qualité cristalline à la surface du matériau ainsi qu'une contrainte en tension – inhérente à la croissance sur silicium – limitée. Des caractérisations optiques (PL et μ -PL, CL et Raman) ainsi que structurales (TEM) ont été effectuées afin de vérifier ces conditions.

Ce travail a tout d'abord mis en évidence la nécessité de faire croître du GaN de polarité N pour la formation de ces pseudo-substrats. En effet, nous avons vu que l'importante stabilité des plans $[1\bar{1}01]$ – due à la présence d'hydrogène dans le réacteur d'EPVOM – lors de la croissance de matériau de polarité métal entraîne la présence systématique de facettes inclinées en l'absence de coalescence. Celles-ci présentent une faible vitesse de croissance rendant impossible toute modification de la morphologie nécessaire à l'obtention de pseudo-substrats plans. La réalisation d'un dopage Mg aurait pu permettre de modifier la stabilité de ces plans semi-polaires, mais aurait également induit un dopage p préjudiciable pour l'obtention future de GaN dopé n.

Le SAG a donc été étudié pour du GaN $[000\bar{1}]$. L'utilisation d'une couche d'AlN de polarité N s'est révélée nécessaire afin de permettre la croissance de cette orientation cristalline sur silicium. Du fait de difficultés d'épitaxie de cette orientation d'AlN sur substrat Si, une couche texturée de nitrure d'aluminium déposée par PVD a été utilisée pour ces travaux. Malgré la mauvaise qualité cristalline imposée par cette technique, son utilisation présente plusieurs avantages : celle-ci est simple, peu chère et permet l'absence de relation épitaxiale entre la couche et le substrat. Alors que du Si (111) est généralement nécessaire pour l'épitaxie de GaN hexagonal, la croissance sur un substrat (100) s'est ici révélée possible sans détérioration de la qualité cristalline du GaN. Cette orientation étant la plus communément utilisée en microélectronique, son utilisation permet une intégration

facilité dans ce domaine.

La croissance sélective de GaN de polarité N a permis l'obtention d'un matériau présentant un plan -c nécessaire pour son utilisation en tant que pseudo-substrat. L'influence de chaque paramètre de croissance sur la morphologie du matériau a été étudiée. Cette analyse a mené à la mise au point d'un procédé de croissance sélective rapide (2000 secondes) en deux étapes pour la réalisation de ces pseudo-substrats. Ainsi, après une première phase favorisant la formation de plots dans les ouvertures du masque et leur croissance verticale, les conditions de croissance sont modifiées afin de permettre l'élargissement du matériau au-dessus du masque au cours de la seconde étape. Des plots présentant des hauteurs et diamètres moyens respectifs de 1,2 et 4,6 μm ont ainsi été obtenus. Les caractérisations menées sur le matériau ont mis en évidence la réduction de la densité de dislocation en surface des structures épitaxiées, avec une densité mesurée de $1,5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$, et une relaxation de la contrainte au sein du matériau. Ces deux constatations ont donc démontré une qualité cristalline compatible avec l'utilisation de ces plateformes en tant que pseudo-substrats.

Des essais de croissance de MQWs InGaN/GaN de polarité N à leur surface ont été menés afin de démontrer leur intérêt pour une application optoélectronique. Dans ce but, une optimisation des conditions de croissance s'est révélée nécessaire et a été effectuée sur des substrats 2D de GaN avant transfert sur nos structures. Des obstacles ont été rencontrés du fait de la présence d'inversion de polarité à la surface de notre matériau mais également d'une incorporation préférentielle de l'indium sur les plans m. Une amélioration de la qualité cristalline du matériau se révèle donc nécessaire pour la réalisation de μ -LEDs.

Un plus grand espacement des pseudo-substrats se révèle primordial pour le futur dépôt de contacts électriques. Néanmoins, les plots obtenus lors du transfert des conditions de croissance sur un masque présentant un pas plus grand possédaient une moins bonne morphologie. Celle-ci pourrait être due à un mauvais état du masque suite à une gravure inadaptée. Une vérification de cette hypothèse est nécessaire, et des corrections devront être apportées si elle est avérée afin de permettre la réalisation d'étapes technologiques sur les μ -LEDs.

Suite à la croissance de ces plateformes de taille micrométrique, des essais de nano-SAG ont également été réalisés sur nos substrats. Ceux-ci ont visé à permettre une relaxation plus rapide de la contrainte et à améliorer encore davantage la qualité cristalline du matériau. Une importante adaptation des conditions de croissance s'est alors révélée nécessaire. Malgré celle-ci, des difficultés rencontrées lors de l'étape d'élargissement ont empêché la formation de pseudo-substrats pour ce diamètre d'ouverture. Il semble, au regard de cette expérimentation, que la croissance se révèle davantage critique pour des ouvertures sub-micrométriques, mettant en évidence une limite à l'utilisation de la couche texturée d'AlN.

Des problèmes d'ouverture ainsi qu'une mauvaise qualité du masque pour une telle taille de trou pourraient également impacter le bon déroulement des croissances.

Malgré ces différents obstacles, les travaux présentés dans ce manuscrit se révèlent très intéressants pour la formation rapide de pseudo-substrats sur silicium. Ceux-ci démontrent une importante amélioration de leur qualité cristalline du fait de la forte réduction de la densité de dislocations, ainsi qu'une relaxation de la contrainte dans les zones latéralement élargies. Ces résultats sont d'autant plus notables qu'ils sont obtenus grâce à un procédé rapide et pour un matériau relativement peu épais épitaxié sur une couche texturée d'AlN déposée sur Si (100). La poursuite de certains axes de recherche et des optimisations se révèlent néanmoins nécessaires pour confirmer les résultats précédemment décrits.

Des caractérisations CL-TEM couplées doivent tout d'abord être effectuées sur les plots optimisés afin de vérifier la relaxation de la contrainte compressive. La réalisation de cartographies de plus haute résolution permettrait également d'observer plus en détail la concentration de la contrainte au niveau des dislocations, et d'étudier plus finement sa relaxation au sein du matériau. Il serait notamment intéressant d'étudier le rôle des joints de grains et des cavités dans cette relaxation. Une compréhension préalable des différences d'excitation entre PL et CL se révèle cependant indispensable pour cette étude.

Une première optimisation consisterait en la diminution du nombre de grains dans les plots de GaN. Celle-ci permettrait une réduction des difficultés liées à la présence de plusieurs d'entre eux à la surface de certains pseudo-substrats, une amélioration supplémentaire de la qualité cristalline ainsi qu'une possible homogénéisation des croissances. Néanmoins, nous avons vu que les joints de grains participent à l'amélioration de la qualité cristalline en bloquant certaines dislocations. Nos observations laissent également penser qu'ils pourraient bloquer des inversions de polarité à la base du matériau. Une réduction du nombre de grains limiterait donc leur rôle de « filtre » de défauts. Face à ces considérations, un compromis entre réduction du nombre de grains et amélioration de la qualité cristalline s'avèrera peut-être nécessaire.

Deux voies sont envisagées afin de diminuer le nombre de grains de GaN.

La première consiste en une amélioration de la qualité cristalline de la couche d'AlN. Une augmentation du diamètre des grains dans le plan permettrait la présence d'un plus faible nombre d'entre eux au sein des ouvertures, entraînant la croissance de germes de GaN moins nombreux dès le début de la croissance. Cependant, les rapides essais menés au cours de nos travaux se sont révélés infructueux.

Une seconde voie consisterait en la réduction du diamètre des ouvertures du masque. Celle-ci permettrait dans le même temps de réduire la densité de dislocations à la surface des plots. Au vu des difficultés rencontrées lors du nano-SAG du GaN de polarité N, il est

cependant nécessaire de réaliser des essais afin de déterminer le diamètre optimal pour cette étude.

Une deuxième optimisation envisagée pour la poursuite de ces travaux est la réduction supplémentaire de la densité de dislocations à la surface du matériau. Comme nous venons de l'évoquer, celle-ci pourrait être réalisée grâce à une diminution du diamètre des ouvertures du masque. L'utilisation d'un traitement SiN durant la croissance des plots pourrait également être un autre axe de travail. Cependant, malgré l'intérêt de cette technique, sa simplicité et son utilisation courante, aucune mention de sa démonstration sur GaN de polarité N n'est à notre connaissance faite dans la littérature. Les améliorations permises par cette technique pour un matériau de polarité Ga étant dues à la formation de pyramides dans les trous du nano-masque SiN auto-organisé et à leur coalescence, des essais se révèlent donc nécessaires afin de déterminer la faisabilité d'une telle technique au cours de la croissance de matériau orienté $[000\bar{1}]$.

Indépendamment de ces améliorations, une réduction du nombre d'inversions de polarité au sein de nos plots se montre indispensable. Ce problème est constaté de manière récurrente dans le cas du SAG de GaN de polarité N. Bien qu'une explication de la formation de ces défauts ait été présentée dans le chapitre 4, sa mise en évidence et l'apport de solutions se révèlent encore nécessaires.

Enfin, une étude à part entière de la croissance de MQWs InGaN/GaN de polarité N apparaît primordiale pour la réalisation de μ -LEDs par approche *bottom up*. En effet, les obstacles rencontrés au cours de cette thèse ont mis en évidence des différences de comportement de croissance des puits suivant leur orientation cristalline qu'il faudra identifier et analyser.

Des efforts restent également à faire afin de permettre la croissance de ces puits sur le plan -c de nos structures. Comme nous l'avons vu, une passivation trop importante de celui-ci pourrait pousser à l'incorporation préférentielle d'indium sur les plans m. Des essais doivent donc être menés afin d'augmenter la réactivité de la surface du matériau en fin de croissance.

— Annexes —

A Spectroscopie Raman du GaN

A.1 Modes Raman du GaN hexagonal

Le GaN en phase wurtzite appartient au groupe d'espace C_{6v} . La majorité du signal Raman provient des phonons au centre de la première zone de Brillouin. A son niveau, la réduction en représentations irréductibles du groupe d'espace C_{6v} s'écrit $A_1 + 2 B_1 + E_1 + 2 E_2$. La Figure A.1 donne une représentation schématique des déplacements atomiques associés à ces modes de vibration, alors que le Tableau A.1 donne les fréquences de ces différents modes.

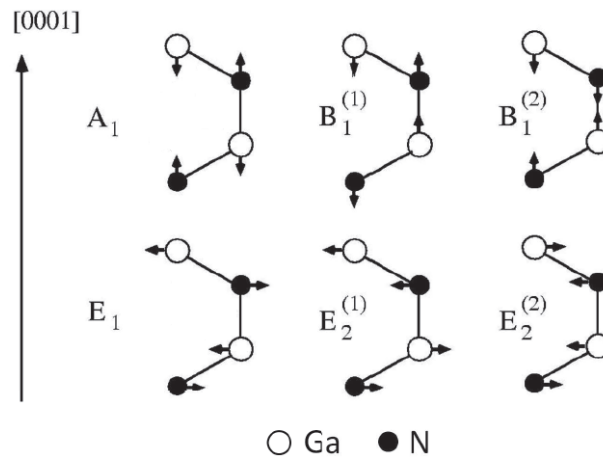


FIGURE A.1 – Représentation schématique des modes phonons optiques du GaN hexagonal [1].

Modes	$E_2^{(1)}$	A_1 (TO)	E_1 (TO)	$E_2^{(2)}$	A_1 (LO)	E_1 (LO)
Fréquences (cm^{-1})	145	533	560	567	735	742

TABLEAU A.1 – Fréquences des modes Raman pour la structure hexagonale du GaN [2].

Les représentations irréductibles A_1 et B_1 , unidimensionnelles, correspondent à des vibrations selon l'axe cristallographique $[0001]$, alors que les modes E_1 et E_2 , bidimensionnels, sont associés à des vibrations dans le plan (0001) . De plus, les modes A_1 et E_1 sont polaires puisque les sous-réseaux N et Ga vibrent en oppositions de phase. Leur fréquence se divise alors en deux composantes optiques : une longitudinale (LO) et une transversale (TO). Ce type de phonon est particulièrement sensible au dopage du matériau. Les modes B_1 et E_2 , par contre, ne sont pas polaires : dans la maille primitive, les deux ions de même nature vibrent en opposition de phase, de sorte que les barycentres des charges positives et négatives restent confondus. En Raman, le seul mode non polaire considéré est le $E_2^{(2)}$, noté E_2 pour simplifier ; en effet, le mode $E_2^{(1)}$ n'est pas observé dans nos conditions expérimentales, et les phonons B_1 sont silencieux en spectroscopie Raman.

A.2 Evaluation du dopage grâce au couplage phonon-plasmon

Dans un matériau dopé, les porteurs peuvent osciller, formant un plasma dont les oscillations sont appelées plasmons. Pour un matériau polaire tel que le GaN, le champ électrique macroscopique des phonons longitudinaux (LO) peut se coupler à celui des plasmons, induisant ainsi un couplage phonon-plasmon des modes LO appelé LPP [3–6]. Celui-ci se décompose alors en deux niveaux LPP- et LPP+ de respectivement basse et haute énergie. La fréquence de ces modes étant étroitement liée à la concentration en porteurs dans le matériau, leur observation permet alors de remonter à une valeur du dopage du matériau.

La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est composée d'une contribution phononique et d'une plasmonique :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} + \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \right)$$

avec :

- la contribution des électrons de valence, soit ε_∞ la constante diélectrique du matériau à haute fréquence,
- la contribution des plasmons, soit $\varepsilon_\infty \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}$ où γ est la constante d'amortissement de la vibration du plasma
- la contribution des phonons, soit $\varepsilon_\infty \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega}$ où ω_{LO} et ω_{TO} représentent les fréquences des phonons optiques longitudinaux et transversaux et Γ la constante d'amortissement de la vibration du phonon,
- et où $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_\infty m_e^*}$ est la fréquence plasma non couplée, avec n la densité de porteurs, e la charge élémentaire et m_e^* la masse effective des électrons.

La relation entre l'intensité d'une émission Raman et celle du rayonnement incident est donnée par l'équation suivante :

$$I \propto |e_d e_i R_k|^2 I_0 \times \Im \left(\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right)$$

avec e_d et e_i les polarisations respectives des photons incidents et diffusés, R_k le tenseur Raman correspond au mode phonon et I_0 l'intensité du photon incident. D'après cette équation, une émission est observée uniquement si $\Im(\varepsilon(\omega)) = 0$. En négligeant les amortissements, la résolution de cette équation du second ordre donne alors deux solutions correspondant aux modes couplés LPP+ et LPP- :

$$(\omega_{LPP}^{\pm})^2 = \frac{1}{2} \left(\omega_{LO}^2 + \omega_p^2(0) \pm \left((\omega_{LO}^2 + \omega_p^2(0))^2 - 4\omega_{TO}^2 \omega_p^2(0) \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (\text{A.1})$$

La Figure A.2(a) montre le décalage des pics LPP- et + observés en par microspectrométrie Raman en fonction de la densité de porteurs dans le cas de couches de GaN dopées n. Grâce à l'équation A.1, on peut tracer l'évolution de ces modes en fonction du dopage, comme présenté dans la Figure A.2(b) pour le GaN. On observe alors que le mode couplé LPP+ présente un caractère phonon LO pour de faibles dopages, puis un caractère plasmon lors de l'augmentation de celui-ci. Le mode couplé LPP- présente le comportement inverse. Généralement, alors que le mode de type phonon va correspondre à un pic fin, celui de type plasmon se traduira davantage par une raie large de faible intensité, comme on peut le voir sur la Figure A.2(a). De plus, pour de forts dopages, les porteurs écrantent totalement le champ électrostatique dû au phonon LO. En conséquence, seul le mode transversal (TO) est observé dans le matériau.

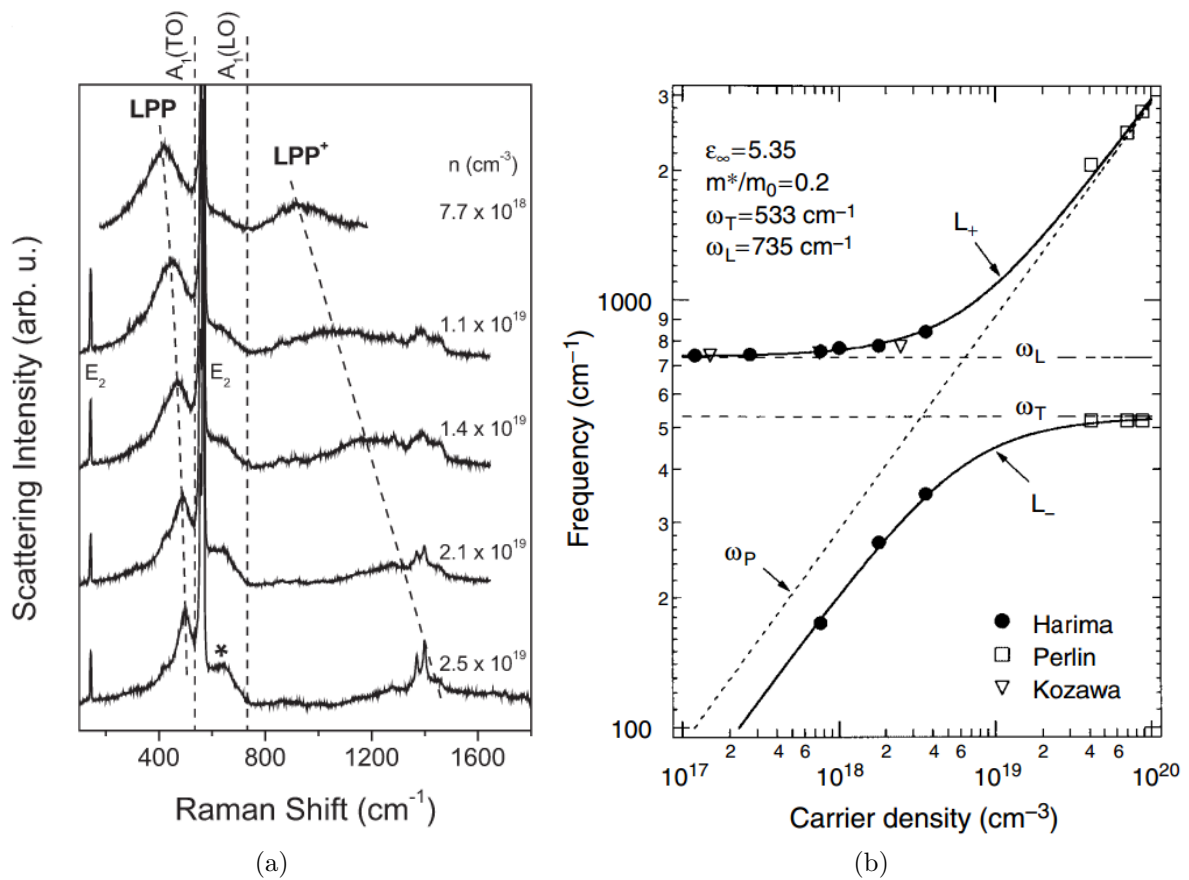


FIGURE A.2 – (a) Spectres Raman de GaN dopé n présentant différentes concentrations de porteurs [2]. Ceux-ci mettent en évidence les modes couplés plasmons-phonons A_1 (LO) LPP^+ et LPP^- du matériau. (b) Fréquences Raman des modes couplés LPP^\pm en fonction du dopage du GaN [7] et comparaison avec des points expérimentaux [6, 8, 9].

Références de l'annexe A

- [1] C. Pinquier, *Etude Raman de semi-conducteurs nitrures Couches minces et nano-structures*, PhD thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse III, 2007.
- [2] U. Haboeck, H. Siegle, A. Hoffmann, and C. Thomsen, *Phys. Status Solidi C Conf.* **0**, 1710 (2003).
- [3] B. B. Varga, *Phys. Rev.* **137**, A1896 (1965).
- [4] A. Mooradian and G. B. Wright, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 999 (1966).
- [5] E. Burstein, A. Pinczuk, and S. Iwasa, *Phys. Rev.* **157**, 611 (1967).
- [6] P. Perlin, J. Camassel, W. Knap, T. Taliercio, J. C. Chervin, T. Suski, I. Grzegory, and S. Porowski, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995).
- [7] M. Kuball, *Surf. Interface Anal.* **31**, 987 (2001).
- [8] T. Kozawa, T. Kachi, H. Kano, Y. Taga, M. Hashimoto, N. Koide, and K. Manabe, *J. Appl. Phys.* **75** (1994).
- [9] H. Harima, H. Sakashita, and S. Nakashima, Raman Microprobe Measurement of Under-Damped LO-Phonon-Plasmon Coupled Mode in n-Type GaN, in *Silicon Carbide, III-Nitrides Relat. Mater.*, volume 264 of *Materials Science Forum*, pp. 1363–1366, Trans Tech Publications, 1997.

Croissance sélective de pseudo-substrats de GaN sur silicium pour des applications optoélectroniques

Les diodes électroluminescentes (LEDs) utilisées dans les systèmes d'éclairage solide sont réalisées à base de GaN et de ses alliages. Bien que les LEDs commerciales soient principalement développées sur substrat saphir, les industriels et laboratoires de recherche s'intéressent également au substrat silicium, moins cher et disponible en de plus grands diamètres. Son utilisation pose cependant deux problèmes : la présence d'une importante densité de dislocations dans les couches épitaxiées et la mise en tension de celles-ci menant à l'apparition de fissures. Afin de les éviter, des solutions existent mais nécessitent des procédés de croissance longs et complexes entraînant une augmentation du coût de production.

L'alternative proposée au cours de cette thèse consiste en la croissance sélective de pseudo-substrats de GaN sur silicium par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (EPVOM). La croissance sélective au travers d'un masque diélectrique doit en effet permettre l'obtention d'un matériau de bonne qualité cristalline présentant une contrainte limitée (en évitant la coalescence) tout en réduisant la durée d'épitaxie. Nos travaux ont porté sur l'analyse de l'influence des paramètres de croissance (conditions de croissance, design du masque, polarité du substrat) afin de comprendre les mécanismes mis en jeu et de maîtriser l'effet de chacun d'eux sur la morphologie du matériau. La croissance de pseudo-substrats de GaN hexagonal $[000\bar{1}]$ sur du Si (100) a été démontrée grâce à l'utilisation d'une couche texturée d'AlN de polarité N. Des caractérisations optiques et structurales ont démontré une relaxation de la contrainte ainsi qu'une bonne qualité cristalline du matériau à la surface de ces structures. La croissance sur celles-ci de puits quantiques multiples (MQWs) InGaN/GaN a ensuite été étudiée pour la réalisation de micro-LEDs. Cependant, des difficultés ont été rencontrées du fait de la présence d'inversions de polarité dans les pseudo-substrats. Ces essais ont également mis en évidence la nécessité d'une étude à part entière de la croissance de MQWs de polarité N.

Mots-clés : GaN, silicium, EPVOM, croissance sélective, optoélectronique, micro-LEDs

Selective area growth of GaN pseudo-substrates on silicon for optoelectronic applications

Light-emitting diodes (LEDs) used in solid lighting systems are made from GaN and its alloys. Although commercial LEDs are mainly developed on sapphire substrate, manufacturers and research laboratories are also interested in silicon substrate, which is cheaper and available in larger diameters. However, its usage raises two issues : the presence of a high dislocation density in epitaxial layers and their tensile stress leading to the formation of cracks. In order to avoid them, solutions exist but require long and complex growth processes resulting in an increase in production costs.

The alternative proposed in this thesis is focused on the selective area growth (SAG) of GaN pseudo-substrates on silicon by metalorganic vapour phase epitaxy (MOVPE). Indeed, the SAG through a dielectric mask should make it possible to obtain a good crystalline material displaying a limited stress (avoiding coalescence) while reducing epitaxy duration. Our work focused on the analysis of the influence of growth parameters (growth conditions, mask design, substrate polarity) in order to understand the involved mechanisms and to control the effect of each of them on the material morphology. The growth of hexagonal $[000\bar{1}]$ GaN pseudo-substrates on Si (100) was demonstrated by using a textured N-polar AlN layer. Optical and structural characterisations displayed a stress relaxation as well as a good crystalline quality of these structures' surface material. The growth on top of those of InGaN/GaN multiple quantum wells (MQWs) was then studied for micro-LEDs realisation. However, difficulties have been encountered due to the presence of polarity inversions in pseudo-substrates. These tests also demonstrated the necessity of a complete study of N-polar MQWs growth.

Keywords : GaN, silicon, MOVPE, selective area growth, optoelectronic, micro-LEDs