



Epitaxie van der Waals de GaN sur graphène pour des applications en photonique

Timotée Journot

► To cite this version:

Timotée Journot. Epitaxie van der Waals de GaN sur graphène pour des applications en photonique. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAI078 . tel-01990542

HAL Id: tel-01990542

<https://theses.hal.science/tel-01990542>

Submitted on 23 Jan 2019

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 COMMUNAUTE UNIVERSITE
GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Matériaux**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Timotée JOURNOT

Thèse dirigée par **Jean DIJON**, et
encadrée par **Bérangère HYOT**

préparée au sein du **CEA LETI**
dans l'**École Doctorale I-MEP²**

Epitaxie Van der Waals de GaN sur graphène pour des applications en photonique

Thèse soutenue publiquement le **21 Décembre 2018**,
devant le jury composé de :

Madame Annick LOISEAU

Directrice de Recherche, ONERA – LEM, Présidente

Monsieur Jean-Christophe HARMAND

Directeur de Recherche, CNRS – C2N, Rapporteur

Monsieur Jesús ZUNIGA-PEREZ

Chargé de Recherche, CNRS – CRHEA, Rapporteur

Monsieur Thierry BARON

Directeur de Recherche, CNRS – LTM, Examineur

Monsieur Nicolas GRANDJEAN

Professeur, EPFL – LASPE, Examineur

Monsieur Jean DIJON

Directeur de Recherche, CEA – LITEN, Directeur de thèse

Madame Bérangère HYOT

Ingénieur-Chercheur, CEA – LETI, Encadrante de thèse



Remerciements

Les dernières gouttes d'encre nécessaires à la finalisation de ce manuscrit sont dédiées au remerciement de toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont gravité autour de ce travail. Sans eux, sans leurs conseils, sans leur expérience, ce travail ne serait pas à la hauteur de celui qui est présenté dans les pages qui suivent. Ces quelques lignes sont bien peu de choses pour vous remercier mais témoignent de ma reconnaissance envers vous.

Ce sujet de thèse a été proposé au sein du CEA-LETI, dans le Laboratoire des Matériaux pour la Photonique (LMP). Je remercie Alain Millon et Anne Roule, les chefs de labo successifs, pour leur accueil et leur dévouement qui m'ont permis de travailler dans des conditions optimales. Merci également à Bernard André, chef de service, et plus généralement à toute la hiérarchie qui nous donne, à nous doctorants, un accès à un large panel d'équipements scientifiques de qualité et de dernière génération. L'environnement de travail que vous nous offrez est réellement propice à la réussite de nos travaux.

Un remerciement très sincère à tous les membres du jury qui ont jugé ce travail de thèse. Merci à Madame Loiseau d'avoir accepté de présider cette assemblée, à Messieurs Baron et Grandjean d'y avoir activement participé. Une mention spécifique pour les deux rapporteurs, Messieurs Harmand et Zuniga-Perez, pour l'intérêt qu'ils ont portés à ce travail.

Je tiens à remercier mon encadrante de thèse Bérangère Hyot. Ce fut un réel plaisir de travailler sous ton épaule. Il faudrait ici dresser une longue liste de qualités pour décrire toute la bienveillance dont tu as fait preuve pendant ces trois années. Du premier au dernier jour de ma thèse, tu as toujours su me laisser un niveau d'autonomie suffisant pour laisser exprimer pleinement mes initiatives. Je termine cette thèse grandi et te le doit en très grande partie. Ce fut un plaisir de faire ce bout de chemin ensemble. Merci !

Merci également à Jean Dijon, mon directeur de thèse, qui a consacré une partie de son temps au suivi de ce travail. Tes remarques toujours très pertinentes et constructives ainsi que tes conseils avisés m'ont permis d'avancer, d'enrichir mon travail.

Merci également à tous les membres de la team LMP pour leur accueil et leur bonne humeur. Ce fut un plaisir d'évoluer à vos côtés pendant ces trois années. En particulier, merci à Gautier, Armelle, Aymeric, Benjamin, Jules et Sofia les thésards successifs du labo avec qui j'ai partagé un bureau. Merci à vous tous pour votre enthousiasme (et vos montages photos :-)) qui ont

parfaitement su agrémenter les journées au labo ! J'espère que nos chemins respectifs continueront de se croiser. Je tiens également à remercier l'ensemble de l'équipe MOCVD sans qui ce travail expérimental n'aurait pu être mené. Merci à Matthieu et Fred à la fois pour leur travail quotidien qui permet à l'équipe d'être en possession d'un équipement en parfait état mais aussi pour leurs qualités humaines. Merci également à vous deux pour vos coups de mains quand j'en ai eu besoin. Enfin, merci à Amélie et Pierre pour leurs nombreux conseils au travers du partage de leur expérience dans le domaine.

La richesse de ce travail est intimement liée aux nombreuses collaborations qui ont été mises en place. Ce travail n'aurait par exemple pas pu être mené sans une source d'approvisionnement en graphène. Merci à Adrien Michon et Roy Dagher d'avoir mis leur expérience dans la croissance de graphène sur SiC à notre service. Les nombreux échanges que nous avons eus au cours de ce travail ont été un réel avantage dans notre étude. Merci également à Vincent Bouchiat. Bien au delà des échantillons de graphène CVD fournis, notre collaboration a été des plus enrichissante et a permis d'ouvrir le sujet notamment vers la réalisation d'un photodétecteur. Encore une fois, merci à toi, Vincent, pour ton investissement dans ce travail. Merci aussi aux membres de la plateforme de caractérisation du LETI pour leur partage d'expérience et leur aide dans la mise en place des caractérisations avancées de nos échantillons. Merci à Denis Rouchon pour son initiation à la spectroscopie Raman, à Denis Mariolle pour ses compétences en AFM, à Olivier Renault pour les caractérisations en XPS et à Patrice Gergaud pour son expertise dans les différentes techniques de diffraction aux rayons X. D'autres collaborations ont permis d'accéder à d'autres techniques de caractérisations. Merci à Bruno Gayral pour son aide dans les caractérisations optiques, à Matthieu Paillet pour son partage d'expertise dans le traitement des spectres Raman du graphène. Merci également à Claude Chapelier et Vincent Renard pour l'étude par STM de nos échantillons et Hanako Okuno pour la préparation et l'observation par TEM de nos échantillons avec tant de sérieux et de rigueur.

Merci également à tous mes amis d'ici et de là qui savent rendre mon quotidien aussi agréable. Se sentir bien dans son quotidien est, à mon avis, une des clés permettant un épanouissement et un engagement dans son travail. Sans en vous rendre compte peut être, vous avez participé à l'accomplissement de ce travail et je vous en remercie. Surtout, ne changez rien !

Impossible de terminer cette thèse sans vous parler du comté, des sapins, du Haut-Doubs ; mes racines qui me sont si chères. Merci à mes parents de m'avoir donné toutes les chances de réussite tout au long de mes études. Merci également à mon frère et à ma sœur et plus généralement à toute ma famille. Vivre au sein d'une famille aussi soudée est une réelle chance !

Enfin, merci à Manon pour sa présence au quotidien, sa tendresse et son soutien indéniable.

Merci !

Table des matières

Liste des acronymes	1
Introduction	3
1 L'hétéroépitaxie des nitrures d'éléments III	7
1.1 Propriétés des nitrures d'éléments III	7
1.1.1 Propriétés structurales	7
1.1.1.1 Structure cristallographique	7
1.1.1.2 Polarité et polarisation spontanée	9
1.1.2 Propriétés électroniques et optiques	10
1.1.2.1 Structure de bande	10
1.1.2.2 Impact de la contrainte sur l'énergie de gap	11
1.2 L'épitaxie	12
1.3 L'hétéroépitaxie classique des III-N	14
1.3.1 Historique	14
1.3.2 Les différentes techniques	15
1.3.3 Les différents substrats	18
1.3.4 Les contraintes liées à l'hétéroépitaxie	19
1.3.4.1 Etat de contrainte induit par l'hétéroépitaxie	19
1.3.4.2 Défauts cristallins	23
1.3.5 Différentes stratégies pour améliorer la qualité des couches épitaxiées	26
1.3.5.1 Ingénierie des contraintes	26
1.3.5.2 Réduction de la densité de dislocations	27
1.4 L'épitaxie Van der Waals des III-N	29
1.4.1 L'épitaxie Van der Waals, principe et historique	29
1.4.2 L'épitaxie Van der Waals des III-N, contexte	32
1.4.3 Zone d'exploration de la thèse	34
Références du chapitre 1	35
2 Le graphène, un substrat judicieux pour l'épitaxie Van der Waals	41
2.1 Le graphène	41
2.1.1 Structure et propriétés théoriques	41
2.1.1.1 Structure cristallographique	41
2.1.1.2 Structure électronique	42

2.1.1.3	Propriétés électroniques, mécaniques et thermiques	44
2.1.2	Différentes méthodes de synthèse pour du graphène aux propriétés variées	44
2.1.2.1	Exfoliation mécanique	45
2.1.2.2	Exfoliation par voie humide	45
2.1.2.3	Réduction de l'Oxyde de Graphène	45
2.1.2.4	Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	45
2.1.2.5	Croissance sur SiC	45
2.2	Graphène et spectroscopie Raman	47
2.2.1	Principe de la spectroscopie Raman	47
2.2.2	Le spectre Raman du graphène	48
2.2.3	Spectre Raman et propriétés du graphène	50
2.2.3.1	Nombre de couches de graphène	50
2.2.3.2	Défauts	51
2.2.3.3	Dopage et contrainte	53
2.2.4	Conditions expérimentales	57
2.3	Le graphène issu de la CVD sur substrat métallique	57
2.4	Le graphène crû sur SiC	59
2.4.1	Croissance du graphène par sublimation des atomes de silicium du SiC . .	60
2.4.2	Croissance de graphène sur SiC avec un apport externe de carbone . . .	61
2.4.3	Caractéristiques du graphène sur SiC utilisé pour notre étude	64
2.4.3.1	Graphène avec couche tampon	64
2.4.3.2	Graphène sans couche tampon	70
2.5	Conclusion	71
	Références du chapitre 2	73
3	Hétéroépitaxie Van der Waals de GaN sur graphène	79
3.1	EPVOM de GaN	80
3.1.1	Principe de la technique	80
3.1.2	Conditions expérimentales	80
3.1.3	Le procédé classique de croissance de GaN appliqué au graphène	81
3.2	Nucléation du GaN sur le graphène issu de la CVD sur cuivre	83
3.2.1	Nucléation sur le graphène reporté sur SiO ₂	83
3.2.2	Nucléation sur le graphène reporté sur GaN	85
3.2.3	Nucléation sur le graphène reporté sur saphir	86
3.3	Nucléation du GaN sur le graphène crû sur SiC	89
3.3.1	Graphène sur SiC avec couche tampon	89
3.3.1.1	Stratégie de croissance	89
3.3.1.2	Croissance Van der Waals de cristaux de GaN sur graphène . . .	91
3.3.1.3	Epitaxie Van der Waals de GaN sur graphène	98
3.3.2	Graphène sur SiC sans couche tampon	107
3.4	La relation d'épitaxie	110
3.5	Conclusion	116
	Références du chapitre 3	119

4 Hétéroépitaxie sélective de GaN sur SiC en utilisant le graphène comme masque	123
4.1 Sélectivité du graphène	124
4.2 Préparation in-situ des ouvertures dans le graphène	125
4.2.1 Conditions de préparation des ouvertures dans le graphène	125
4.2.2 Impact du temps de préparation de surface	126
4.2.3 Mécanisme de création des ouvertures	128
4.2.4 Modification du graphène et de la couche tampon pendant le traitement pré-croissance	131
4.3 Coalescence, vers un film mince de GaN	139
4.4 La qualité cristalline du GaN	146
4.5 Conclusion	147
Références du chapitre 4	150
5 La croissance de GaN sur graphène pour quelles applications ?	153
5.1 Croissance de structures émissives	153
5.1.1 Puits quantiques planaires	153
5.1.2 Puits quantiques sur pyramides	156
5.2 Utilisation de l'interface faible entre le GaN et le graphène pour le report	160
5.3 L'interface graphène / GaN comme zone active pour la photodétection	165
5.3.1 Contexte	165
5.3.2 Structure étudiée	166
5.3.3 Principe de fonctionnement	168
5.3.4 Performances mesurées	170
5.3.5 Gain théorique	174
5.4 Conclusion	176
Références du chapitre 5	178
Conclusion générale et perspectives	183
A Spectroscopie Raman du graphène sur SiC	187
A.1 Soustraction de la contribution du SiC sur le spectre du graphène sur SiC.	187
A.2 Analyse des pics du spectre du graphène	191
Références de l'annexe A	192

Liste des acronymes

AFM	Microscope à force atomique (de l'anglais <i>Atomic Force Microscope</i>)
BF	Mode d'acquisition en STEM (de l'anglais <i>Bright-Field</i>)
CET	Coefficient d'Expansion Thermique
CVD	Déposition chimique en phase vapeur (de l'anglais <i>Chemical Vapor Deposition</i>)
EJM	Epitaxie par Jets Moléculaires (en anglais MBE pour <i>Molecular Beam Epitaxy</i>)
EPVOM	Epitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques (en anglais MOVPE pour <i>MetalOrganic Vapour Phase Epitaxy</i>)
DRX	Diffraction aux Rayons X
MC	Monocouche
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
GaN	Nitride de gallium
GI-XRD	Diffraction aux rayons X en incidence rasante (de l'anglais <i>Grazing Incidence X-Ray Diffraction</i>)
GO	Oxyde de graphène (de l'anglais <i>Graphene Oxyde</i>)
HAADF	Mode d'acquisition en STEM (de l'anglais <i>Annular Dark-Field Imaging</i>)
HVPE	Epitaxie en phase vapeur aux halogénures (de l'anglais <i>Hydride Vapour Phase Epitaxy</i>)
IDB	Paroi d'inversion de domaine (de l'anglais <i>Inversion Domain Boundary</i>)
InGaN	Nitride de gallium-indium
LED	Diode électroluminescente (de l'anglais <i>Light-Emitting Diode</i>)
LEED	Diffraction aux électrons lents (de l'anglais <i>Low Energy Electrons Diffraction</i>)

LMH	Largeur à Mi-Hauteur
MQW	Puits quantiques multiples (de l'anglais <i>Multiple Quantum Wells</i>)
PbS	Sulfure de plomb
QD	Point quantique (de l'anglais <i>Quantum Dot</i>)
$R_{\square}$	Résistance carrée où $R=R_{\square} \frac{L}{w}$
rGO	Oxyde de graphène réduit (de l'anglais <i>reduced Graphene Oxyde</i>)
RMS	Rugosité défini par une norme (de l'anglais <i>Roughness Mean Square</i>)
sccm	Unité quantifiant un débit volumique de gaz : $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (de l'anglais <i>Standard Cubic Centimeters per Minute</i>)
SiC	Carbure de Silicium
SiN	Nitrure de Silicium
STEM	Microscopie électronique à balayage en transmission (de l'anglais <i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i>)
STM	Microscope à effet tunnel (de l'anglais <i>Scanning Tunneling Microscope</i>)
TEM	Microscopie électronique en transmission (de l'anglais <i>Transmission Electron Microscopy</i>)
VdW	Van der Waals
XPS	Spectrométrie photoélectronique X (de l'anglais <i>X-Ray Photoelectron Spectrometry</i>)

Introduction

Connecté, ce mot est partout et devient même un symbole de la transition numérique que nous traversons. La modification des modes de vie qu'elle opère est intimement liée aux innovations techniques. Cette mutation est en partie permise par le développement et la miniaturisation des systèmes électroniques et photoniques qui ont donné lieu à la naissance des systèmes nomades connectés désormais omniprésents dans nos vies (smartphones, ordinateurs portables, tablettes, montres, casque de réalité virtuelle, etc). En particulier de grands progrès ont été faits pour développer des interfaces homme / machine extrêmement fluides et intuitives (écrans, capteurs, etc). Cette transformation a nécessité et nécessite encore aujourd'hui des avancées scientifiques, notamment dans le domaine des matériaux, sans lesquelles elle ne pourra aboutir.

Les nitrures d'élément III (III-N) sont une classe de matériaux caractérisée par des propriétés physiques remarquables (grand gap direct, température de fusion très élevée, tension de claquage importante, etc). L'étude de ces matériaux s'est considérablement accélérée depuis la fin du XX^{ième} siècle et a permis dès 1993 la fabrication de la première LED bleue qui sera récompensée par le Prix Nobel de Physique 2014. Dès lors le succès connu par ces structures à base de nitrure de gallium (GaN) s'est renforcé et elles présentent aujourd'hui des performances énergétiques, une durée de vie et une compacité qui la différencient clairement des technologies concurrentes. Les LED se sont ainsi insérées dans bon nombre de secteurs industriels et sont un vecteur à part entière de la transition numérique. Leur très grande durée de vie et leur efficacité en particulier sont des arguments écologiques qui favorisent leur déploiement massif. Pour l'éclairage, le remplacement des ampoules traditionnelles par des ampoules LED est d'ailleurs soutenu politiquement dans de nombreuses régions du monde et notamment en Europe où les ampoules à incandescence et halogène sont désormais interdites à la vente. Plus encore, ces matériaux disposent des propriétés nécessaires à la réalisation de transistors à haute mobilité d'électrons (HEMT) pour la fabrication d'amplificateur et de commutateur pour l'électronique de puissance. Ils se présentent donc comme des matériaux d'intérêt pour la conception des composants primordiaux à la transformation énergétique. Le GaN et les III-N de manière générale sont ainsi des matériaux qui disposent d'un potentiel certain pour répondre aux exigences sociétales des transitions numérique et écologique que nous traversons.

La cristallogenèse des nitrures d'élément III et en particulier du GaN est un réel obstacle à l'utilisation massive de cette classe de matériaux. Les techniques classiques de solidification étant inadaptées, l'hétéroépitaxie s'impose comme la méthode de synthèse incontournable pour les III-N. Toute la difficulté de la cristallogenèse du GaN est bien illustrée par la cinquantaine d'année qu'il aura fallu, après les premiers essais de synthèse, pour qu'une stratégie de croissance permettant la formation d'une couche cristalline par épitaxie soit proposée. Bien que cette

technique soit à l'heure actuelle largement utilisée, y compris pour la fabrication des composants commerciaux, la qualité cristalline du GaN qui en résulte est encore très loin de celle d'un cristal parfait. La nature des substrats utilisés pour l'épitaxie en est une cause. L'indisponibilité de cristaux aux propriétés proches de celles du GaN contraint l'épitaxie à se faire dans un schéma non-idéal (différences de paramètre de maille et de dilatation thermique importantes entre le substrat et le matériau épitaxié). L'adaptation des mailles des deux matériaux en jeu à l'interface de l'hétéroépitaxie, gouverné par des liaisons fortes, génère ainsi une densité élevée de défauts dans le matériau déposé. Les performances des dispositifs finaux sont alors limitées par la défectuosité du matériau utilisé pour sa fabrication.

L'épitaxie Van der Waals est une technique de cristallogenèse étudiée depuis les années 1990 et qui consiste en un phénomène d'épitaxie uniquement gouverné par des liaisons faibles à l'interface. L'interaction entre le substrat et le matériau déposé n'est alors régie que par des liaisons faibles de type Van der Waals (d'où la dénomination de cette technique). Il est attendu que ce type d'interface soit compliant et par conséquent qu'il permette une relaxation des contraintes observées lors de l'hétéroépitaxie conventionnelle. Cette technique apparaît alors comme une alternative judicieuse pour la synthèse des nitrures d'élément III, matériaux qui souffrent profondément, à l'heure actuelle encore, des contraintes liées à l'épitaxie classique. Cette méthode alternative de cristallogenèse nécessite en revanche une surface d'épitaxie libre de toute liaison pendante. Deux types de substrats peuvent alors être utilisés pour l'épitaxie Van der Waals des III-N : les matériaux lamellaires et les matériaux 2D (les seconds étant en fait la brique unitaire des premiers). Les matériaux bidimensionnels tiennent une place particulière puisqu'ils permettent à la fois une intégration plus aisée (ils ne concernent qu'une ou quelques couches atomiques qui peuvent être reportées sur bon nombre de substrats) et un état de surface maîtrisé (rugosité, etc).

C'est dans ce contexte qu'un sujet de thèse ciblé sur l'étude de l'épitaxie Van der Waals de GaN sur graphène a été proposé dans le laboratoire des matériaux pour la photonique du LETI. Il a pour but d'explorer les possibilités et les limites de cette technique dans la configuration précédemment évoquée. Ce sujet est également l'occasion, pour la première fois, d'ouvrir les portes du laboratoire au graphène et ainsi d'acquérir une expérience de travail avec les matériaux bidimensionnels.

Ce document s'organise en cinq chapitres dont les thématiques sont résumées ci-dessous.

Chapitre 1 : Ce chapitre présente dans un premier temps les propriétés physiques des nitrures d'élément III et leur intérêt. Dans un second temps les difficultés liées à leur cristallogenèse sont détaillées. L'épitaxie, méthode de synthèse la plus commune pour la croissance de ces matériaux, est largement détaillée et les problématiques liées à cette technique sont expliquées. Finalement l'épitaxie Van der Waals est introduite et l'objet de ce travail est précisément défini.

Chapitre 2 : Le second chapitre est une introduction au graphène qui est utilisé dans cette étude comme substrat pour l'épitaxie Van der Waals. En partant de sa description théorique, ce chapitre permet de prendre conscience du lien entre méthode de synthèse et propriétés finales de ce qui est appelé génériquement "graphène". En particulier les propriétés des différentes nuances de graphène utilisées dans cette étude sont exposées. Ce chapitre est également l'occasion de

présenter en détail la spectroscopie Raman, une méthode de caractérisation très performante pour l'étude des propriétés du graphène.

Chapitre 3 : Le troisième chapitre est le cœur de ce document puisqu'il présente l'étude portant sur l'épitaxie Van der Waals du GaN sur graphène. La faisabilité de cette technique est étudiée et discutée dans cette partie.

Chapitre 4 : Le quatrième chapitre est réservé à l'étude de l'épitaxie sélective du GaN en utilisant le graphène comme masque. Nous verrons notamment dans cette section quels sont les avantages de cette configuration par rapport à l'utilisation d'un masque classique en SiN ou SiO₂.

Chapitre 5 : Le cinquième et dernier chapitre illustre les applications possibles liées à la présence de l'interface graphène / GaN régie par des forces faibles.

Ce travail sera enfin conclu et les perspectives ouvertes seront exposées.

1

L'hétéroépitaxie des nitrures d'éléments III

1.1 Propriétés des nitrures d'éléments III

1.1.1 Propriétés structurales

1.1.1.1 Structure cristallographique

Les nitrures d'éléments III (III-N) sont des matériaux constitués de deux éléments chimiques : l'azote d'une part et un élément de la colonne III d'autre part (bore, aluminium, gallium ou indium). La cristallisation de ces matériaux peut soit se faire dans la structure zinc-blende du système cubique ou soit dans la phase wurtzite du système hexagonal (cf. figure 1.1).

La structure zinc-blende est métastable et est donc moins communément observée. Elle peut être obtenue par épitaxie sur des substrats cubiques tels que le silicium [2] ou l'arséniure de gallium GaAs [3]. Sa synthèse est un réel défi et la qualité cristalline des couches restent, pour l'heure, bien inférieure à celles épitaxiées dans la structure wurtzite. Au cours de l'étude présentée dans la suite de ce document, seule la croissance de matériaux nitrures dans la phase cristalline hexagonale est étudiée.

Le caractère ionique de la liaison métal-N rend la phase wurtzite plus stable. La structure

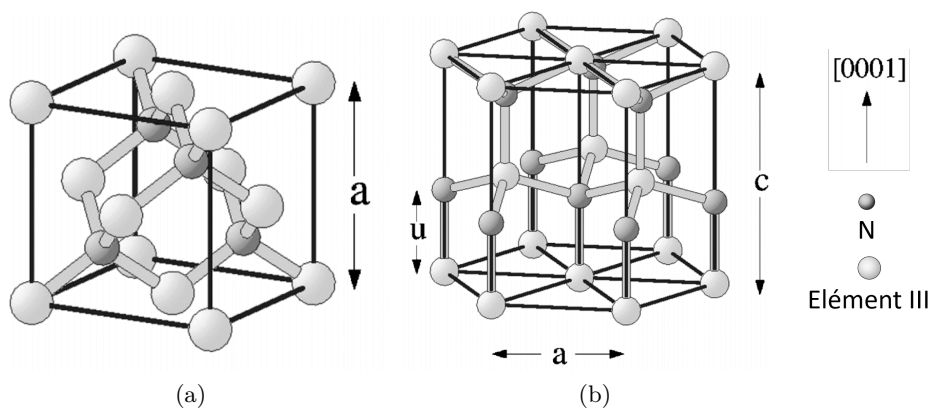


FIGURE 1.1 – Schémas des structures zinc blende (a) et wurtzite (b) dans lesquelles les matériaux III-N peuvent cristalliser [1].

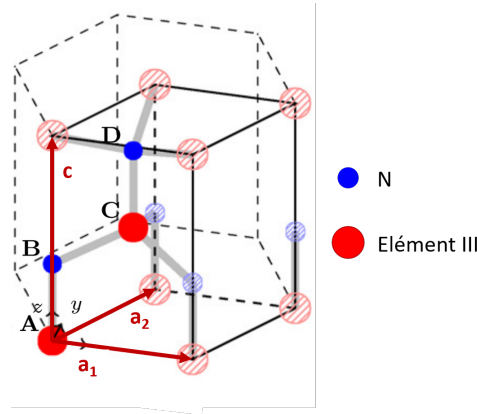


FIGURE 1.2 – Maille élémentaire de la structure wurtzite dans le cas des nitrures d'élément III [4].

cristalline de cette phase peut être décrite par deux sous réseaux hexagonaux compacts, l'un formé par l'azote et l'autre par l'élément III (Al, Ga ou In) dans lesquels chaque atome a une coordinence tétraédrique. En d'autres termes, chaque atome du groupe III est lié à quatre atomes d'azote. Ces deux réseaux sont décalés de $u = \frac{3}{8} \cdot c$ dans la direction $[0001]$. La maille élémentaire contient deux atomes métalliques et deux d'azote dans les positions suivantes (cf. figure 1.2) :

$$\begin{aligned}
 \text{Elément III (A)} & \quad 0 \cdot \mathbf{a}_1 + 0 \cdot \mathbf{a}_2 + 0 \cdot \mathbf{c} \\
 \text{Elément III (C)} & \quad \frac{2}{3} \cdot \mathbf{a}_1 + \frac{1}{3} \cdot \mathbf{a}_2 + \frac{1}{2} \cdot \mathbf{c} \\
 \text{N (B)} & \quad 0 \cdot \mathbf{a}_1 + 0 \cdot \mathbf{a}_2 + u \cdot \mathbf{c} \\
 \text{N (D)} & \quad \frac{2}{3} \cdot \mathbf{a}_1 + \frac{1}{3} \cdot \mathbf{a}_2 + \left(u + \frac{1}{2}\right) \cdot \mathbf{c}
 \end{aligned}$$

où $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ et $\mathbf{c}$ sont les trois vecteurs qui définissent cette maille.

Les paramètres de maille dans le plan et hors plan qui caractérisent cette structure sont respectivement dénotés $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$ et $c = |\mathbf{c}|$ et leurs valeurs pour les nitrures d'élément III les plus communs sont résumées dans le tableau 1.1.

III-N	a (Å)	c (Å)
GaN [5]	3.1878	5.185
AlN [6]	3.112	4.981
InN [7]	3.538	5.703

TABLE 1.1 – Paramètres de maille a et c des nitrures les plus communs (GaN, AlN et InN) dans la phase wurtzite, à 300 K.

Dans la suite de ce manuscrit, pour décrire les familles de plans cristallographiques considérées on utilisera la notation de Bravais-Miller à quatre indices $(h, k, i \text{ et } l)$ où $i = -(h + k)$. Les plans pourront également être désignés par le nom qui leur est associé (cf. figure 1.3).

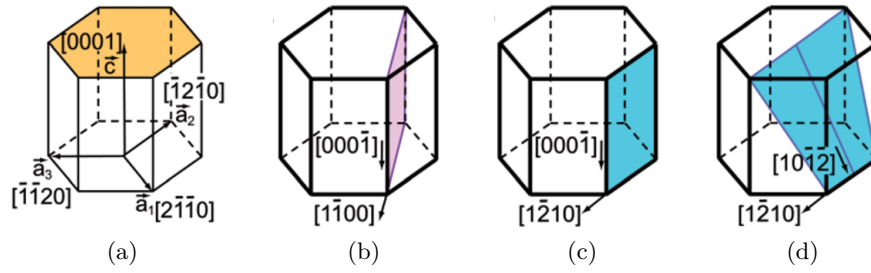


FIGURE 1.3 – Schémas représentant certains plans cristallographiques de la wurtzite : (a) les plans c $\{0001\}$, (b) les plans a $\{11\bar{2}0\}$, (c) les plans m $\{10\bar{1}0\}$ et (d) les plans r $\{10\bar{1}1\}$ [8].

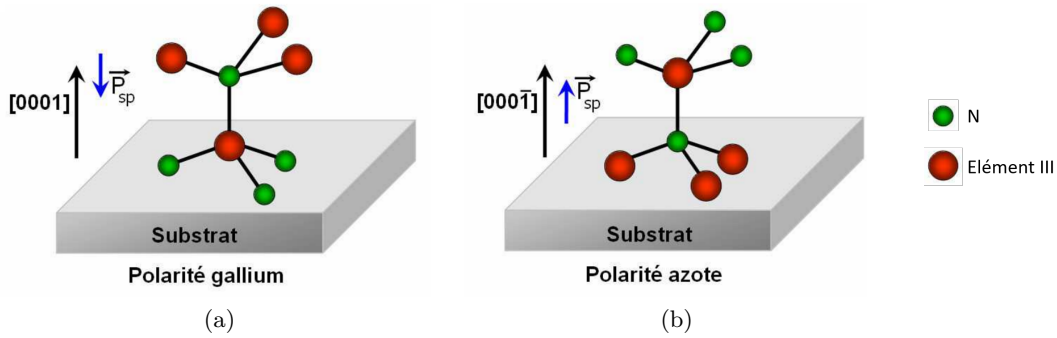


FIGURE 1.4 – Schémas représentant les deux polarités (a) métal et (b) azote que peuvent prendre la structure wurtzite.

1.1.1.2 Polarité et polarisation spontanée

La structure wurtzite décrite dans le paragraphe précédent n'est pas centrosymétrique. Le barycentre des charges positives de la maille élémentaire ne coïncide pas avec celui des charges négatives. Le matériau présente donc une polarisation spontanée qui s'exprime dans la direction $[0001]$. L'orientation des liaisons élément III - N gouverne le sens du dipôle ainsi formé et permet de distinguer les deux polarités. Lorsque l'élément III a une seule liaison orientée dans le sens de croissance, le matériau est de polarité métal alors que s'il en a trois, on dit de ce nitrure qu'il est de polarité azote (cf. figure 1.4). Les valeurs des polarités spontanées (P_{sp}) des différents nitrures d'élément III sont exposés dans le tableau 1.2.

III-N	$P_{sp} (C.m^{-2})$
GaN	-0.034
AlN	-0.090
InN	-0.042

TABLE 1.2 – Valeurs de la polarisation spontanée du GaN, de l'AlN et de l'InN [9].

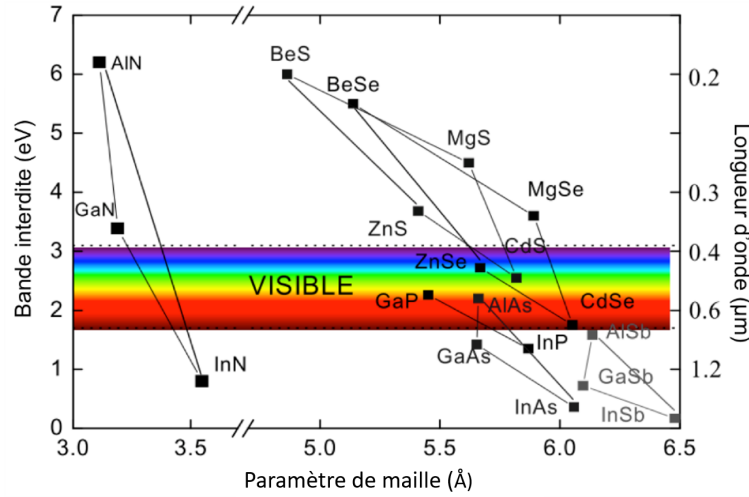


FIGURE 1.5 – Largeur de la bande d'énergie interdite en fonction du paramètre de maille dans le plan. Les caractéristiques des nitrures d'élément III sont comparées à celles des semiconducteurs classiques [13].

1.1.2 Propriétés électroniques et optiques

1.1.2.1 Structure de bande

Les nitrures d'élément III sont des semiconducteurs à gap direct et sont ainsi très intéressants pour des applications en photonique. La grande variété des énergies de gap de ces matériaux permet de couvrir une grande partie des spectres électromagnétiques UV et visible. Alors que l'énergie de gap de l'AlN à 300 K est dans l'UV profond (6.03 eV [10]), celle de l'InN (environ 0.7 eV [11]) est dans l'infrarouge. Le GaN tient, parmi ces matériaux, une place particulière puisque son énergie de gap est dans l'UV proche (3.39 eV [12]) et permet donc la réalisation de dispositifs fonctionnant dans le visible. Une comparaison globale des énergies de gap des nitrures d'élément III avec d'autres semiconducteurs est présentée sur la figure 1.5.

Des énergies de gap intermédiaires entre celles de l'AlN et de l'InN peuvent être obtenues par la synthèse d'alliages ternaires de nitrures d'élément III. Dans ce cas, deux éléments chimiques différents de la colonne III se partagent les sites atomiques de la structure wurtzite dédiés à l'élément III. L'énergie de gap des alliages $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ est alors déterminée par la loi de Vegard [14] à laquelle une correction de non linéarité est ajoutée :

$$E_{\text{gap}}^{X_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} = (1-x) \cdot E_{\text{gap}}^{\text{GaN}} + x \cdot E_{\text{gap}}^{X\text{N}} - b^{X\text{GaN}} \cdot x \cdot (1-x) \quad (X = \text{In ou Al}) \quad (1.1)$$

où $b^{X\text{GaN}}$ est le coefficient de non linéarité dont les valeurs pour l'InGaN et l'AlGaN pourront respectivement être trouvées dans les références [15–17] et [18, 19]. L'utilisation des alliages ternaires permet ainsi, en théorie, de couvrir l'intégralité du spectre UV avec l'AlGaN et du spectre visible avec l'InGaN.

Les travaux présentés dans ce document se sont focalisés sur l'étude de la croissance du GaN. La structure de bande calculée pour ce matériau est présentée sur la figure 1.6(a). Le minimum de la bande de conduction est bien au même endroit que le maximum de la bande de valence (au

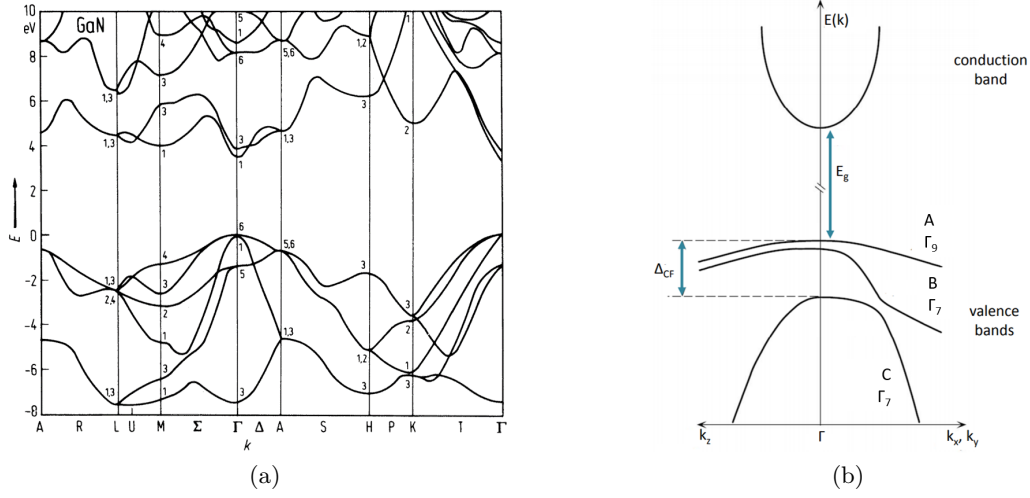


FIGURE 1.6 – (a) Structure de bande calculée pour le GaN wurtzite [20]. (b) Schéma de la structure de bande au voisinage de Γ [21].

centre de la première zone de Brillouin Γ) faisant du GaN un matériau au gap direct. Lorsque la bande de valence est étudiée en détail en ce point, on remarque qu'elle est en fait constituée de trois bandes d'énergies (cf. figure 1.6(b)). Cette séparation des bandes est due à la faible symétrie de la structure wurtzite ainsi qu'à l'interaction spin-orbite. Il en résulte trois excitons (notés A, B et C) associés à ces trois bandes d'énergies.

1.1.2.2 Impact de la contrainte sur l'énergie de gap

La déformation de la maille d'un matériau modifie ses propriétés électroniques et optiques. La synthèse des nitrures d'élément III est très largement faite par épitaxie sur un substrat de nature différente (cf paragraphe 1.3). Des contraintes sont générées dans le film cristallin déposé et ses propriétés sont alors modifiées. Il a été montré que l'énergie des excitons A, B et C du GaN varie en fonction de son niveau de contrainte biaxiale [22]. Le comportement théorique des bandes de valence est obtenu en calculant l'Hamiltonien dérivant d'un champ cristallin à symétrie wurtzite, en centre de zone :

$$\begin{aligned}
 E_{\Gamma_9} &= E_0 + \Delta_1 + \Delta_2 \cdot a_z \cdot \epsilon_{zz} + a_x \cdot (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + b_z \cdot \epsilon_{zz} + b_x \cdot (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) \\
 E_{\Gamma_7^\pm} &= E_0 + \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2} + a_z \cdot \epsilon_{zz} + a_x \cdot (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + \frac{b_z \cdot \epsilon_{zz} + b_x \cdot (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy})}{2} \\
 &\quad \pm \frac{\sqrt{[\Delta_1 - \Delta_2 + b_z \cdot \epsilon_{zz} + b_x \cdot (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy})]^2 + 8 \cdot \Delta_3^2}}{2}
 \end{aligned}$$

où E_0 est l'énergie excitonique du matériau en l'absence de contrainte, ϵ_{xx} , ϵ_{yy} et ϵ_{zz} les composantes du tenseur de déformation, a_x , a_z , b_x et b_z les potentiels de déformations et Δ_1 , Δ_2 et Δ_3 les paramètres associés à la séparation des bandes de valence dont les valeurs peuvent être trouvées dans la référence [23]. Dans le cas de l'épitaxie de GaN sur un substrat de nature différente, nous verrons que la contrainte biaxiale dans le plan de la couche cristalline $\epsilon_{xx} (= \epsilon_{yy})$

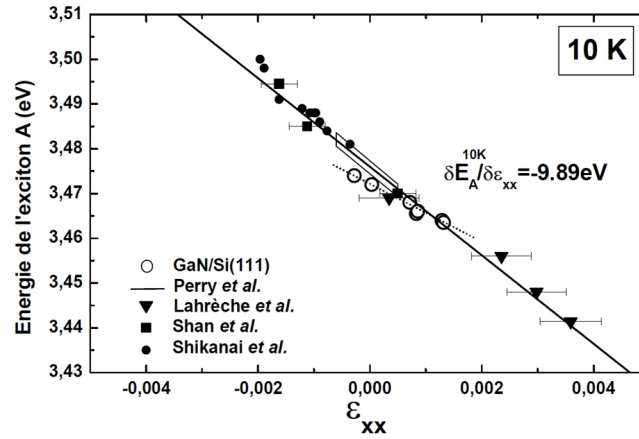


FIGURE 1.7 – Energie de l'exciton A mesuré à 10 K en fonction du niveau de déformation biaxiale dans le GaN, mesuré par DRX à température ambiante [24]. Les données présentées dans cette figure sont en partie tirées des travaux présentés dans les références [25–28].

est proportionnelle à ϵ_{zz} . L'énergie de l'exciton A (E_{Γ_9}) est donc elle aussi proportionnelle à la déformation du matériau.

Les résultats expérimentaux présentés sur la figure 1.7 confirme la relation linéaire qui relie l'énergie de l'exciton A au niveau de déformation biaxiale de la couche de GaN épitaxiée. Des états de contraintes différents sont obtenus en utilisant des substrats de croissance de nature différente (saphir, 6H-SiC et Si (111)). Un potentiel de déformation constant est alors défini :

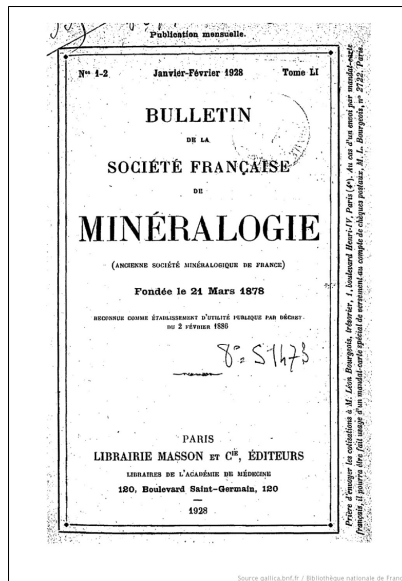
$$\frac{\partial E_A^{10K}}{\partial \epsilon_{xx}} \approx -9.9 \text{ eV} \quad (1.2)$$

La relation $E_A^{10K} = E_A^{relaxé} + \frac{\partial E_A^{10K}}{\partial \epsilon_{xx}} \cdot \epsilon_{xx}$ permet ainsi l'estimation du niveau de contrainte dans la couche cristalline de GaN à partir de la mesure de l'énergie de l'exciton A. Pour une utilisation correcte de ce potentiel de déformation, il est crucial de garder en tête que l'énergie de l'exciton A est mesuré à basse température (10 K) alors que la mesure de la déformation du GaN est faite à l'ambiante.

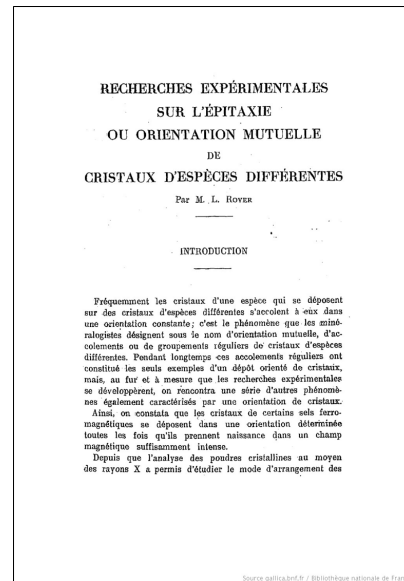
Il serait plus rigoureux de comparer ces deux paramètres à la même température. La différence de dilatation thermique entre les couches de GaN et leur substrat génère une contrainte au refroidissement. Le niveau de déformation du GaN, dû à un écart de température, est alors directement lié à la dilatation du substrat. Pour être plus précis, le potentiel de déformation présenté ci dessus n'est en fait constant que pour un substrat d'épitaxie fixé.

1.2 L'épitaxie

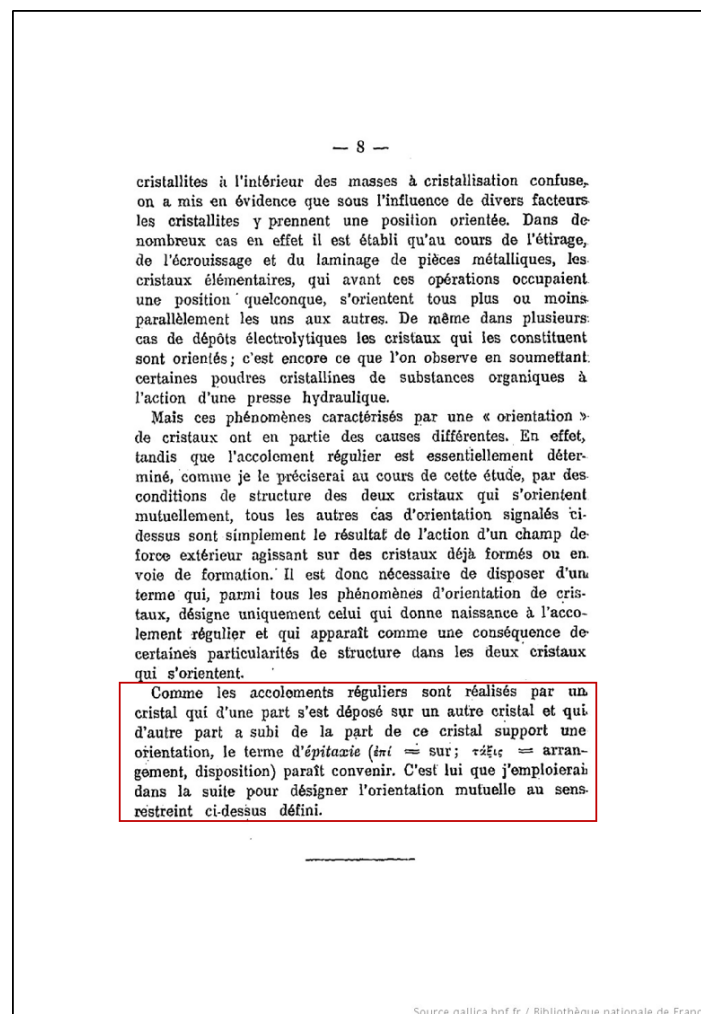
Les solides cristallins présents dans la nature observent des morphologies polyédriques. Dès le XVIII^{ème} siècle, les minéralogistes ont pensé que la forme des cristaux était intimement liée à une structure interne du matériau. Il a aussi été observé dans la nature que deux cristaux de natures différentes pouvaient apparaître avec une orientation unique révélée par des facettes parallèles. Dès lors, la reproduction en laboratoire de cette configuration a été explorée. En



(a)



(b)



(c)

FIGURE 1.8 – Extraits du bulletin national de la société française de minéralogie de 1928 [29].

1836, Frankenheim réussit pour la première fois la croissance "parallèle" de nitrate de sodium sur de la calcite par croissance cristalline en solution [30]. La découverte des rayons X en 1912 permit très rapidement l'étude des structures internes des cristaux. Dans ce contexte, l'étude systématique de la synthèse de matériaux sur des cristaux de nature différente, menée par Royer, permit de définir les premières règles pour l'obtention d'un "accolement" de deux matériaux avec une "orientation mutuelle". Il baptisa ce phénomène "épitaxie" du grec "epi" = sur et "taxis" arrangement en 1928 (cf figure 1.8) et en définit les premières règles :

"Pour qu'il y ait épitaxie entre cristaux d'espèces différentes, il est nécessaire et suffisant que deux, peut être trois, conditions se trouvent remplies simultanément, à savoir :

- I) qu'il existe une maille plane simple ou multiple simple quasi-identique en forme et en dimensions dans les deux réseaux ; la condition est remplie à fortiori quand ce sont les mailles à 3 dimensions elles-mêmes qui coïncident dans les deux cristaux ;
- II) que les ions du cristal orienté, qui remplacent des ions du cristal support dans la croissance, soient tous de même polarité qu'eux ;
- III) que le mode d'enchaînement des éléments soit identique dans les deux substances ; toutefois cette troisième condition n'est pas aussi bien établie que les première et deuxième. Quand nos connaissances sur le mode de liaison des particules entre elles dans les cristaux seront plus avancées, des recherches ultérieures permettront de mieux préciser ce point" [29].

L'épitaxie est donc un phénomène d'orientation mutuelle entre deux matériaux cristallins dont l'un est utilisé comme substrat pour la synthèse du second. L'utilisation d'un substrat monocristallin permet donc la synthèse de matériaux eux aussi monocristallins, si les conditions précédemment évoquées sont remplies. L'arrangement périodique des atomes du substrat permet en effet de contrôler la position des atomes déposés sur sa surface et ce, pour un désaccord de paramètre de maille inférieur à 15 % indique Royer.

L'émergence de l'industrie des semiconducteurs dans les années 1960 a renforcé l'intérêt porté à l'étude de l'épitaxie pour la synthèse d'hétérostructures cristallines. Aujourd'hui, une grande variété de composants électroniques, magnétiques, photoniques sont fabriqués en utilisant des techniques d'épitaxie. Leur développement a notamment contribué à la miniaturisation de ces composants.

Epitaxie est un terme générique qui regroupe l'homoépitaxie, lorsque le substrat et le matériau épitaxié sont identiques et l'hétéroépitaxie dans le cas où ils sont de nature différente.

1.3 L'hétéroépitaxie classique des III-N

1.3.1 Historique

Les propriétés optiques et électroniques du GaN, évoquées plus tôt dans ce chapitre, en font un excellent candidat pour la fabrication de dispositifs photoniques. Cependant, les méthodes de cristallogenèse classiques, basées sur la solidification (procédés de Czochralski, de Bridgman-Stockbarger, de Verneuil, etc), sont extrêmement difficiles à mettre en place dans le cas du GaN car sa température de fusion est très élevée (≈ 2500 °C [31]) et, dans ces conditions, la pression partielle de N_2 nécessaire à la stabilisation du GaN est estimée à 45 000 atm [32, 33].

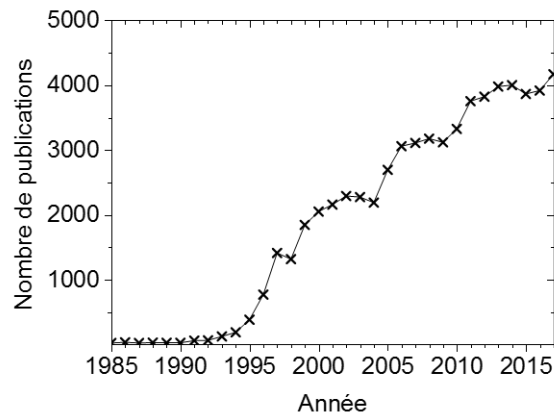


FIGURE 1.9 – Nombre de publications contenant le mot GaN dans le titre, le résumé ou les mots clés en fonction des années (source : scopus.com).

La synthèse du GaN et, de manière plus générale, des matériaux III-N par solidification n'est donc pas vraiment réalisable.

A la différence de la solidification, les méthodes d'élaboration par épitaxie permettent la synthèse de matériaux cristallins hors équilibre thermodynamique et donc dans des atmosphères plus facilement atteignables en laboratoire. La mise en place et le développement du procédé d'épitaxie pour la synthèse de films minces de GaN est une histoire bien loin d'être simple et linéaire [33]. L'étude des propriétés du GaN commence dès 1931 [34] mais il faudra attendre 1985 pour qu'une stratégie d'épitaxie soit mise en place pour la croissance d'une couche de GaN d'une qualité cristalline suffisante à la réalisation de dispositifs [35]. En déposant une couche tampon d'AlN à basse température (*buffer layer* en anglais) sur le substrat de saphir, juste avant d'entamer l'épitaxie de GaN, Amano et al. ont proposé une stratégie d'épitaxie (par EPVOM) pour la fabrication de couches de GaN. Qu'elle soit en GaN ou en AlN, l'utilisation d'une telle couche tampon déposée à basse température est encore à ce jour le schéma de croissance communément utilisé pour l'épitaxie de GaN sur saphir. La température et l'épaisseur de cette première couche est d'ailleurs critique dans le procédé d'élaboration dont les mécanismes de croissance seront détaillés plus tard dans le document (paragraphe 3.1.3) [36].

Amano et al., en proposant une stratégie d'épitaxie (par EPVOM) pour la croissance de couches de GaN aux propriétés cristallines remarquables, ont initié un nouvel élan dans l'étude de ce matériau (cf. figure 1.9). Les travaux sur le dopage p et par la suite la réalisation de la première LED bleue lui vaudront d'ailleurs le prix Nobel de Physique 2014.

1.3.2 Les différentes techniques

La croissance des nitrures d'éléments III est à l'heure actuelle réalisée ou étudiée par différentes techniques. Bien que l'hétéroépitaxie sur saphir soit à l'origine de l'histoire de la cristallisation du GaN, d'autres techniques sont explorées, notamment pour la synthèse de cristaux de GaN massifs. Pour les raisons que nous avons précédemment évoquées, les techniques de solidifications classiques sont difficilement transposables pour la croissance monolithique du GaN. Cependant, des procédés alternatifs d'homoépitaxie ont été mis en place pour la synthèse de

cristaux massifs de GaN tels que l'épitaxie en phase liquide avec un flux de sodium [37] ou encore la méthode ammonothermale [38]. Ces techniques permettent certes la formation de cristaux massifs de GaN d'une cristallinité remarquable (densités de dislocations très faibles $\approx 10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-2}$) mais restent encore pour l'heure inadaptées aux exigences industrielles (vitesse de croissance, format, disponibilité, etc).

Les techniques d'hétéroépitaxie restent donc les techniques les plus communément utilisées notamment pour la fabrication des dispositifs commerciaux. Trois d'entre elles sont largement utilisées que ce soit pour l'étude du matériau ou pour la fabrication industrielle de composants à base de nitrures d'élément III :

- **EJM** : épitaxie par jet moléculaire (ou MBE de l'anglais *molecular beam epitaxy*).
 Dans cette technique, la synthèse de GaN est initiée par des flux atomiques en espèces actives dans une atmosphère ultra-vide. Une source de gallium chauffée autour de 900 °C permet l'évaporation d'atomes de l'élément III nécessaires à la formation du GaN. L'élément V est quant à lui obtenu soit par une source plasma produisant des radicaux de N_2 , soit par une source gazeuse telle que l'ammoniac. Cette technique est particulièrement avantageuse pour la synthèse de structures multicouches complexes où les interfaces doivent être abruptes. Elle permet en effet un contrôle rigoureux de l'épaisseur de la couche déposée. L'environnement ultravide permet l'utilisation de techniques d'analyse in-situ pour la surveillance de la morphologie et de la qualité cristalline de la couche (par exemple la diffraction des électrons de hautes énergie en incidence rasante (RHEED)). Cette technique est en revanche moins adaptée à la croissance de couches d'épaisseur supérieure à quelques microns puisque la vitesse de croissance du GaN est généralement inférieure à $2 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$.
- **EPVH** : épitaxie en phase vapeur aux halogénures (ou HVPE de l'anglais *hydride vapour phase epitaxy*).
 L'EPVH est une seconde technique qui permet au contraire la croissance de couches épaisses (supérieures à quelques μm) puisqu'elle peut présenter des vitesses de croissance élevées supérieure à $100 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$. En revanche, elle ne permet pas la synthèse de multicouches aux interfaces précisément contrôlées comme l'EJM. Cette technique est par exemple employée pour la fabrication de GaN "freestanding" [39]. Une couche très épaisse ($> 500 \mu\text{m}$ sur saphir) est épitaxiée, puis elle est séparée de son substrat de croissance pour former une couche de GaN autonome. Pour la synthèse, un précurseur gazeux chloré est utilisé comme source en élément III. Il est formé par la réaction entre le gallium liquide et un chlorure. L'élément V est quant à lui issu de la décomposition de l'ammoniac. Le mélange de ces deux gaz permet la synthèse de GaN dans une enceinte chauffée aux environs de 1000°C. Dans cette technique, H_2 et / ou N_2 sont utilisés comme gaz vecteur.
- **EPVOM** : épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (ou MOVPE de l'anglais *metalorganic vapour phase epitaxy*).
 Cette technique, utilisée pour l'hétéroépitaxie du GaN, apparaît comme un compromis

intéressant entre les deux techniques présentées ci-dessus. Elle offre à la fois des vitesses de croissance raisonnables et la possibilité de réaliser des structures multicouches aux interfaces abruptes. En comparaison avec l'EJM, elle est beaucoup plus simple à mettre en œuvre puisque la gamme de pression utilisée est beaucoup plus proche de la pression atmosphérique. En revanche, les caractérisations in situ disponibles pour cette technique (éllipsométrie et réflectivité) sont moins performantes que le RHEED pour analyser la qualité du matériau épitaxié. L'EPVOM est aujourd'hui une technique d'épitaxie très largement utilisée dans l'industrie des semiconducteurs pour la fabrication de composants. Le mécanisme de synthèse sur lequel se base cette technique sera développé plus tard dans ce manuscrit (cf. paragraphe 3.1.1).

Caractéristiques	EJM	EPVOM	EPVH
Température de croissance (°C)	500-900	700-1100	900-1100
Pression de croissance (mbar)	10^{-8}	50-800	500-1000
Vitesse de croissance ($\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)	< 2	1-5	10-300
Avantages	Maîtrise des interfaces, des épaisseurs et de la composition Suivi in situ de la croissance (RHEED)	Maîtrise des interfaces, des épaisseurs et de la composition Croissance rapide Croissance possible sur plusieurs substrats et / ou substrats de grandes dimensions	Croissance rapide de couches épaisses
Inconvénients	Système fonctionnant sous ultravide Faible vitesse de croissance Croissance sur un seul substrat à la fois (de diamètre limité)	Moins bon suivi in situ qu'en EJM Grande quantité d'ammoniaque nécessaire	Mauvaise maîtrise des interfaces

TABLE 1.3 – Tableau comparatif des caractéristiques des différentes techniques d'hétéroépitaxie utilisées pour la synthèse du GaN (adapté de [40]).

Les caractéristiques de ces trois techniques utilisées pour l'hétéroépitaxie du GaN sont résumées dans le tableau 1.3. Dans ce travail seule la croissance de GaN sur graphène par EPVOM est étudiée.

1.3.3 Les différents substrats

La sélection de la nature du substrat utilisé pour l'hétéroépitaxie du GaN est également cruciale. Les propriétés de la couche de GaN épitaxiée vont être en partie liées à ce choix. Deux substrats cristallins sont historiquement associés à la synthèse de films cristallins de GaN : le saphir et le SiC.

Paramètres	GaN	Al ₂ O ₃	6H-SiC	Si (001)	Graphène
Type de matériau	3D SC	3D Isolant	3D SC	3D SC	2D SM
Paramètre de maille dans le plan à 300 K (Å)	3.1878	$\frac{a}{\sqrt{3}} = 2.747$	3.080	$\frac{a\sqrt{2}}{2} = 5.43$	2.47
Désaccord de paramètre de maille avec le GaN (%)	0	16.1	3.4	-17	29.1
Coefficient d'expansion thermique (10^{-6} K^{-1})	5.6	7.5	4.7	2.59	–
Différence de coefficient d'expansion thermique (%)	0	-26	19	116	–
Contrainte résiduelle (dans le plan) dans le GaN due à l'hétéroépitaxie	Nulle	Compression	Tension	Tension	–
Taille maximale des substrats disponibles (pouces)	4	6	6	12	6

TABLE 1.4 – Comparaison des substrats utilisés comme substrat pour l'hétéroépitaxie du GaN. Les abréviations SC et SM signifient respectivement semiconducteur et semi-métal.

Parmi ces deux types de substrat, le SiC hexagonal est le matériau qui est le plus proche du GaN en terme de paramètre de maille et de coefficient de dilatation thermique (CET). Le saphir est pourtant bien plus communément utilisé comme substrat pour l'épitaxie du GaN. Cette opposition s'explique par le fait que l'importante différence de comportement en température génère une contrainte compressive (dans le plan d'épitaxie) dans le cas du GaN sur saphir alors qu'elle est en tension dans le cas du GaN sur SiC. Comme nous le verrons dans le prochain paragraphe une contrainte en tension peut être très dommageable pour l'intégrité de la couche épitaxiée. Le saphir est ainsi, à l'heure actuelle encore, largement utilisé comme substrat pour l'épitaxie alors que sa compatibilité d'un point de vue épitaxie avec le GaN n'est pas optimale.

Depuis les années 1990, de nombreux travaux ont également exploré la possibilité d'utiliser le silicium orienté (001) ou (111) dans l'optique de rendre l'intégration du GaN compatible avec les technologies silicium [41, 42]. Cependant, d'un point de vue épitaxie, la configuration est encore plus défavorable (-17 % de différence de paramètre de maille et 116 % de différence de CET).

En somme, les substrats utilisés pour l'hétéroépitaxie du GaN sont encore aujourd'hui bien loin du substrat idéal qui aurait à la fois un paramètre de maille et une dilatation thermique tous deux similaires à ceux du GaN. Le tableau 1.4 synthétise les caractéristiques des substrats utilisés classiquement pour l'hétéroépitaxie du GaN. Pour comparaison, celles du graphène sont

ajoutées bien que ce type de substrat, étudié dans ce document, soit associé à un tout autre mécanisme de croissance (cf. paragraphe 1.4).

1.3.4 Les contraintes liées à l'hétéroépitaxie

1.3.4.1 Etat de contrainte induit par l'hétéroépitaxie

Les différentes natures du matériau substrat et de celui à épitaxier ne permettent pas l'obtention d'une interface parfaitement relaxée, sans contrainte. Bien au contraire, l'hétéroépitaxie crée un état de contrainte biaxial dans la couche épitaxiée qui a principalement deux origines : la différence de paramètre de maille entre les deux matériaux et leur différence de coefficient d'expansion thermique.

La déformation occasionnée dans la couche de GaN pour accommoder sa maille avec celle de son substrat d'épitaxie peut être décrite par différents régimes. De manière générale, la déformation des matériaux ductiles est en effet caractérisée par un régime élastique qui est lui même suivi par un régime dit plastique. Au cours du premier, la déformation et la contrainte sont reliées par une relation linéaire ; la déformation est réversible. Si la déformation est supérieure à la limite d'élasticité, on entre dans le régime plastique au cours duquel la déformation est cette fois-ci irréversible (formation de dislocations, etc). A partir de l'état de contrainte d'un matériau, le domaine de déformation (réversible ou irréversible) peut donc être déterminé en appliquant un critère de plasticité par exemple énergétique.

a) Énergie élastique

Si l'on se place dans le cadre des petites déformations, la contrainte et la déformation des couches de nitrures d'élément III peuvent être reliées par la loi de Hooke :

$$\sigma = \mathbf{C} \cdot \epsilon \quad (1.3)$$

où σ et ϵ sont respectivement les tenseurs des contraintes et des déformations dans le matériau et où $\mathbf{C}$ est le tenseur des coefficients élastiques du matériau étudié. Dans le cas des nitrures d'élément III, la symétrie hexagonale permet de réduire $\mathbf{C}$ à une matrice 6×6 à cinq coefficients indépendants. Dans un repère orthonormé ($\mathbf{x}$, $\mathbf{y}$, $\mathbf{z}$) où $\mathbf{x}$ et $\mathbf{y}$ sont dans le plan du substrat et où $\mathbf{z}$ coïncide avec la direction de croissance, on a :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{xy} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} \end{pmatrix} \quad (1.4)$$

Les valeurs des constantes élastiques du GaN sont par exemple rapportées dans les références [43–46].

La projection sur l'axe $\mathbf{z}$ de l'équation 1.4 nous donne notamment l'équation :

$$\sigma_{zz} = C_{13} \cdot \epsilon_{xx} + C_{13} \cdot \epsilon_{yy} + C_{33} \cdot \epsilon_{zz} \quad (1.5)$$

Or, dans le cas de l'hétéroépitaxie du GaN, on peut supposer que la contrainte est plane et biaxiale ($\sigma_{zz} = 0$ et $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$). On a donc :

$$0 = 2 \cdot C_{13} \cdot \epsilon_{xx} + C_{33} \cdot \epsilon_{zz} \quad (1.6)$$

D'où,

$$\epsilon_{zz} = -\frac{2 \cdot C_{13}}{C_{33}} \cdot \epsilon_{xx} \quad (1.7)$$

La contrainte du matériau dans le plan d'épitaxie ($(\mathbf{x}, \mathbf{y})$) peut alors être directement reliée à sa déformation dans le même plan (équations 1.7 et 1.4) :

$$\sigma_{ii} = \left(C_{11} + C_{12} - 2 \cdot \frac{C_{13}^2}{C_{33}} \right) \cdot \epsilon_{ii} \quad \text{où } i = x, y \quad (1.8)$$

On peut alors définir le module biaxial M par :

$$M = C_{11} + C_{12} - 2 \cdot \frac{C_{13}^2}{C_{33}} \quad (1.9)$$

L'énergie élastique emmagasinée dans le matériau par unité de volume est défini, en notation d'Einstein, par :

$$\frac{E_{\text{élastique}}}{V} = \frac{1}{2} \cdot \sigma_{ij} \cdot \epsilon_{ij} \quad (1.10)$$

Dans notre cas il est judicieux d'exprimer l'énergie surfacique du système pour faire apparaitre h l'épaisseur de la couche épitaxiée.

$$\frac{E_{\text{élastique}}}{S} = \frac{1}{2} \cdot \sigma_{ij} \cdot \epsilon_{ij} \cdot h \quad (1.11)$$

Finalement l'énergie élastique dans le matériau s'écrit :

$$\frac{E_{\text{élastique}}}{S} = M \cdot \epsilon_{\mathbf{xx}}^2 \cdot h \quad (1.12)$$

b) Déformation due à la différence de paramètre de maille

L'accommodation de la maille du matériau épitaxié à celle du matériau substrat génère une déformation de la première. Si le paramètre de maille dans le plan d'épitaxie de la couche (a_c) est supérieur (respectivement inférieur) à celui du substrat (a_s), le film déposé est alors en compression (tension) dans le plan (cf. figure 1.10). L'énergie élastique du système {couche + substrat} s'écrit :

$$E_{\text{élastique}} = M_c \cdot \epsilon_c^2 \cdot h_c + M_s \cdot \epsilon_s^2 \cdot h_s \quad (1.13)$$

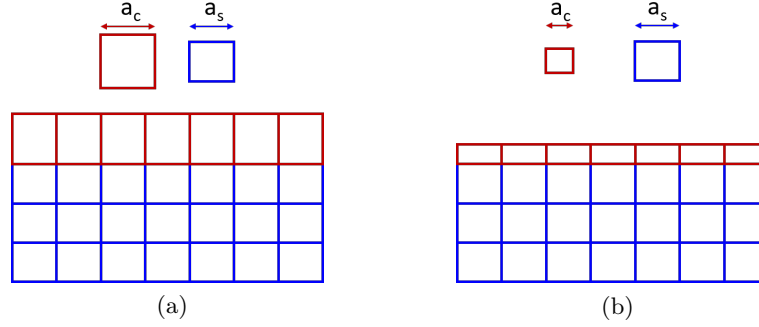


FIGURE 1.10 – Schémas illustrant les contraintes dans le plan (a) en compression et (b) en tension des couches épitaxiées qui résultent de la différence de paramètre de maille entre couche et substrat.

Or,

$$\epsilon_i = \frac{a - a_i^0}{a_i^0} \quad \text{où } i = c, s \quad (1.14)$$

où a est le paramètre de maille à l'équilibre de la structure et a_c^0 et a_s^0 sont les paramètres de maille des matériaux relaxés constituant respectivement la couche et le substrat. On peut également calculer le paramètre de maille à l'équilibre du système considéré (paramètre de maille pour lequel l'énergie élastique est minimale) :

$$a = a_c^0 \cdot a_s^0 \cdot \frac{M_c \cdot h_c \cdot a_s^0 + M_s \cdot h_s \cdot a_c^0}{M_c \cdot h_c \cdot (a_s^0)^2 + M_s \cdot h_s \cdot (a_c^0)^2} \quad (1.15)$$

En combinant les équations 1.14, 1.15 et 1.12, la déformation dans le plan et donc l'énergie élastique du système due à la différence de paramètre de maille entre substrat et couche, peut être estimée.

c) Déformation due à la différence de dilatation thermique

La température à laquelle le GaN et plus généralement les nitrures d'élément III sont épitaxiés est élevée, supérieure à 500°C (cf. tableau 1.3). Pendant le refroidissement, une déformation de la couche épitaxiée va alors être amorcée par la différence de dilatation thermique entre le substrat et la couche.

Pour estimer cette déformation thermo-élastique, revenons à la définition du coefficient d'expansion thermique (CET) α .

$$\alpha = \frac{1}{a} \cdot \frac{\partial a}{\partial T} \quad (1.16)$$

où a est le paramètre de maille du matériau considéré et T la température. Ainsi la déformation thermo-élastique exercée par le substrat sur la couche épitaxiée s'écrit :

$$\epsilon_{th} = \int_{T_C}^{T_{amb}} (\alpha_s(T) - \alpha_c(T)) dT \quad (1.17)$$

où α_c et α_s sont respectivement les CET de la couche et du substrat, T_C la température d'épitaxie et T_{amb} la température ambiante.

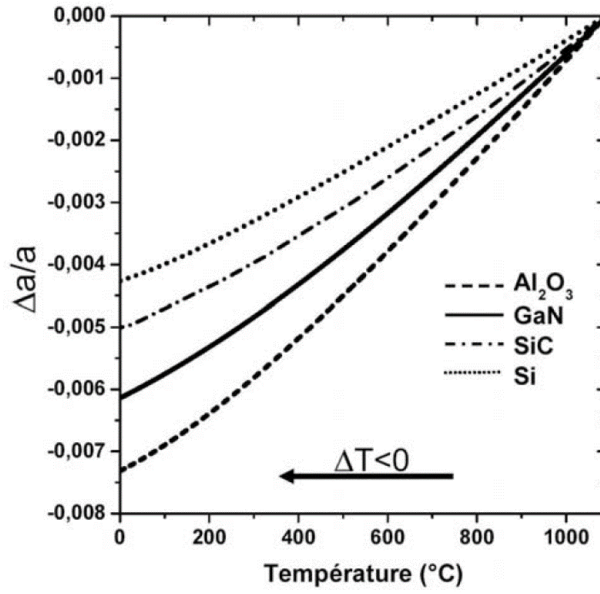


FIGURE 1.11 – Dilatation thermique du GaN et de certains de ses substrats potentiels (saphir, SiC et Si) au cours d'un refroidissement de 1060°C à 0°C. Pour chaque matériau, le paramètre de maille de référence est celui qui le caractérise à 1060°C [24].

Au cours du refroidissement (T variant de T_C à T_{amb}) deux configurations simples peuvent être identifiées :

- si $\alpha_c(T) < \alpha_s(T) \forall T \in [T_{amb}, T_C]$

La déformation ϵ_{th} est négative et la couche épitaxiée subit donc une contrainte thermo-élastique en compression dans le plan d'épitaxie au cours du refroidissement.

- si $\alpha_c(T) > \alpha_s(T) \forall T \in [T_{amb}, T_C]$

La déformation ϵ_{th} est positive et la couche épitaxiée subit donc une contrainte thermo-élastique en tension dans le plan d'épitaxie au cours du refroidissement.

La figure 1.11 présente l'évolution de la déformation thermo-élastique du GaN et de ses substrats potentiels pour un refroidissement de la température typique d'épitaxie (1060°C) jusqu'à 0°C. Sur chaque courbe, les pentes des tangentes en chaque point sont en fait les CET ($\alpha(T)$) des différent matériaux. En accord avec ce qui a été décrit dans le paragraphe précédent (1.3.3), l'analyse de cette figure fait apparaitre que :

- $\forall T \in [T_{amb}, T_C], \alpha_{GaN}(T) < \alpha_{saphir}(T)$. Le substrat de saphir se rétracte donc plus que le GaN lorsque la température de l'hétérostructure est abaissée. La contrainte thermo-élastique, générée dans la couche de GaN est alors, en compression dans le plan.
- A l'inverse $\forall T \in [T_{amb}, T_C], \alpha_{GaN}(T) > \alpha_{SiC}(T)$. Le substrat de SiC se rétracte donc moins que le GaN lorsque la température de l'hétérostructure est abaissée. La contrainte thermo-élastique, générée dans la couche de GaN après épitaxie sur SiC est donc en tension dans le plan.

d) Épaisseur critique

La déformation élastique de la couche associée à l'hétéroépitaxie peut être estimée en tenant

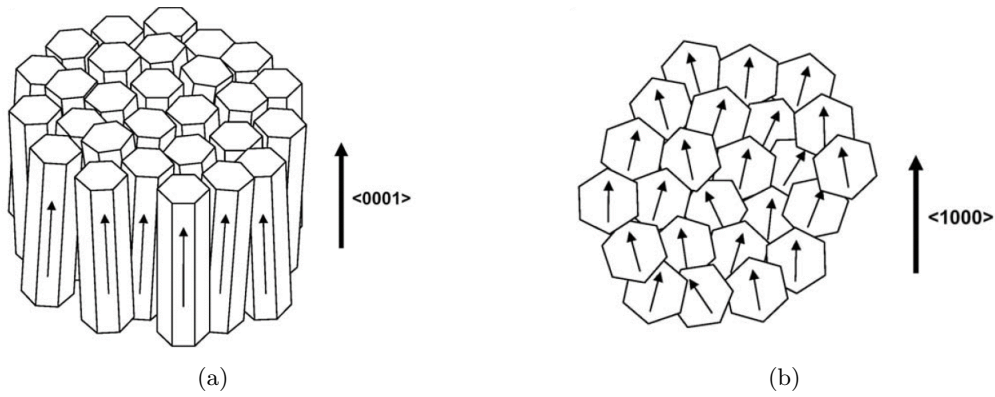


FIGURE 1.12 – Représentations schématiques de la désorientation des germes de GaN dans la direction de croissance (a) et dans le plan de croissance (b) qui est à l'origine de la création des dislocations traversantes [24].

compte des deux contributions détaillées ci-dessus : la déformation due au désaccord de paramètre de maille (équations 1.14 et 1.15) et celle liée à la différence de dilatation thermique (équation 1.17). L'énergie élastique stockée dans le matériau épitaxié peut alors, elle aussi, être évaluée par l'équation 1.12. Ainsi, pour un système {matériau substrat, matériau épitaxié} fixé l'énergie élastique n'est fonction que de l'épaisseur de la couche déposée.

Deux cas de figure se distinguent :

- soit l'énergie élastique stockée dans le matériau est inférieure au seuil de plasticité. On parle alors de croissance pseudomorphique et la couche de GaN n'est déformée qu'élastiquement (déformation réversible) ;
- soit l'énergie élastique stockée dans le matériau est supérieure au seuil de plasticité. Dans ce cas, on parle de croissance métamorphique et la couche de GaN subit une déformation plastique (irréversible).

Comme l'énergie élastique dépend de l'épaisseur de la couche épitaxiée (h), on définit une épaisseur critique (h_c) pour laquelle l'énergie élastique emmagasinée dans le matériau est égale au seuil plastique. Ainsi si $h < h_c$ la croissance est pseudomorphique tandis que si $h > h_c$ la croissance est métamorphique. La valeur de ce paramètre dépend bien entendu de la nature du substrat et de celle du matériau épitaxié mais aussi de la température de synthèse et donc de la technique de croissance. Dans le cas particulier de la croissance de GaN sur un substrat de saphir / AlN, l'épaisseur critique est estimée à 29 Å [47]. Que ce soit sur des substrats de saphir ou de SiC, l'hétéroépitaxie de GaN est caractérisée par un important désaccord de paramètre de maille et une différence de dilatation thermique notable (cf tableau 1.4). Les épaisseurs critiques sont donc très faibles (de quelques monocouches seulement) et les couches de GaN épitaxiées défectueuses.

1.3.4.2 Défauts cristallins

a) Dislocations

Le passage dans le domaine des déformations plastiques génère la création et la mise en mouvement de dislocations dans le matériau épitaxié et donc l'introduction de défauts dans son réseau

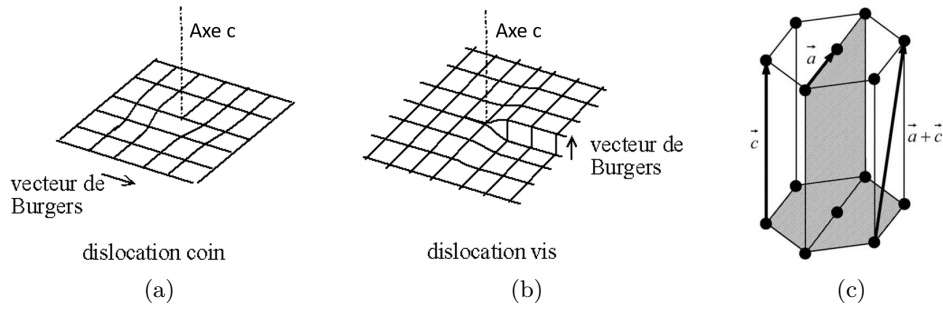


FIGURE 1.13 – Schémas de dislocations coin (a) et vis (b). (c) Directions des vecteurs de Burgers des dislocations observées dans la structure wurtzite que prennent les nitrures d'élément III.

cristallin. Les dislocations les plus communes dans les couches épitaxiées de nitrure d'élément III sont les dislocations dues au désaccord de paramètre de maille et les dislocations dites traversantes. Les dislocations du premier type sont confinées à l'interface d'épitaxie et permettent une relaxation plastique de l'énergie emmagasinée au cours de l'hétéroépitaxie. Les dislocations traversantes sont quant à elles issues de la mosaïcité des germes initiaux (cf. figure 1.12). Leur coalescence va en effet générer des dislocations aux joints de grains pour accommoder leur désorientation.

Dans les nitrures d'élément III, ces dislocations se déclinent en trois catégories (cf. figure 1.13) :

- les dislocations coin dont le vecteur de Burgers est parallèle à l'axe $\mathbf{a}$ et égal à $\frac{1}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle$. Elles sont appelées $\mathbf{a}$.
- les dislocations vis dont le vecteur de Burgers est parallèle à l'axe $\mathbf{c}$ et égal à $\langle 0001 \rangle$. Elles sont appelées dislocation $\mathbf{c}$.
- les dislocations mixtes $\mathbf{a}+\mathbf{c}$ provenant de l'interaction d'une dislocation coin avec une dislocation vis. Leur vecteur de Burgers est donc parallèle à $\mathbf{a} + \mathbf{c}$ et égal à $\frac{1}{3} \langle 11\bar{2}3 \rangle$.

Les dislocations sont des centres de recombinaisons non radiatives [48]. Dans les dispositifs émissifs à base de GaN, l'efficacité est alors réduite par leur présence, lorsque la longueur de diffusion des porteurs de charge est supérieure à la distance moyenne entre dislocations. Nous comprenons ici l'intérêt des efforts qui sont faits pour améliorer la qualité cristalline des matériaux III-N. A l'heure actuelle encore, les couches de GaN utilisées pour la fabrication industrielle de dispositifs à base de GaN utilisent un matériau dont la densité de dislocations est très élevée (10^8 à 10^{10} cm^{-2} [49]). L'amélioration de la qualité cristalline des couches de GaN reste donc un défi d'actualité à relever pour permettre l'amélioration des propriétés des dispositifs.

Bien d'autres défauts cristallins sont observés dans les couches de GaN issues de l'hétéroépitaxie. Dans la suite de ce paragraphe, quelques uns d'entre eux vont être revus.

b) Fautes d'empilement

La faute d'empilement dans le plan basal (BSF pour *basal stacking fault* en anglais), est un défaut couramment présent dans les couches de GaN issues de l'hétéroépitaxie. Il s'agit d'une divergence dans la régularité de la séquence d'empilement des plans atomiques qui forment la structure wurtzite. Ce défaut peut également être perçu comme l'insertion de la phase cubique

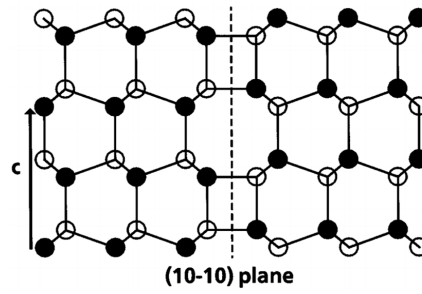


FIGURE 1.14 – Représentation schématique (en projection dans le plan $(11\bar{2}0)$) d'une IDB dans le plan $(10\bar{1}0)$ [50].

dans la structure wurtzite. Alors que cette dernière présente une séquence ABAB, l'empilement de la structure cubique est de type ABCABC. Une BSF consiste donc en l'insertion d'un ou plusieurs plans atomiques dans la séquence ABC dans l'empilement de type AB caractéristique de la structure wurtzite.

Plus précisément les BSF sont catégorisées en trois sous-groupes :

- **I1** : insertion d'une seule séquence cubique dans l'empilement régulier de la wurtzite (par exemple : ABAB**ABC**BCB) ;
- **I2** : insertion de deux séquences cubiques (par exemple : ABAB**ABCACAC**) ;
- **I3** : insertion d'au moins trois séquences cubiques (par exemple : ABAB**ABCABAB**).

c) Inversion de polarité

Dans certains cas, l'épitaxie de GaN génère des domaines caractérisés par une polarité variable ; tandis que certaines zones sont de polarité Ga d'autres sont de polarité N. A l'interface entre ces deux types de domaines, des défauts cristallins sont créés pour accommoder l'inversion de polarité : ce sont les parois d'inversion de domaine (IDB pour *inversion domain boundary* en anglais). La figure 1.14 présente un modèle dont la représentation permet de visualiser une structure possible pour les IDB.

d) Fissuration

La relaxation de l'énergie emmagasinée dans la couche au cours de l'épitaxie (due aux différences de paramètre de maille et de dilatation thermique entre le substrat et le matériau déposé) peut également se faire par fissuration. Lorsque le matériau épitaxié présente une contrainte (dans le plan) en tension d'une intensité élevée, des fissures sont alors observées. Dans le cas de la croissance de GaN sur SiC ou sur Si (111) par exemple, la contrainte générée dans la couche de GaN pendant le refroidissement est telle qu'elle se fissure (cf. 1.15).

Les couches épitaxiées étant cristallines, leur fissuration se fait dans des directions cristallographiques précises. Les calculs théoriques des énergies de surfaces de différents plans de la structure wurtzite ont montrés que les plans de clivage sont les plans $\{10\bar{1}0\}$ et que les fissures se propagent dans la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ [51]. Ces prévisions sont confirmées expérimentalement. Les fissures présentent en effet une orientation commune modulo 60° . La présence de ces défauts dans les couches de GaN est rédhibitoire pour leur utilisation par la suite, pour la fabrication

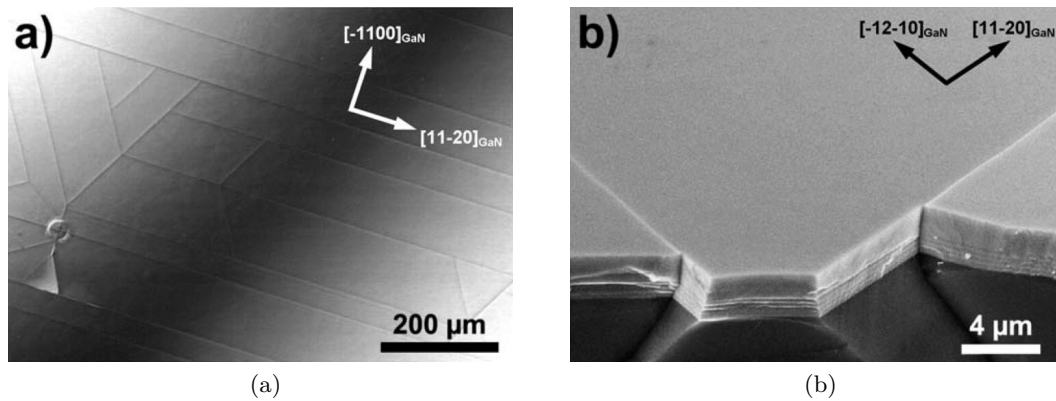


FIGURE 1.15 – Images (a) par microscopie optique et (b) MEB d'une couche de GaN épitaxiée sur Si (111) fissurée. Les fissures sont orientées suivant les directions $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ [24].

de dispositifs.

Dans ce paragraphe, la revue d'un certain nombre de défauts communément observés dans les couches de GaN issues de l'hétéroépitaxie permet d'évaluer la vraie nature du matériau GaN, pour l'heure disponible. Bien loin du cristal parfait, les couches de GaN épitaxiées sur saphir ou sur SiC sont très défectueuses. Il serait alors avantageux pour améliorer les performances des dispositifs à base de GaN de réduire la défectuosité de ces couches.

1.3.5 Différentes stratégies pour améliorer la qualité des couches épitaxiées

Différentes stratégies ont été développées pour améliorer la qualité du matériau épitaxié. Dans ce paragraphe nous ne prétendons pas faire une étude exhaustive de toutes les techniques développées à ce sujet mais nous présentons seulement celles qui nous apparaissent les plus pertinentes.

1.3.5.1 Ingénierie des contraintes

L'obtention d'une couche de GaN relaxée est un objectif très difficilement atteignable par hétéroépitaxie. La présence de fissures dans les couches de GaN épitaxiées sur Si et sur SiC ont poussé la communauté à développer des solutions pour gérer la contrainte liée au dépôt. La contrainte en tension, principalement due à la différence de dilatation thermique au cours du refroidissement après épitaxie du GaN sur Si ou SiC, peut être réduite en intercalant une ou des couches d'AlN ou d'AlGaIn. L'AlN étant le nitrure d'élément III ayant le paramètre de maille dans le plan le plus petit (3.112 Å), son intercalation (ou celui d'un de ces alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) permet de contraindre en compression ou de réduire la contrainte en tension d'une couche de GaN qui est déposée par dessus. La variation de température imposée à la structure au cours du refroidissement ne changeant pas, la contrainte globale de la couche de GaN finale, à température ambiante, est ainsi réduite. L'introduction d'AlN ou d'AlGaIn peut se faire soit par l'intermédiaire d'une couche à gradient de composition en aluminium variable ou soit par l'intermédiaire d'un super-réseau AlN / GaN ou AlGaIn / GaN.

L'utilisation de cette technique de gestion de la contrainte permet une réduction de la

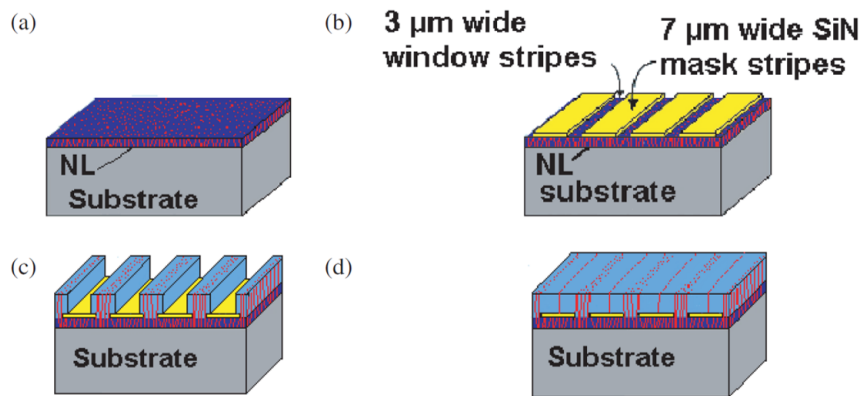


FIGURE 1.16 – Représentation schématique des étapes du procédé ELO [49].

contrainte en tension observée dans les couches de GaN épitaxiées sur Si ou SiC. La synthèse de couches de GaN de plusieurs microns d'épaisseur, sans apparition de fissure, devient donc possible sur ces substrats [52–55].

1.3.5.2 Réduction de la densité de dislocations

Comme nous l'avons évoqué plus tôt dans cette section, la réduction de la densité de dislocations dans les couches de GaN épitaxiées est un défi important à relever. Bien que les dispositifs à base de GaN soient d'ores et déjà fonctionnels, l'amélioration de la qualité cristalline des couches épitaxiées permettra l'augmentation de leurs performances.

a) ELO à une étape

La surcroissance latérale ou ELO pour *epitaxial lateral overgrowth* est une technique largement utilisée pour réduire la densité de dislocations des couches épitaxiées. Cette stratégie de croissance nécessite plusieurs étapes technologiques qui sont décrites sur la figure 1.16 :

- Croissance d'un film mince de GaN par épitaxie sur le substrat.
- La surface est ensuite recouverte par un masque (généralement en SiO₂ ou SiN) dans lequel des ouvertures sont préparées par un procédé conventionnel de lithographie et de gravure chimique. La surface de l'échantillon est alors binaire.
- La croissance du GaN est ensuite poursuivie. On parle de croissance sélective puisqu'elle ne débute que dans les ouvertures du masque, directement sur le GaN. La qualité du matériau épitaxié au cours de cette phase est similaire à celle de la couche de GaN élaborée à l'étape a).
- L'épitaxie est poursuivie jusqu'à coalescence complète des domaines voisins et obtention d'un film mince. Le matériau épitaxié latéralement au cours de cette étape est bien moins défectueux et ne présente en théorie pas de dislocations en surface. En revanche les joints de grains créés au moment de la coalescence sont des lieux où le GaN est défectueux.

L'EPVOM et l'HVPE permettent la sélectivité nécessaire à la mise en place de l'ELO. A l'inverse, la faible mobilité des espèces chimiques (faible température d'épitaxie) ne permet pas la mise en

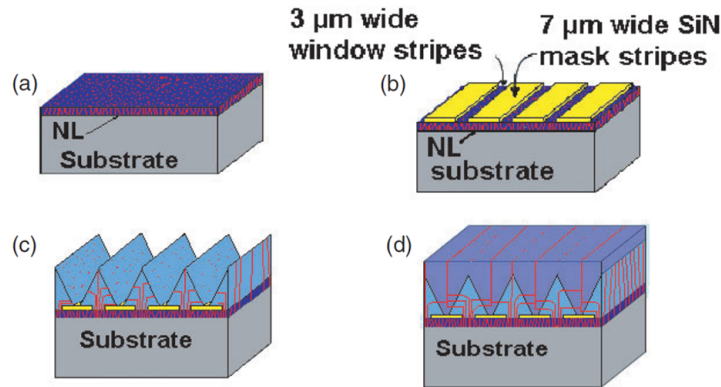


FIGURE 1.17 – Représentation schématique des étapes du procédé ELO à deux étapes [49].

place de cette technique en EJM. La mise en place et la maîtrise de ce procédé est complexe car il dépend à la fois des paramètres de croissance du GaN mais aussi du procédé technologique de fabrication du masque (orientation des ouvertures par exemple).

Par l'utilisation d'un masque, cette technique permet l'obtention de couches de GaN dont certaines régions sont de très bonne qualité cristalline. Grâce à l'ELO des densités de dislocations inférieures à 10^7 cm^{-2} ont en effet été atteintes dans les zones au dessus du masque, en utilisant un substrat de saphir [56, 57].

b) ELO à deux étapes

L'étape de reprise de croissance après dépôt du masque (étape c) du procédé décrit ci-dessus) peut être modifiée pour réduire encore la densité de dislocations des couches épitaxiées. Les conditions de croissance des étapes c) et d) du procédé ne sont alors plus les mêmes. Le procédé ELO se décline en quatre étapes (cf. figure 1.17) :

- a) et b) Idem au procédé ELO à une seule étape.
- c) Les conditions de reprise de croissance sont choisies de manière à favoriser la croissance verticale par rapport à la croissance latérale. La surcroissance de GaN présente alors une section triangulaire et non plus rectangulaire. La présence de ces facettes inclinées permet de courber les dislocations à 90° . Les études en microscopie électronique en transmission (TEM de l'anglais *transmission electron microscopy*) ont en effet démontré qu'au cours de cette étape, à la rencontre avec les flancs inclinés, les dislocations se courbent à 90° , dans le plan parallèle à la surface du substrat (cf. figure 1.18) [58].
- d) Les conditions de croissance sont ensuite modifiées pour favoriser cette fois-ci la croissance latérale des cristaux de GaN, jusqu'à coalescence complète et formation d'une couche lisse.

Par ce processus de courbure des dislocations, la densité de dislocations en surface de la couche est réduite. Bon nombre de dislocations traversantes, présentes au dessus de la zone non masquée dans le procédé ELO à une seule étape, sont éliminées. Par cette technique elles sont courbées et confinées dans la zone proche du masque.

c) Traitement SiN in-situ

Les procédés ELO requièrent des étapes technologiques ex-situ à la croissance de GaN pour

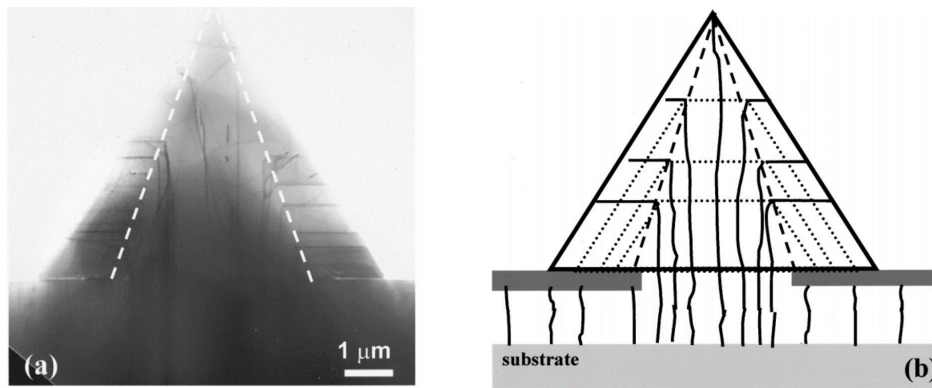


FIGURE 1.18 – (a) Images TEM et (b) représentation schématique d'un film de GaN après l'étape c) du procédé ELO à deux étapes. Dans le schéma présenté en b), les lignes en pointillé symbolisent la forme du cristal de GaN à différents instants de la croissance. Les lignes en trait plein représentent les dislocations [58].

la mise en forme du masque. Cependant, un masque auto-organisé peut être déposé sur une couche de GaN de manière in-situ (dans le réacteur de croissance) par un traitement SiN de la surface [59, 60]. Ce masque auto-organisé peut alors permettre le blocage des dislocations par les mécanismes exposés ci-dessus.

Dans ce paragraphe nous avons décrit rapidement quelques procédés technologiques développés pour améliorer la qualité des couches épitaxiées de nitrure d'élément III. Plus de 30 ans après le début de l'histoire de l'épitaxie de ces matériaux, la défektivité des couches utilisées pour la fabrication des dispositifs est encore très élevée. Cela montre toute la difficulté de la synthèse de cette famille de matériaux. Les techniques présentées dans ce paragraphe relèvent plutôt d'améliorations de la technique originelle mis en place pour l'épitaxie des III-N que d'alternatives en rupture. On peut alors se poser la question suivante : existe-t-il une méthode alternative qui pourrait être employée pour l'épitaxie des nitrures d'élément III en s'affranchissant des problématiques liées à l'hétéroépitaxie, telles que décrites dans ce chapitre ? Cette question apparaît sans doute très naïve aux yeux de l'homme du métier mais semble nécessaire à la réflexion pour trouver un chemin qui sorte des sentiers battus. Pour imaginer des techniques alternatives, il apparaît nécessaire de prendre du recul voire même d'imaginer ce qui apparaît inconcevable.

1.4 L'épitaxie Van der Waals des III-N

L'épitaxie Van der Waals est, de prime abord, une technique de synthèse qui semble répondre à la question posée à la fin du paragraphe précédent. Dans cette section nous allons d'abord définir cette technique puis nous verrons ce qu'elle peut en théorie apporter à la croissance cristalline des nitrures d'élément III.

1.4.1 L'épitaxie Van der Waals, principe et historique

L'épitaxie Van der Waals est définie dès 1984 par Koma et al. après avoir rapporté l'épitaxie de NbSe₂ sur un substrat de MoS₂ par EJM [61]. Cette équipe de recherche a donc démontré

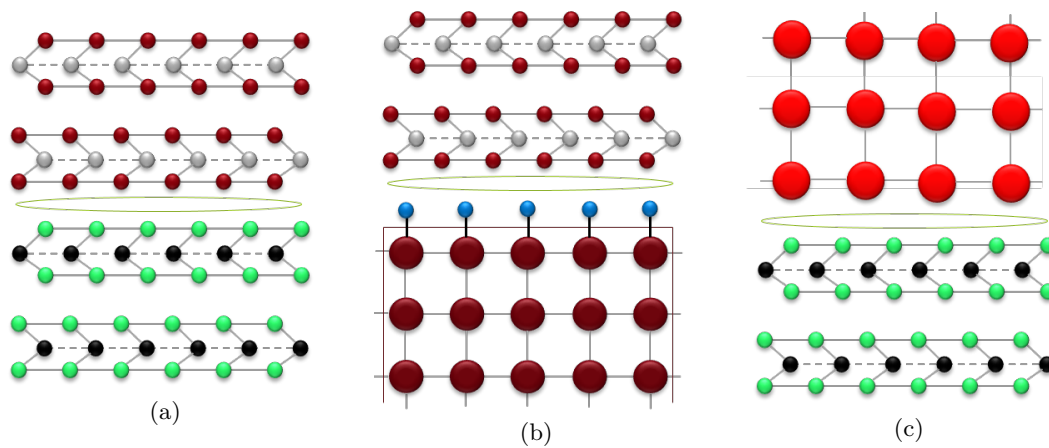


FIGURE 1.19 – Représentations schématiques des différentes configurations dans lesquelles l'épitaxie VdW a été démontrée : (a) matériau lamellaire sur matériau lamellaire [61], matériau lamellaire sur matériau 3D [62] et matériau 3D sur matériau lamellaire [63]. Dans tous les schémas, le gap de VdW présent à l'interface d'hétéroépitaxie est schématisé par un ovale vert.

la faisabilité de l'hétéroépitaxie d'un matériau lamellaire sur un autre (cf. figure 1.19(a)). On appelle ici matériau lamellaire tout matériau constitué d'un empilement de plans atomiques ayant des forces de liaison inter-plan beaucoup plus faibles que celles des liaisons intra-plan (le graphite est un exemple typique). Les forces faibles qui gouvernent l'interaction inter-plan sont communément considérées de type Van der Waals (VdW). L'interface d'épitaxie est, elle aussi, régie par des forces faibles de ce même type, d'où sa dénomination : épitaxie VdW. L'épitaxie VdW se différencie donc de l'épitaxie conventionnelle par le type d'interaction qui gouverne l'interface. Dans la première configuration l'interaction entre les deux matériaux ne se fait que par l'intermédiaire de forces de type VdW tandis que dans le cas de l'épitaxie conventionnelle elle se fait via des liaisons fortes (covalentes, ioniques ou métalliques). L'épitaxie VdW est ainsi caractérisée par un espace à l'interface d'hétéroépitaxie qui est appelé "gap de VdW".

Il existe une différence notable entre ce que l'on a appelé ici liaisons fortes et liaisons faibles. Les premières sont soit ioniques, covalentes ou métalliques et sont caractérisées par une énergie de liaison importante, de l'ordre de 1 eV/liaison. Les liaisons faibles, quant à elle, font référence aux interactions de type VdW qui sont issues de l'attraction entre dipôles permanents et/ou induits. Plus précisément, elles regroupent les forces de Keesom, de Debye et de London qui varient avec l'inverse de la distance entre les centres des dipôles à la puissance 7. Ces liaisons faibles ont une énergie typique de l'ordre de 0.01 eV/liaison, soit deux ordres de grandeur en dessous de celle des liaisons fortes.

Cette première étude révèle une partie du potentiel de cette technique. Alors que la différence de paramètre de maille dans le plan entre le NbSe₂ et le MoS₂ est d'environ 10 %, l'hétéroépitaxie du premier sur le second reste possible. L'interaction faible entre les deux matériaux semble donc rendre l'interface d'épitaxie plus compliant. Malheureusement, ni la qualité cristalline, ni la contrainte résiduelle du matériau épitaxié n'ont été précisément qualifiées dans cette étude.

Dans ces premiers travaux l'absence de liaisons fortes à l'interface est garantie par la nature des deux matériaux en jeu : substrat et matériau épitaxié. Quelques années plus tard, cette

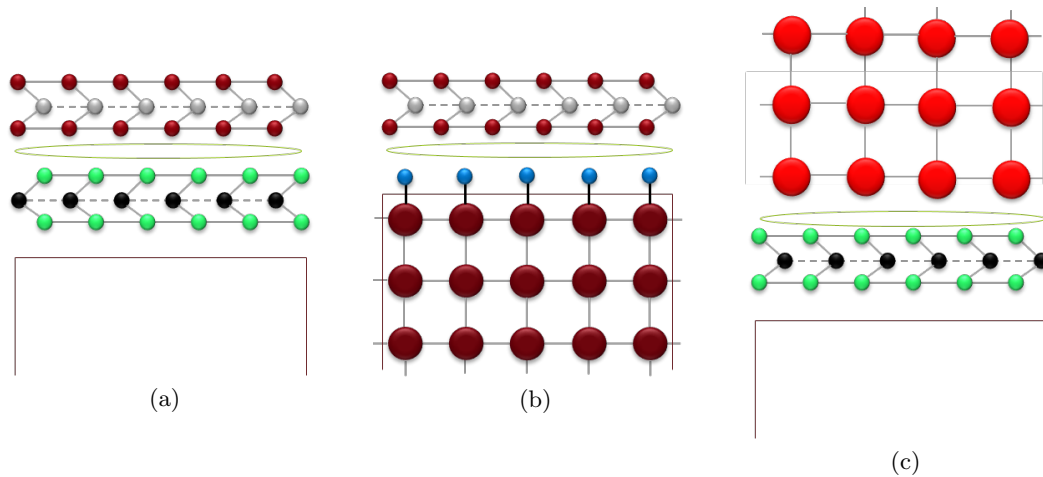


FIGURE 1.20 – Représentation schématisques des différentes configurations d'épitaxie VdW dont l'un des deux matériaux en jeu au moins est un matériau 2D : (a) 2D sur 2D, (b) 2D sur 3D et (c) 3D sur 2D. Dans tous les schémas le gap de VdW présent à l'interface d'hétéroépitaxie est schématisé par un ovale vert. Dans les configurations (a) et (c) des substrats sont nécessaires pour supporter le matériau 2D, il est schématisé en train plein.

même équipe de recherche a démontré la faisabilité de l'épitaxie VdW d'un matériau lamellaire (MoSe_2) sur un matériau tridimensionnel classique (CaF_2 (111)) toujours par EJM [62]. La nature et l'orientation du substrat ont respectivement été choisies pour avoir une surface passivée (sans liaison pendante) et pour respecter la symétrie hexagonale du matériau à épitaxier. Dans cette configuration l'épitaxie VdW est à la fois garantie par la nature de la surface du substrat mais aussi par la nature lamellaire du matériau épitaxié (cf. figure 1.19(b)). Le désaccord de paramètre de maille de 17 % entre les deux matériaux n'empêche pas l'hétéroépitaxie VdW. Les axes de symétrie hexagonale des deux structures sont alignés et la couche obtenue est de bonne qualité cristalline.

La dernière configuration envisageable est alors l'épitaxie VdW d'un matériau 3D sur un matériau lamellaire (cf. figure 1.19(c)). La présence du gap de VdW est alors garantie par la nature du substrat. Les travaux de Löher et al. en 1994 sont les premiers à démontrer expérimentalement l'utilisation de l'épitaxie VdW dans cette configuration via la croissance de CdS sur MoTe (0001). Cette fois-ci encore le désaccord de paramètre de maille de 15 % entre le substrat et le matériau à épitaxier ne remet pas en cause la synthèse d'un matériau cristallin qui présente une relation d'orientation avec le substrat.

Ces trois configurations dans lesquelles a été historiquement étudié l'épitaxie VdW ont pu être complétées grâce à la découverte des matériaux bidimensionnels (dits 2D). Ces matériaux correspondent en fait aux briques unitaires des matériaux lamellaires. Ils sont donc caractérisés par des surfaces sans liaisons pendantes et peuvent, de fait, être adaptés à l'épitaxie VdW. Ainsi trois nouvelles configurations mettant en jeu l'épitaxie VdW peuvent être définies :

- 2D sur 2D (cf. figure 1.20(a))
- 2D sur 3D (cf. figure 1.20(b))
- 3D sur 2D (cf. figure 1.20(c))

Les deux premières configurations (épitaxie de 2D sur 2D et de 2D sur 3D) sont communément impliquées que ce soit pour la synthèse des matériaux 2D ou la croissance d'hétérostructures de matériaux 2D [64, 65]. La dernière est pour l'heure bien moins commune mais semble être intéressante pour la croissance de matériaux dont la synthèse par épitaxie conventionnelle est complexe. L'utilisation d'un matériau 2D comme substrat compliant peut alors permettre d'améliorer la qualité du matériau épitaxié. Les forces d'interaction entre substrat et matériau déposé sont si faibles que l'on peut espérer relaxer tout au moins une partie de la contrainte liée à l'hétéroépitaxie (à la fois due au désaccord de paramètre de maille et à la différence de dilatation thermique pendant le refroidissement post épitaxie). C'est cette configuration que nous allons étudier dans ce travail.

De manière plus générale, il est ainsi attendu de prime abord que l'épitaxie VdW d'un matériau 3D sur un matériau 2D permette l'obtention :

- d'une interface d'épitaxie abrupte et régie par un gap de VdW ;
- d'un matériau épitaxié relaxé et donc caractérisé par une très faible défectuosité ;
- d'hétérostructures nouvelles puisque la gamme des matériaux compatibles d'un point de vue épitaxie (différence de paramètre de maille, différence d'expansion thermique, etc) est alors élargie.

Cette technique d'épitaxie s'avère donc très intéressante pour la synthèse de matériaux cristallins de haute cristallinité. On peut en revanche, à priori, pointer un de ses points faibles : la difficulté de la germination sur ce type de surface de très basse énergie.

1.4.2 L'épitaxie Van der Waals des III-N, contexte

Comme nous l'avons vu plus tôt dans ce chapitre, les techniques d'hétéroépitaxie conventionnelle semblent peiner à offrir une solution pour la synthèse de nitrures d'élément III avec de faibles densités de dislocations. Dans ce cadre, l'épitaxie VdW de ces matériaux est une alternative intéressante à investiguer comme le montre l'évolution du nombre de publications annuelles traitant de l'épitaxie VdW des III-N (cf. figure 1.21). Sur les dix dernières années une certaine dynamique de recherche semble s'être mise en place, poussée par le développement et la maîtrise de la synthèse des matériaux 2D. Ainsi, de nombreux articles ont été publiés sur l'étude de la croissance des nitrures d'élément III par épitaxie VdW, que ce soit pour la synthèse de couches minces [66–68] ou de micro- voire de nano-structures [69–75]. Dans cette section nous allons essayer de faire un tour d'horizon synthétique des principaux résultats publiés à ce sujet pour dresser le cadre dans lequel s'est inscrit ce travail.

L'épitaxie VdW des nitrures d'élément III a dans un premier temps été étudiée au travers de la croissance de GaN sur des substrats lamellaires (mica et MoS₂) [76, 77]. Elle est de nos jours plus largement explorée sur des substrats 2D. Contrairement aux matériaux lamellaires massifs, certains des matériaux 2D sont désormais disponibles en grande dimension et offrent une surface (qui sera ensuite utilisée comme substrat d'épitaxie) d'un état de propreté remarquable (cf. chapitre 2). Ils présentent par ailleurs l'avantage d'être transférable sur un large panel de matériaux permettant aussi d'imaginer l'intégration des III-N sur différents types de matériaux par épitaxie VdW. Heilmann et al ont par exemple étudié l'intégration directe de nanofils de

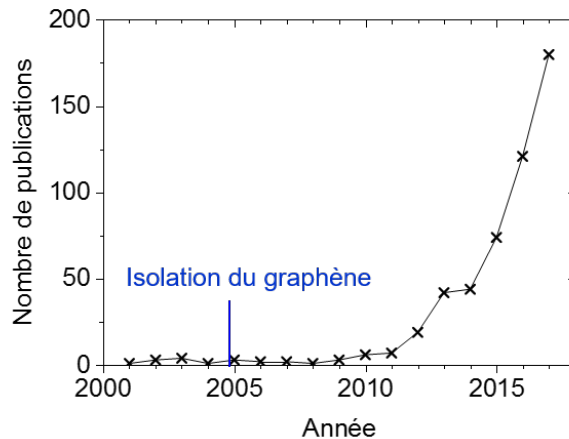


FIGURE 1.21 – Evolution du nombre de publications annuelles respectant l'équation suivante : "Van der Waals epitaxy" AND ("GaN" OR "AlGaN" OR "AlN" OR "InGaN" OR "InN" OR "III-Nitrides" OR "III-N") (source : scopus.com).

GaN sur silicium via l'insertion d'une monocouche de graphène à la surface du silicium [73].

La synthèse de la première couche de GaN directement épitaxiée sur un matériau 2D (graphène) est publiée en 2014 par Kim et al [66]. La qualité cristalline du matériau résultant est du même ordre de grandeur que celle des couches issues de l'épitaxie classique sur saphir. Comme nous l'avons évoqué précédemment, la germination du GaN sur ce type de surface de très basse énergie est un réel défi et le procédé standard utilisé pour l'épitaxie de GaN sur saphir n'est pas réutilisable [66]. Une étude focalisée sur la germination du GaN révèle que la présence de défauts dans le matériau 2D utilisé comme substrat influence cette première étape du procédé [68]. L'épaisseur monoatomique des matériaux 2D est un avantage certain pour leur intégration en tant que substrat sur différents types de matériaux mais les rend en même temps très sensibles à la création de défauts dans leur réseau. L'utilisation d'un matériau 2D comme substrat pour l'épitaxie VdW requiert donc un suivi bien particulier de l'évolution de sa qualité cristalline. Cette étude est trop souvent négligée ou incomplète dans la littérature ce qui laisse subsister un doute sur la faisabilité d'une véritable épitaxie Van der Waals de GaN sur un matériau 2D, et plus spécifiquement sur un feuillet de graphène. Dans le même temps, la démonstration de la capacité du graphène à jouer le rôle de masque pour la croissance sélective de GaN [78, 79] renforce cette incertitude puisqu'une fine ouverture dans ce matériau de très basse énergie va alors jouer le rôle de centre de germination. La présence d'ouvertures dans le graphène, aussi petites soient-elles, transforme alors l'épitaxie VdW en épitaxie sélective.

La littérature propose donc des conclusions diverses quant à la faisabilité de l'épitaxie VdW. Certains articles prétendent que la germination est initiée là où le graphène est defectueux, par l'intermédiaire de liaisons fortes [72], ou plus généralement que l'épitaxie VdW de GaN sur une monocouche de graphène est impossible [69]. A l'inverse, l'article de Kim et al. accompagné d'autres affirment le contraire et donnent des arguments étayant la faisabilité de la croissance de GaN sur graphène par épitaxie VdW [66, 71]. Ce sujet de recherche relativement jeune est donc très controversé et il apparaît difficile de se faire une propre opinion à la simple lecture de

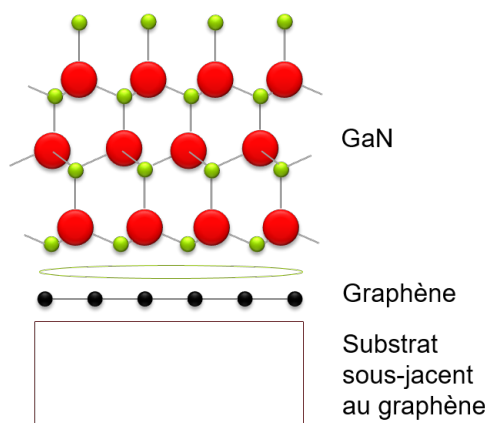


FIGURE 1.22 – Représentation schématique de la configuration étudiée dans ce travail : l'épitaxie VdW de GaN sur graphène. Le gap de VdW présent à l'interface d'hétéroépitaxie est schématisé par un ovale vert.

la bibliographie.

1.4.3 Zone d'exploration de la thèse

Dans ce contexte d'incertitudes quant à la faisabilité de l'épitaxie VdW des matériaux III-N sur matériaux 2D, la question à laquelle nous avons tenté de répondre dans ce travail est la suivante : **l'épitaxie VdW est-elle possible et viable pour la synthèse des matériaux III-N ?** Ce travail de thèse est donc à la fois focalisé sur la faisabilité de principe d'épitaxie mais aussi sur sa valeur ajoutée par rapport à l'épitaxie classique.

L'étude présentée dans ce document est réduite à celle de l'épitaxie du GaN sur graphène. Parmi les matériaux III-N, nous avons choisi d'étudier le GaN car il est largement utilisé, notamment pour la fabrication des LED. Le graphène est, quant à lui, sélectionné dans la famille des matériaux bidimensionnels. Les raisons de ce choix seront détaillées dans le chapitre 2.

Ce premier chapitre a permis de définir le contexte dans lequel s'inscrit ce travail. Les propriétés remarquables des nitrures d'éléments III en font d'excellents candidats notamment pour la fabrication de dispositifs photoniques. L'impossibilité d'utiliser les méthodes classiques de cristallogénèse basées sur la solidification pour fabriquer des substrats cristallins de III-N rend les techniques d'hétéroépitaxie incontournables. Les contraintes de ces techniques sont fortes et ne permettent que la synthèse de couches cristallines très défectueuses. L'amélioration de la qualité cristalline des III-N permettrait d'améliorer encore les performances des dispositifs fabriqués à partir de ces matériaux. Dans ce contexte, l'épitaxie VdW apparaît comme une technique alternative potentiellement intéressante pour la cristallogénèse des nitrures d'élément III. C'est elle qui est explorée dans la suite de ce document au travers de l'étude de la structure illustrée sur la figure 1.22.

Références du chapitre 1

- [1] C. Stampfl and C. G. Van de Walle, "Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation," *Physical Review B*, vol. 59, pp. 5521–5535, Feb. 1999.
- [2] T. Lei, T. D. Moustakas, R. J. Graham, Y. He, and S. J. Berkowitz, "Epitaxial growth and characterization of zinc-blende gallium nitride on (001) silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 71, pp. 4933–4943, May 1992.
- [3] S. Strite, J. Ruan, Z. Li, A. Salvador, H. Chen, D. J. Smith, W. J. Choyke, and H. Morkoç, "An investigation of the properties of cubic GaN grown on GaAs by plasma-assisted molecular-beam epitaxy," *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 9, pp. 1924–1929, July 1991.
- [4] M. A. Caro, S. Schulz, and E. P. O'Reilly, "Comparison of stress and total energy methods for calculation of elastic properties of semiconductors," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 25, no. 2, p. 025803, 2013.
- [5] 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, "Lattice parameters of gallium nitride," *Applied Physics Letters*, vol. 69, pp. 73–75, July 1996.
- [6] W. Paszkowicz, S. Podsiadło, and R. Minikayev, "Rietveld-refinement study of aluminium and gallium nitrides," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 382, pp. 100–106, Nov. 2004.
- [7] W. Paszkowicz, "X-ray powder diffraction data for indium nitride," *Powder Diffraction*, vol. 14, pp. 258–260, Dec. 1999.
- [8] A. E. Romanov, E. C. Young, F. Wu, A. Tyagi, C. S. Gallinat, S. Nakamura, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, "Basal plane misfit dislocations and stress relaxation in III-nitride semipolar heteroepitaxy," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, p. 103522, May 2011.
- [9] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, "Band parameters for nitrogen-containing semiconductors," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, pp. 3675–3696, Aug. 2003.
- [10] Q. Guo and A. Yoshida, "Temperature Dependence of Band Gap Change in InN and AlN," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 33, p. 2453, May 1994.
- [11] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, "Band parameters for nitrogen-containing semiconductors," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, pp. 3675–3696, Aug. 2003.
- [12] T. P. Chow and M. Guezzo, "SiC power devices," vol. 423, (San Fransisco, California, USA), pp. 9–21, Materials Research Society, 1996.
- [13] 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 Nice Sophia Antipolis, Sept. 2009.
- [14] L. Vegard, "Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome," *Zeitschrift für Physik*, vol. 5, pp. 17–26, Jan. 1921.

- [15] J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, H. Lu, and W. J. Schaff, "Effects of the narrow band gap on the properties of InN," *Physical Review B*, vol. 66, p. 201403, Nov. 2002.
- [16] J. Wu, "When group-III nitrides go infrared : New properties and perspectives," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, p. 011101, July 2009.
- [17] V. Y. Davydov, A. A. Klochikhin, R. P. Seisyan, V. V. Emtsev, S. V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A. V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, and J. Graul, "Absorption and Emission of Hexagonal InN. Evidence of Narrow Fundamental Band Gap," *physica status solidi (b)*, vol. 229, pp. r1–r3, Feb. 2002.
- [18] G. Steude, D. M. Hofmann, B. K. Meyer, H. Amano, and I. Akasaki, "The Dependence of the Band Gap on Alloy Composition in Strained AlGaIn on GaN," *physica status solidi (b)*, vol. 205, pp. R7–R8, Jan. 1998.
- [19] S. R. Lee, A. F. Wright, M. H. Crawford, G. A. Petersen, J. Han, and R. M. Biefeld, "The band-gap bowing of Al_xGa_{1-x}N alloys," *Applied Physics Letters*, vol. 74, pp. 3344–3346, May 1999.
- [20] S. Bloom, G. Harbeke, E. Meier, and I. B. Ortenburger, "Band Structure and Reflectivity of GaN," *physica status solidi (b)*, vol. 66, pp. 161–168, Nov. 1974.
- [21] H. Morkoç, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices, Materials Properties, Physics and Growth*. John Wiley & Sons, July 2009. Google-Books-ID : 00TL1DmoA0QC.
- [22] B. Gil, O. Briot, and R.-L. Aulombard, "Valence-band physics and the optical properties of GaN epilayers grown onto sapphire with wurtzite symmetry," *Physical Review B*, vol. 52, pp. R17028–R17031, Dec. 1995.
- [23] M. Tchounkeu, O. Briot, B. Gil, J. P. Alexis, and R. Aulombard, "Optical properties of GaN epilayers on sapphire," *Journal of Applied Physics*, vol. 80, pp. 5352–5360, Nov. 1996.
- [24] E. Feltin, *Hétéro-épitaxie de Nitrure de Gallium sur substrat de silicium (111) et applications*. PhD thesis, Nice, Jan. 2003.
- [25] W. Shan, R. J. Hauenstein, A. J. Fischer, J. J. Song, W. G. Perry, M. D. Bremser, R. F. Davis, and B. Goldenberg, "Strain effects on excitonic transitions in GaN : Deformation potentials," *Physical Review B*, vol. 54, pp. 13460–13463, Nov. 1996.
- [26] W. G. Perry, T. Zheleva, M. D. Bremser, R. F. Davis, W. Shan, and J. J. Song, "Correlation of biaxial strains, bound exciton energies, and defect microstructures in gan films grown on AlN/6h-SiC(0001) substrates," *Journal of Electronic Materials*, vol. 26, pp. 224–231, Mar. 1997.
- [27] A. Shikanai, T. Azuhata, T. Sota, S. Chichibu, A. Kuramata, K. Horino, and S. Nakamura, "Biaxial strain dependence of exciton resonance energies in wurtzite GaN," *Journal of Applied Physics*, vol. 81, pp. 417–424, Jan. 1997.
- [28] H. Lahrèche, M. Leroux, M. Laügt, M. Vaille, B. Beaumont, and P. Gibart, "Buffer free direct growth of GaN on 6h-SiC by metalorganic vapor phase epitaxy," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, pp. 577–583, Dec. 1999.

- [29] L. Royer, *Recherches expérimentales sur l'épitaxie ou orientation mutuelle des cristaux d'espèces différentes*. Sté. Génér. d'Imprimerie et d'Edition, 1928. Google-Books-ID : cP_iGwAACAAJ.
- [30] M. L. Frankenheim, "Ueber die Verbindung verschiedenartiger Krystalle," *Annalen der Physik*, vol. 113, pp. 516–522, Jan. 1836.
- [31] J. Karpiński, J. Jun, and S. Porowski, "Equilibrium pressure of N₂ over GaN and high pressure solution growth of GaN," *Journal of Crystal Growth*, vol. 66, pp. 1–10, Jan. 1984.
- [32] J. A. Van Vechten, "Quantum Dielectric Theory of Electronegativity in Covalent Systems. III. Pressure-Temperature Phase Diagrams, Heats of Mixing, and Distribution Coefficients," *Physical Review B*, vol. 7, no. 4, p. 1479, 1972.
- [33] H. Amano, "Progress and Prospect of Growth of Wide-Band-Gap Group III Nitrides," in *III-Nitride Based Light Emitting Diodes and Applications*, Topics in Applied Physics, pp. 1–9, Springer, Singapore, 2017.
- [34] W. C. Johnson, J. B. Parson, and M. C. Crew, "Nitrogen Compounds of Gallium. III," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 36, pp. 2651–2654, Jan. 1931.
- [35] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, "Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer," *Applied Physics Letters*, vol. 48, pp. 353–355, Feb. 1986.
- [36] S. Nakamura, "GaN Growth Using GaN Buffer Layer," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 30, p. L1705, Oct. 1991.
- [37] Y. Mori, M. Imade, M. Maruyama, and M. Yoshimura, "Growth of GaN Crystals by Na Flux Method," *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 2, pp. N3068–N3071, Jan. 2013.
- [38] R. Dwiliński, R. Doradziński, J. Garczyński, L. P. Sierzputowski, A. Puchalski, Y. Kanbara, K. Yagi, H. Minakuchi, and H. Hayashi, "Bulk ammonothermal GaN," *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, pp. 3015–3018, May 2009.
- [39] S. S. Park, I.-W. Park, and S. H. Choh, "Free-Standing GaN Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 39, p. L1141, Nov. 2000.
- [40] G. Laval, *Croissance sélective de pseudo-substrats de GaN sur silicium pour des applications optoélectroniques*. phdthesis, Université Grenoble Alpes, Mar. 2017.
- [41] H. Lahrèche, P. Vennéguès, O. Tottereau, M. Laügt, P. Lorenzini, M. Leroux, B. Beaumont, and P. Gibart, "Optimisation of AlN and GaN growth by metalorganic vapour-phase epitaxy (MOVPE) on Si (1 1 1)," *Journal of Crystal Growth*, vol. 217, pp. 13–25, July 2000.
- [42] S. Guha and N. A. Bojarczuk, "Ultraviolet and violet GaN light emitting diodes on silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 72, pp. 415–417, Jan. 1998.
- [43] A. Polian, M. Grimsditch, and I. Grzegory, "Elastic constants of gallium nitride," *Journal of Applied Physics*, vol. 79, pp. 3343–3344, Mar. 1996.
- [44] A. F. Wright, "Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN," *Journal of Applied Physics*, vol. 82, pp. 2833–2839, Sept. 1997.

- [45] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall, "Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN," *Physical Review B*, vol. 53, pp. 16310–16326, June 1996.
- [46] K. Shimada, T. Sota, and K. Suzuki, "First-principles study on electronic and elastic properties of BN, AlN, and GaN," *Journal of Applied Physics*, vol. 84, pp. 4951–4958, Oct. 1998.
- [47] C. Kim, I. K. Robinson, J. Myoung, K. Shim, M. Yoo, and K. Kim, "Critical thickness of GaN thin films on sapphire (0001)," *Applied Physics Letters*, vol. 69, pp. 2358–2360, Oct. 1996.
- [48] T. Sugahara, H. Sato, M. Hao, Y. Naoi, S. Kurai, S. Tottori, K. Yamashita, K. Nishino, L. T. Romano, and S. Sakai, "Direct Evidence that Dislocations are Non-Radiative Recombination Centers in GaN," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 37, p. L398, Apr. 1998.
- [49] P. Gibart, "Metal organic vapour phase epitaxy of GaN and lateral overgrowth," *Reports on Progress in Physics*, vol. 67, no. 5, p. 667, 2004.
- [50] J. E. Northrup, J. Neugebauer, and L. T. Romano, "Inversion Domain and Stacking Mismatch Boundaries in GaN," *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 103–106, July 1996.
- [51] J. E. Northrup and J. Neugebauer, "Theory of GaN (10-10) and (11-20) surfaces," *Physical Review B*, vol. 53, pp. R10477–R10480, Apr. 1996.
- [52] E. Feltin, B. Beaumont, M. Laügt, P. de Mierry, P. Vennéguès, H. Lahèche, M. Leroux, and P. Gibart, "Stress control in GaN grown on silicon (111) by metalorganic vapor phase epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 79, pp. 3230–3232, Nov. 2001.
- [53] A. Dadgar, C. Hums, A. Diez, J. Bläsing, and A. Krost, "Growth of blue GaN LED structures on 150-mm Si(111)," *Journal of Crystal Growth*, vol. 297, pp. 279–282, Dec. 2006.
- [54] A. Dadgar, J. Bläsing, A. Diez, A. Alam, M. Heuken, and A. Krost, "Metalorganic Chemical Vapor Phase Epitaxy of Crack-Free GaN on Si (111) Exceeding 1 μm in Thickness," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 39, p. L1183, Nov. 2000.
- [55] A. Dadgar, T. Hempel, J. Bläsing, O. Schulz, S. Fritze, J. Christen, and A. Krost, "Improving GaN-on-silicon properties for GaN device epitaxy," *physica status solidi c*, vol. 8, pp. 1503–1508, May 2011.
- [56] 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, "High-Power and Long-Lifetime InGaN Multi-Quantum-Well Laser Diodes Grown on Low-Dislocation-Density GaN Substrates," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 39, p. L647, July 2000.
- [57] B. Beaumont, P. Vennéguès, and P. Gibart, "Epitaxial Lateral Overgrowth of GaN," *physica status solidi (b)*, vol. 227, pp. 1–43, Sept. 2001.
- [58] P. Vennéguès, B. Beaumont, V. Bousquet, M. Vaille, and P. Gibart, "Reduction mechanisms for defect densities in GaN using one- or two-step epitaxial lateral overgrowth methods," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, pp. 4175–4181, Apr. 2000.

- [59] P. Vennéguès, B. Beaumont, S. Haffouz, M. Vaille, and P. Gibart, "Influence of in situ sapphire surface preparation and carrier gas on the growth mode of GaN in MOVPE," *Journal of Crystal Growth*, vol. 187, pp. 167–177, May 1998.
- [60] J. Hertkorn, F. Lipski, P. Brückner, T. Wunderer, S. B. Thapa, F. Scholz, A. Chuvilin, U. Kaiser, M. Beer, and J. Zweck, "Process optimization for the effective reduction of threading dislocations in MOVPE grown GaN using in situ deposited SiN_x masks," *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, pp. 4867–4870, Nov. 2008.
- [61] A. Koma, K. Sunouchi, and T. Miyajima, "Fabrication and characterization of heterostructures with subnanometer thickness," *Microelectronic Engineering*, vol. 2, pp. 129–136, Oct. 1984.
- [62] A. Koma, K. Saiki, and Y. Sato, "Heteroepitaxy of a two-dimensional material on a three-dimensional material," *Applied Surface Science*, vol. 41, pp. 451–456, Jan. 1990.
- [63] T. Löher, Y. Tomm, C. Pettenkofer, and W. Jaegermann, "Van der Waals epitaxy of three-dimensional CdS on the two-dimensional layered substrate MoTe₂(0001)," *Applied Physics Letters*, vol. 65, pp. 555–557, Aug. 1994.
- [64] J. Hwang, M. Kim, D. Campbell, H. A. Alsalman, J. Y. Kwak, S. Shivaraman, A. R. Woll, A. K. Singh, R. G. Hennig, S. Gorantla, M. H. Rummeli, and M. G. Spencer, "van der Waals Epitaxial Growth of Graphene on Sapphire by Chemical Vapor Deposition without a Metal Catalyst," *ACS Nano*, vol. 7, pp. 385–395, Jan. 2013.
- [65] Y. Shi, W. Zhou, A.-Y. Lu, W. Fang, Y.-H. Lee, A. L. Hsu, S. M. Kim, K. K. Kim, H. Y. Yang, L.-J. Li, J.-C. Idrobo, and J. Kong, "van der Waals Epitaxy of MoS₂ Layers Using Graphene As Growth Templates," *Nano Letters*, vol. 12, pp. 2784–2791, June 2012.
- [66] J. Kim, C. Bayram, H. Park, C.-W. Cheng, C. Dimitrakopoulos, J. A. Ott, K. B. Reuter, S. W. Bedell, and D. K. Sadana, "Principle of direct van der Waals epitaxy of single-crystalline films on epitaxial graphene," *Nature Communications*, vol. 5, p. 4836, Sept. 2014.
- [67] K. Chung, C.-H. Lee, and G.-C. Yi, "Transferable GaN layers grown on ZnO-coated graphene layers for optoelectronic devices," *Science*, vol. 330, no. 6004, pp. 655–657, 2010.
- [68] Z. Y. Al Balushi, T. Miyagi, Y.-C. Lin, K. Wang, L. Calderin, G. Bhimanapati, J. M. Redwing, and J. A. Robinson, "The impact of graphene properties on GaN and AlN nucleation," *Surface Science*, vol. 634, pp. 81–88, Apr. 2015.
- [69] S. Fernández-Garrido, M. Ramsteiner, G. Gao, L. A. Galves, B. Sharma, P. Corfdir, G. Calabrese, Z. de Souza Schiaber, C. Pfüller, A. Trampert, J. M. J. Lopes, O. Brandt, and L. Geelhaar, "Molecular Beam Epitaxy of GaN Nanowires on Epitaxial Graphene," *Nano Letters*, June 2017.
- [70] D.-H. Mun, H. Bae, S. Bae, H. Lee, J.-S. Ha, and S. Lee, "Stress relaxation of GaN microstructures on a graphene-buffered Al₂O₃ substrate," *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*, vol. 8, no. 4, pp. 341–344, 2014.
- [71] V. Kumaresan, L. Largeau, A. Madouri, F. Glas, H. Zhang, F. Oehler, A. Cavanna, A. Babichev, L. Travers, N. Gogneau, M. Tchernycheva, and J.-C. Harmand, "Epitaxy of GaN Nanowires on Graphene," *Nano Letters*, vol. 16, pp. 4895–4902, Aug. 2016.

- [72] M. Heilmann, G. Sarau, M. Göbelt, M. Latzel, S. Sadhujan, C. Tessarek, and S. Christiansen, "Growth of GaN micro- and nanorods on graphene-covered sapphire : Enabling conductivity to semiconductor nanostructures on insulating substrates," *Crystal Growth and Design*, vol. 15, no. 5, pp. 2079–2086, 2015.
- [73] M. Heilmann, A. M. Munshi, G. Sarau, M. Göbelt, C. Tessarek, V. T. Fauske, A. T. J. van Helvoort, J. Yang, M. Latzel, B. Hoffmann, G. Conibeer, H. Weman, and S. Christiansen, "Vertically Oriented Growth of GaN Nanorods on Si Using Graphene as an Atomically Thin Buffer Layer," *Nano Letters*, Apr. 2016.
- [74] S. Kang, A. Mandal, J.-H. Park, D.-Y. Um, J. Chu, S.-Y. Kwon, and C.-R. Lee, "Effects of growth temperatures on the characteristics of n-GaN nanorods-graphene hybrid structures," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 644, pp. 808–813, 2015.
- [75] M. I. B. Utama, Q. Zhang, J. Zhang, Y. Yuan, F. J. Belarre, J. Arbiol, and Q. Xiong, "Recent developments and future directions in the growth of nanostructures by van der Waals epitaxy," *Nanoscale*, vol. 5, pp. 3570–3588, Apr. 2013.
- [76] A. Yamada, K. P. Ho, T. Akaogi, T. Maruyama, and K. Akimoto, "Layered compound substrates for GaN growth," *Journal of Crystal Growth*, vol. 201-202, pp. 332–335, May 1999.
- [77] N. Matsuki, T.-W. Kim, J. Ohta, and H. Fujioka, "Heteroepitaxial growth of gallium nitride on muscovite mica plates by pulsed laser deposition," *Solid State Communications*, vol. 136, pp. 338–341, Nov. 2005.
- [78] R. Puybaret, G. Patriarche, M. B. Jordan, S. Sundaram, Y. E. Gmili, J.-P. Salvestrini, P. L. Voss, W. A. de Heer, C. Berger, and A. Ougazzaden, "Nano selective area growth of GaN by MOVPE on 4h-SiC using epitaxial graphene as a mask : towards integrated III-nitride / graphene / SiC electronics and optoelectronics," *arXiv :1510.04513 [cond-mat]*, Oct. 2015. arXiv : 1510.04513.
- [79] Z.-D. Zhao, B. Wang, W. Xu, H.-R. Zhang, Z.-Y. Chen, and G.-H. Yu, "Hydride vapor phase epitaxy of GaN on self-organized patterned graphene masks," *Materials Letters*, vol. 153, pp. 152–154, Aug. 2015.

2

Le graphène, un substrat judicieux pour l'épitaxie Van der Waals

Le graphène est une des formes allotropiques du carbone. Son histoire commence en 1947 lorsque Wallace et al. étudient théoriquement la structure électronique d'un plan de graphite [1]. Ce n'est qu'en 1975 que Van Bommel et al. rapportent l'observation expérimentale d'une monocouche de graphite se formant au cours d'un recuit sous ultravide d'un substrat de SiC [2]. Cependant le terme "graphène" n'est défini qu'en 1986 par Boehm et al. qui précisent qu'une monocouche 2D de carbone nécessite une nouvelle terminologie [3]. La brique élémentaire du graphite est ainsi baptisée graphène (de l'anglais graphite accompagné du suffixe -ene). Ce n'est qu'à partir du début des années 2000 que tout s'est accéléré. En utilisant deux techniques différentes, deux équipes de recherche ont réussi à faire la synthèse de quelques couches de graphène et à les caractériser [4, 5]. En particulier les travaux de A. Geim et K. Novoselov décrivent une méthode simple pour isoler un ou plusieurs feuillets de graphène par exfoliation mécanique à partir de graphite massif. Leur recherche a été récompensée par le prix Nobel de Physique 2010. Ces travaux précurseurs ont contribué à l'essor du graphène et de tous les autres matériaux 2D. Ces matériaux, par définition sans liaisons pendantes à leurs surfaces, apparaissent comme des candidats idéaux pour supporter l'épitaxie VdW de matériaux massifs traditionnels.

2.1 Le graphène

2.1.1 Structure et propriétés théoriques

2.1.1.1 Structure cristallographique

Le graphène est un arrangement bidimensionnel de carbone organisé en nid d'abeille. Sa structure cristallographique (cf. figure 2.1(a)) est décrite par un réseau triangulaire (plan) défini par les vecteurs $\mathbf{a}_1$ et $\mathbf{a}_2$.

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} \cdot (3, \sqrt{3}); \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} \cdot (3, -\sqrt{3})$$

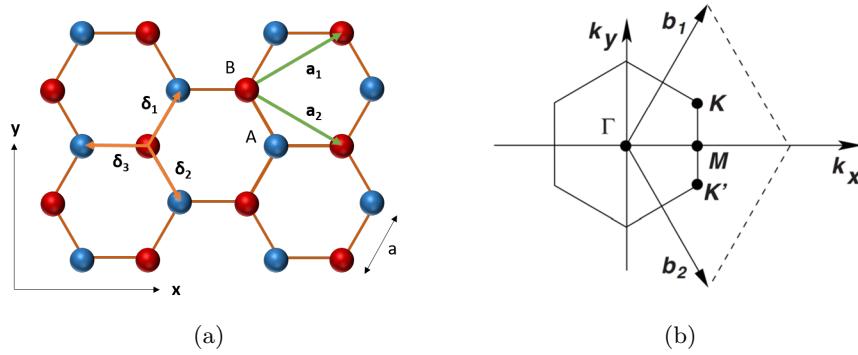


FIGURE 2.1 – (a) Représentation schématique de la structure cristallographique du graphène. (b) Représentation de la première zone de Brillouin hexagonale du graphène et de ses deux vecteurs de base $\mathbf{b}_1$ et $\mathbf{b}_2$. Les points de haute symétrie sont indiqués (Γ , M , K et K') [8].

La maille est quant à elle constituée de deux atomes de carbone A et B . Chaque atome a trois plus proches voisins séparés de δ_1 , δ_2 et δ_3 . Ces vecteurs sont définis comme suit :

$$\delta_1 = \frac{a}{2} \cdot (1, \sqrt{3}); \quad \delta_2 = \frac{a}{2} \cdot (1, -\sqrt{3}); \quad \delta_3 = a \cdot (-1, 0);$$

Les atomes de carbone sont distants de $a \approx 1.42\text{\AA}$ [6]. Le réseau triangulaire est par conséquent défini par la distance $a_1 = a_2 \approx 2.47\text{\AA}$ [7].

La première zone de Brillouin correspondante à cette structure cristalline est hexagonale (cf. figure 2.1(b)).

Lorsque plusieurs couches de graphène sont empilées on parle de graphène multicouches. Dans la littérature, cela correspond généralement à un empilement de 2 à 10 monocouches ; on parle ensuite de graphite. Plusieurs empilements sont envisageables : l'empilement hexagonal AA..., l'empilement rhomboédrique ABC... ou l'empilement Bernal AB... [9]. Ce dernier est l'empilement énergétiquement favorable et par conséquent le plus commun. C'est notamment cet arrangement que l'on retrouve majoritairement dans le graphite. Les couches A et B de graphène sont tournées de 60° l'une par rapport à l'autre dans la direction $\mathbf{z}$ (normale aux plans de graphène). La distance interréticulaire est d'environ $\frac{c_g}{2} = 3.35\text{\AA}$ à 300 K (cf. figure 2.2).

Au sens strict, le terme graphène désigne une monocouche de carbone telle que décrite ci dessus. Dans ce manuscrit nous respecterons cette convention et préciserons lorsqu'un graphène multicouche est considéré.

2.1.1.2 Structure électronique

La structure électronique est intimement liée à la structure cristallographique du matériau. L'atome de carbone est constitué de 6 électrons dont 4 de valence ($C 1s^2 2s^2 2p^2$). Ces 4 orbitales les plus éloignées du noyau vont fonder les liaisons chimiques avec les autres atomes de carbone les plus proches. Dans le graphène, l'hybridation de l'orbitale $2s$ avec les orbitales $2p$ qui sont dans le plan des atomes de carbone ($2p_x$ et $2p_y$) forme trois orbitales sp^2 . Ces trois orbitales sont orientées à 120° dans le plan du graphène donnant lieu à la structure cristallographique précédemment décrite. Leur recouvrement crée les liaisons σ et σ^* entre les atomes de carbone et

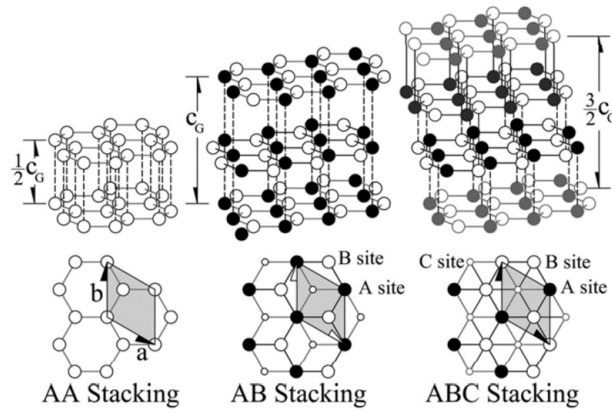


FIGURE 2.2 – Empilements possibles des multicouches de graphène [9].

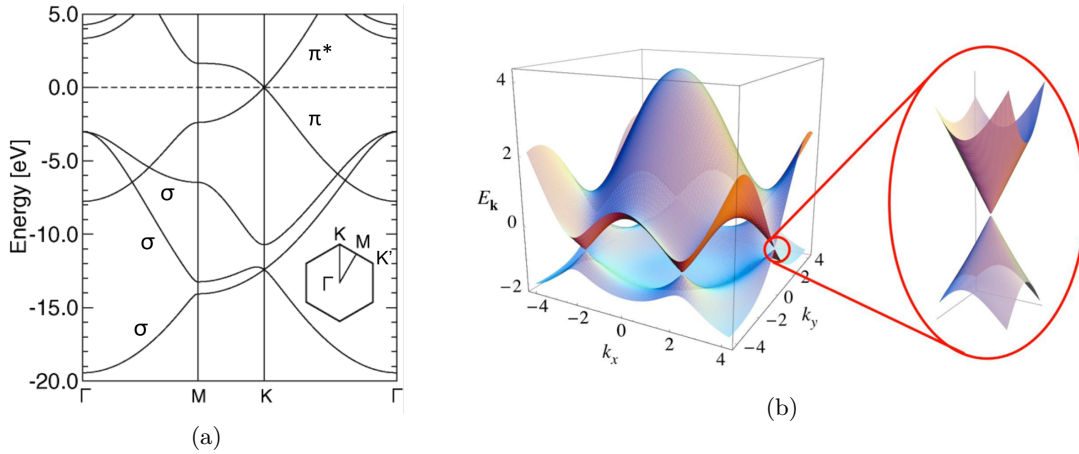


FIGURE 2.3 – (a) Structure de bande théorique du graphène dans la direction $\Gamma MK\Gamma$. Les bandes σ , π et π^* sont présentées. L'insert rappelle la première zone de Brillouin et indique les points de haute symétrie [10]. (b) Illustration en 3D des surfaces de valence et de conduction dans la première zone de Brillouin. A droite un agrandissement présente la relation de dispersion au voisinage du point K [8].

gène, à l'échelle du cristal, des bandes d'énergie. La structure de bande théorique du graphène est décrite sur la figure 2.3(a). Les bandes σ et σ^* sont situées très loin du niveau de Fermi. La liaison covalente σ est ainsi très stable ce qui explique les propriétés mécaniques du graphène.

Les orbitales $2p_z$ (hors plan) ne sont quant à elles pas modifiées. Le recouvrement de ces orbitales donne lieu aux bandes π et π^* . Leurs intersections définissent le point de Dirac qui coïncide avec le niveau de Fermi pour du graphène non dopé. Ces bandes de valence (π) et de conduction (π^*) se touchent en 6 points dans la première zone de Brillouin (aux points K et K'). Le graphène est donc un semiconducteur à gap nul : un semi-métal. Aux abords des points de Dirac, la relation de dispersion est linéaire $E(\mathbf{k}) = \hbar \cdot \nu_f \cdot k$ où $\nu_f = 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ est la vitesse de Fermi. Cela signifie qu'indépendamment de leur énergie, les porteurs de charge ont la même vitesse ν_f . Cette propriété confère au graphène des propriétés électroniques remarquables.

2.1.1.3 Propriétés électroniques, mécaniques et thermiques

La structure électronique particulière du graphène lui confère des propriétés notables. Expérimentalement, les propriétés du graphène issu des différentes techniques de synthèse varient grandement. Dans cette partie nous nous attacherons à donner des ordres de grandeur des propriétés électroniques, thermiques et mécaniques du graphène.

Dans un premier temps, focalisons nous sur ses propriétés électroniques et notamment sur la mobilité des porteurs de charge (μ). Pour du graphène exfolié mécaniquement à partir de HOPG et ensuite reporté sur SiO_2 , les mobilités mesurées à température ambiante sont d'environ $1.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [6,11]. Pour du graphène CVD reporté sur SiO_2 les valeurs routinières sont comprises entre 10^3 et $1.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [12,13]. Enfin, pour du graphène synthétisé sur la face-Si du SiC les valeurs avoisinent $\mu \approx 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [14,15]. Ces valeurs de mobilité sont certes très éloignées de la valeur théoriquement atteignable ($2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à température ambiante [16]) mais en font d'ores et déjà un excellent conducteur électrique.

Concernant la conductivité thermique, les propriétés du graphène sont très intéressantes. La conductivité thermique du graphène a été expérimentalement mesurée par spectroscopie Raman [17]. Dans le cas du graphène suspendu (suspendu au dessus d'un trou dans le substrat le supportant), la conductivité thermique mesurée est d'environ $2500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Cependant, lorsque le graphène est en contact avec la surface de son substrat, une interaction fait considérablement chuter sa conductivité thermique ($370 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Ces valeurs restent très élevées puisqu'elles sont au moins du même ordre de grandeur que celle du cuivre par exemple ($380 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Le graphène est ainsi un excellent conducteur thermique. Par ailleurs, la température de fusion prédite pour ce matériau est supérieure à celle du graphite ($> 4000 \text{ K}$) [18]. Le graphène est ainsi un matériau pouvant être utilisé à haute température.

Les propriétés mécaniques du graphène ont été mesurées par nano-indentation en utilisant un AFM [19]. Le module d'Young a ainsi été évalué à 1.0 TPa soit environ cinq fois plus élevé que celui de l'acier de construction. La résistance à la rupture a été estimée à 130 GPa.

Le graphène est donc un matériau remarquable de par les propriétés qu'il propose. L'engouement et le développement qu'il suscite, notamment depuis le début des années 2000, ont permis l'essor de différentes techniques pour en faire sa synthèse. Nous avons d'ailleurs pu remarquer dans cette partie que les propriétés physiques du matériau en dépendent grandement.

2.1.2 Différentes méthodes de synthèse pour du graphène aux propriétés variées

Historiquement, le graphène a été synthétisé pour la première fois par sublimation du SiC au cours d'un recuit sous ultra-vide. En effet, une "monocouche de graphite" est observée dès 1975 [2]. Plus tôt encore, dans les années 1960, des équipes étudient la synthèse de quelques couches de graphite sur des substrats métalliques par décomposition de précurseurs carbonés [20, 21]. Ces travaux sont en quelque sorte les fondements de la synthèse de graphène par sublimation du SiC et par déposition en phase vapeur. Depuis, de nombreuses méthodes alternatives ont fait leur apparition pour répondre aux exigences des différents marchés adressés. Dans ce paragraphe nous décrivons certaines d'entre elles.

2.1.2.1 Exfoliation mécanique

L'exfoliation mécanique de feuillets d'un matériau lamellaire est connu et exploité de longue date [22]. Cette technique a été utilisée sur du HOPG dès 1999 [22] et a permis l'isolation d'un feuillet de graphène en 2004 [23]. Le clivage micromécanique du graphite qui est rendu possible par la faible interaction entre ses plans denses (liaisons π) est dès lors très populaire. Il permet l'obtention d'un feuillet de graphène en répétant une opération d'arrachement avec un simple ruban adhésif. Le graphène qui en résulte affiche d'excellentes propriétés. Cette méthode simple permet ainsi l'étude fondamentale du graphène. La taille des domaines de graphène, d'environ $100\ \mu m$, est cependant limitante pour d'éventuelles applications.

2.1.2.2 Exfoliation par voie humide

L'exfoliation par voie humide permet la synthèse de multicouches de graphène en suspension dans une solution [24]. Pour cela, une poudre de graphite est mise en solution. La séparation des feuillets des grains de graphite est alors entamée en apportant au système une énergie extérieure (ultrasons par exemple). Une dernière étape est enfin nécessaire pour séparer les grains de graphite exfoliés des autres. Cette technique ne permet pas la synthèse de graphène de haute qualité sur des grandes surfaces. Elle permet plutôt la production massive, peu coûteuse et aisément intégrable de micro-domaines de graphène multicouche.

2.1.2.3 Réduction de l'Oxyde de Graphène

Le graphite peut s'oxyder dans un environnement fortement oxydant. Sa distance interréticulaire augmente et les feuillets d'oxyde de graphène peuvent ainsi être facilement dispersés dans un solvant. Ces feuillets sont ensuite réduits (différentes méthodes existent) pour former ce que l'on appelle l'oxyde de graphène réduit (rGO pour *reduced graphene oxide* en anglais) [25]. La structure de ce matériau se rapproche de celle du graphène tout en ayant une structure beaucoup plus désordonnée. Le rGO permet d'obtenir une plateforme adaptée à la fonctionnalisation de pseudo-graphène.

2.1.2.4 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt en phase vapeur (CVD pour *chemical vapour deposition* en anglais) est une technique très utilisée pour la synthèse du graphène de très bonne qualité cristalline. Cette méthode est décrite plus précisément dans la partie 2.3.

2.1.2.5 Croissance sur SiC

Dans ce cas, la croissance du graphène est basée sur la graphitisation de la surface de SiC monocristallin au cours d'un recuit à haute température. L'évaporation des atomes de silicium engendre la croissance de graphène à la surface du substrat de SiC. La technique est décrite plus précisément en section 2.4.1. Le graphène résultant de cette technique de synthèse est d'une qualité cristalline remarquable et peut ainsi être utilisé pour des applications électroniques.

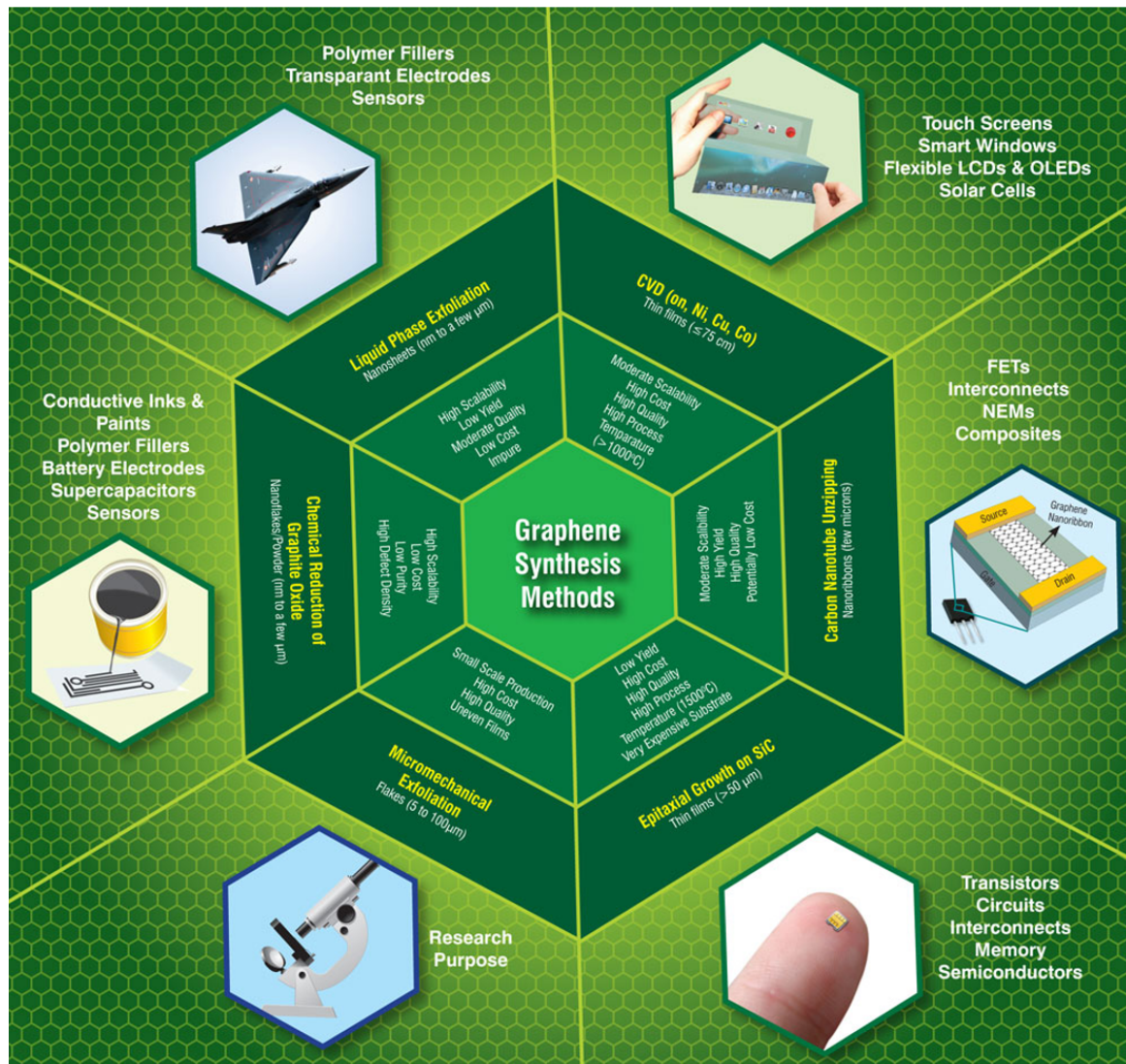


FIGURE 2.4 – Schéma représentant différentes méthodes de synthèse de graphène [26]. Pour chaque procédé les caractéristiques du graphène ainsi que les secteurs d'applications potentiels sont décrits.

Comme on a pu le voir, sous le terme générique de "graphène" se cache un matériau aux propriétés variées. La figure 2.4 récapitule les propriétés et les applications potentielles du graphène en fonction du procédé de synthèse utilisé. Pour l'étude de l'épitaxie VdW le graphène doit être très peu défectueux, et ce, sur une surface minimale d'environ 1 mm^2 . Le respect de ce cahier des charges dressé pour le matériau qui sera utilisé comme substrat permettra de garantir la crédibilité des résultats observés. Sans cela, l'étude risque d'être limitée à la compréhension de l'interaction entre le matériau déposé et les défauts du graphène (trous, polluants à la surface, etc) ou bien ceux du substrat sous-jacent. Le graphène est en effet un matériau de très faible énergie de surface ($\sim 50 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ [27]) en comparaison avec les matériaux massifs classiques (quelques $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$). La moindre perforation dans le matériau 2D générera ainsi un centre énergétiquement favorable pour la nucléation du matériau déposé. Dans ce cas, l'épitaxie sera sélective et le graphène sera utilisé comme masque de croissance plutôt que comme substrat. Ainsi, seuls les graphènes sur SiC ou issu de la CVD ont les propriétés requises pour jouer le rôle de substrat pour l'épitaxie VdW de matériaux massifs. Les travaux présentés dans ce manuscrit se focaliseront donc sur ces deux types de graphène dont les méthodes de synthèse seront détaillées par la suite. Avant cela, intéressons nous aux méthodes utilisées pour caractériser efficacement la qualité du graphène, paramètre clé à contrôler pour étudier proprement la faisabilité de l'épitaxie VdW.

2.2 Graphène et spectroscopie Raman

Comme nous avons pu le décrire ci-dessus, les propriétés physiques remarquables du graphène sont intimement liées à ses propriétés structurales. Les différences notables qui subsistent entre les propriétés théoriques et expérimentales soulignent l'importance de caractériser précisément le graphène que l'on souhaite utiliser. En effet, la synthèse d'un matériau d'une épaisseur mono-atomique sans défauts sur de grandes dimensions reste, aujourd'hui encore, un réel challenge. De plus, les matériaux 2D sont très sensibles aux défauts puisque constitués de très peu d'atomes. D'un point de vue expérimental, le graphène n'est pas encore exactement le cristal parfait qui le définit théoriquement. L'optimisation du développement de sa synthèse est étroitement liée à la mise en place de techniques de caractérisation performantes. Parmi elles, la spectroscopie Raman tient une place particulière. Cette méthode de caractérisation permet en effet l'obtention de nombreuses informations permettant de juger la qualité du graphène.

2.2.1 Principe de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation rapide, non-destructive et sans contact physique. L'échantillon à observer est illuminé par un faisceau laser d'énergie $E_0 = h \cdot \nu_0$ (ou h est la constante de Planck). Les photons incidents sont soit transmis, réfléchis ou absorbés mais peuvent aussi être diffusés. Ce dernier mécanisme regroupe deux familles de photons. Les premiers sont diffusés en conservant leur fréquence ν_0 . On parle alors de diffusion élastique ou encore de diffusion Rayleigh. Les seconds observent une modification de leur fréquence ; c'est la diffusion inélastique ou diffusion Raman du nom de l'un de ses inventeurs [28]. Les mécanismes et les niveaux d'énergie mis en jeu dans les phénomènes de diffusion des photons sont explicités sur

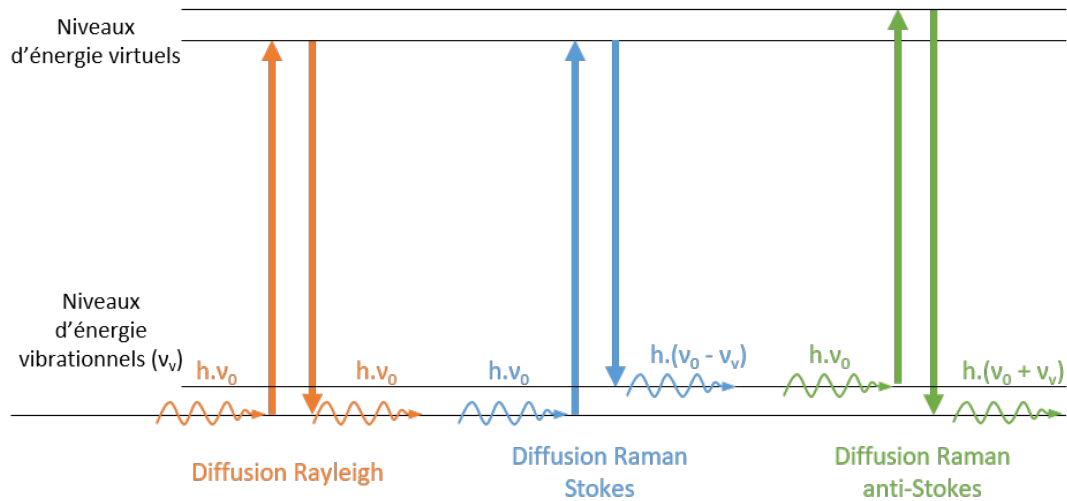


FIGURE 2.5 – Schéma représentant les mécanismes et les niveaux d'énergie mis en jeu dans le cas des diffusions Rayleigh, Stokes et anti-Stokes.

la figure 2.5. La diffusion élastique n'entraîne aucun transfert d'énergie. Par contre, un transfert d'énergie a lieu au cours de la diffusion Raman. Il y a soit une perte d'énergie du photon incident (diffusion Raman Stokes), soit un gain (diffusion Raman anti-Stokes). L'existence de ce dernier mécanisme requiert un état vibrationnel excité à l'état initial (ν_v), dans le matériau à sonder, et est par conséquent moins probable que la diffusion Raman Stokes. De façon générique, la diffusion Raman est un phénomène très peu probable. Pour avoir un ordre de grandeur, seul un photon sur 10^8 est un photon Raman. Les spectres Raman donnent ainsi l'évolution du nombre de photons diffusés selon le processus Raman Stokes en fonction du décalage en fréquence ($\Delta\omega = (\nu_0 - \nu_v)$). Il est cependant d'usage d'exprimer ce décalage en nombre d'onde ($\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ où c est la vitesse de la lumière). Les spectres Raman présentés dans ce document représentent ainsi le nombre de photons diffusés en fonction de la différence de nombre d'onde entre les photons incidents et les photons inélastiquement diffusés.

2.2.2 Le spectre Raman du graphène

La spectroscopie Raman a été largement étudiée dans le cas des matériaux graphitiques (graphite pyrolytique, fibres de carbones, etc). Des informations telles que la taille des cristallites ou encore le type d'empilement des feuillets de graphène peuvent ainsi être extraites.

La maille du graphène est composée de 2 atomes. Il en résulte ainsi six branches de dispersion de phonons [29, 30]. Trois d'entre elles sont de nature acoustique (A) et les trois autres correspondent aux modes optiques (O). Ces modes peuvent être hors plan ((o) *out of plane* en anglais) ou dans le plan ((i) *in plane* en anglais). Enfin, ces modes de vibration peuvent également être transversaux (T) ou longitudinaux (L). Pour le graphène les modes de vibration sont les suivants : LO, iTO, oTO, LA, iTA et oTA.

Le spectre Raman du graphène se décompose en trois bandes principales.

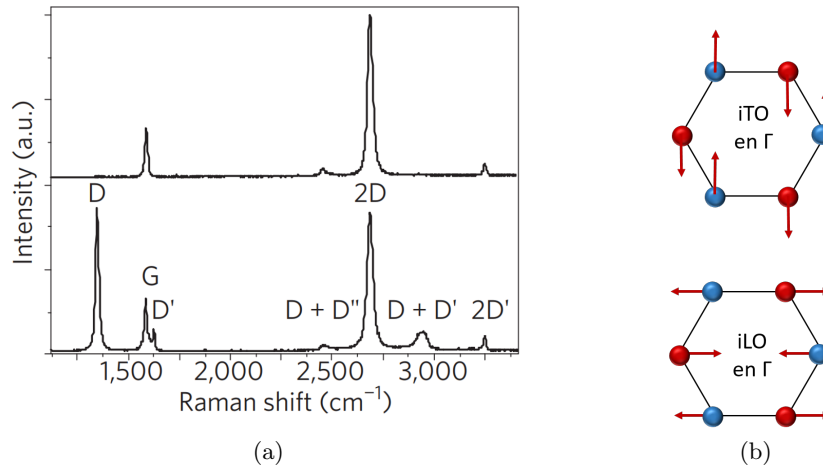


FIGURE 2.6 – (a) Spectre Raman classique du graphène parfait (en haut) et du graphène défectueux. Les bandes sont indexés. [31]. (b) Représentation schématique des modes iTO et iLO associés au pic G.

Le pic G qui est situé à environ 1580 cm^{-1} est couramment appelé pic graphitique. Il est associé aux phonons optiques du centre de la première zone de Brillouin. C'est un processus à un seul phonon qui correspond aux modes iTO et iLO dégénérés. Ces deux modes responsables de la bande G sont schématiquement représentés dans l'espace réel sur la figure 2.6(b). Le pic G est donc dû à la vibration en opposition de phase des deux sous-réseaux A et B du graphène.

Le pic D apparaît vers 1350 cm^{-1} et implique un phonon iTO. Il est dispersif, ainsi le décalage Raman auquel il apparaît varie en fonction de l'énergie d'excitation utilisée. Le processus complexe qui lui donne naissance est décrit par un mécanisme doublement résonnant interbandes proche des points K et K' [29]. Ce processus n'est pas actif dans un cristal parfait. Il nécessite la présence de défauts pour être actif. De la même manière une bande D' peut être activée par la présence de défauts. Elle est, elle aussi, décrite par un mécanisme de double résonance, cette fois-ci, intrabande autour des points K ou K'. Le pic résultant est visible vers 1620 cm^{-1} . Ces modes Raman peuvent ainsi être utilisés pour caractériser les défauts dans le réseau du graphène.

Le pic 2D du graphène se positionne vers 2700 cm^{-1} . Il est parfois noté G' dans la littérature puisque historiquement c'était le second pic le plus intense mesuré sur le spectre du graphite. Dans la suite de ce document nous choisissons l'appellation 2D. Ce pic est lui aussi associé à un processus résonnant qui implique cependant deux phonons iTO. Les vallées K et K' étant toutes deux nécessaires à l'apparition de ce mode, on qualifie le processus d'intervalée. Contrairement aux mode D et D', ce mode ne requiert pas la présence de défauts pour être actif. Un mécanisme similaire, cette fois-ci intravallée, donne naissance au pic 2D' qui apparaît vers 3250 cm^{-1} .

Dans ce travail, le graphène a été étudié en ne considérant que les pics D, G, D' et 2D. Les spectres Raman de monocouches de graphène quasi-parfaites et défectueuses sont présentés sur la figure 2.6(a). Les pics dont les mécanismes ont rapidement été énoncés ci-dessus y sont indexés. Ainsi, un graphène de très bonne qualité ne présente que les pics G et 2D. La présence de défauts peut, quant à elle, être détectée au moyen des pics D et D'. À partir des pics D, G, D' et 2D un grand nombre d'informations peuvent être extraites, c'est ce que nous allons voir dans la prochaine section.

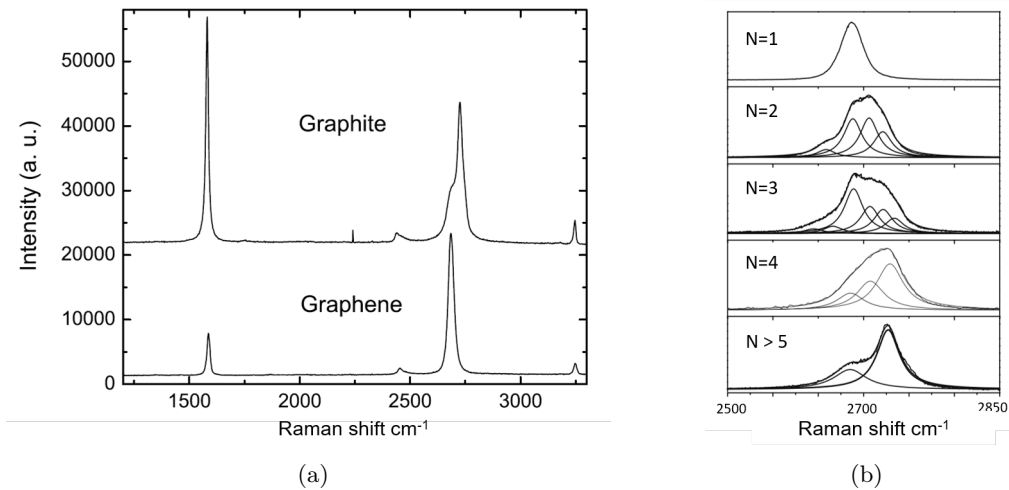


FIGURE 2.7 – (a) Spectre Raman du graphite (HOPG) (en haut) et du graphène monocouche (en bas) [34]. (b) Evolution de la forme du pic 2D en fonction du nombre de couches de graphène [29]

2.2.3 Spectre Raman et propriétés du graphène

La spectroscopie Raman permet une analyse rapide et efficace du graphène. Dans cette section nous allons voir quelles propriétés du graphène peuvent être révélées à partir de sa réponse Raman.

2.2.3.1 Nombre de couches de graphène

La détermination du nombre de couches de graphène (N) est un enjeu majeur tant les propriétés du matériau résultant, notamment électroniques, en dépendent. Le spectre Raman est sensible au nombre de feuillets de graphène empilés.

Tout d'abord, l'aire intégrée du pic G reflète la quantité de liaisons carbone-carbone de type sp^2 présente dans le volume sondé [32,33]. Le nombre de couches de graphène peut ainsi être évalué. Cependant, la dispersion de l'aire intégrée du pic G peut être importante. Elle est notamment très sensible aux conditions expérimentales. L'étude de ce paramètre seul ne permet donc pas la détermination précise de N [33]. Elle permet seulement une conjecture qui reste à valider par l'étude d'autres paramètres.

Le pic 2D est lui aussi très sensible au nombre de couches. L'interaction entre les plans de graphène dans le cas d'un multicouche de graphène induit une profonde modification de la structure électronique caractéristique d'une monocouche. Les bandes d'énergies π et π^* se divisent pour en créer de nouvelles. Ce changement électronique entraîne une modification de la forme du pic 2D [34,35]. La figure 2.7(a) illustre la différence notable entre le spectre du graphène et celui du HOPG. La forme du pic 2D du graphène est très bien ajustée par une lorentzienne tandis que celle du graphite en requiert deux. L'évolution du pic 2D entre ces deux cas extrêmes ($N = 1$ et $N > 10$) est progressive comme le montre la figure 2.7(b). L'étude de la forme du pic 2D permet ainsi la détermination de N pour $1 < N < 5$. Pour $N > 5$, la forme du pic 2D devient très proche de celle qui caractérise le graphite et ne permet donc plus une mesure précise du nombre de couches de graphène. En revanche, la forme du pic 2D pour $N = 2$ est très différente

de celle qui caractérise le graphène ($N = 1$). En effet comme nous l'avons précédemment évoqué, le pic 2D du graphène a un profil lorentzien. Celui de la bicouche est en revanche modélisable par quatre lorentziennes [34]. La largeur du pic 2D donne ainsi une précieuse information pour la détermination de N puisqu'elle augmente avec le nombre de couches [36]. Cependant, l'évolution de la forme du pic 2D telle que décrite ci-dessus n'est valable que dans le cas d'un empilement Bernal (AB...). Cet empilement, bien qu'il soit le plus commun car énergétiquement favorable, n'est pas le seul possible. En principe, toutes les orientations relatives sont en effet possibles pour deux couches de graphène empilées l'une sur l'autre. Le graphite turbostratique est caractérisé par une dispersion linéaire des bandes d'énergie aux voisinage du point K sur le bord de la première zone de Brillouin [37]. Ainsi sa structure est similaire à celle du graphène. Il en résulte que le pic 2D représentant cet empilement désordonné de feuillets de graphène est très proche de celui observé pour une monocouche. Dans ce cas, la spectroscopie Raman ne suffit pas à la détermination de N .

2.2.3.2 Défauts

Le graphène, tel que l'on sait aujourd'hui en faire la synthèse, n'est pas un cristal parfait. Comme tout autre matériau, il est composé de défauts qui peuvent être de différentes natures. Dans les matériaux 2D, ils sont soit ponctuels (0D) soit linéaires (1D). Les défauts ponctuels regroupent les lacunes, les dopants, etc. Les défauts linéaires réunissent quant à eux les dislocations, les joints de grains, etc. Ces défauts modifient le comportement du graphène. Il est donc d'intérêt de savoir les identifier.

Les recherches pionnières de Tuinstra et Koenig en 1970 montrent que la taille des cristallites (L_a) d'un polycristal de graphite (mesurée par DRX) est inversement proportionnelle au ratio des aires intégrées des pics D et G ($\frac{I_D}{I_G}$) [38]. La relation a par la suite été généralisée pour prendre en compte la dispersion due à l'énergie d'excitation [39] :

$$L_a = C \cdot \lambda_l^4 \cdot \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (2.1)$$

où λ_l est la longueur d'onde d'excitation en nm, I_D et I_G sont les intensités des pics D et G et $C = 2.4 \cdot 10^{-10}$ est le coefficient de proportionnalité. La figure 2.8(a) présente les résultats expérimentaux qui confirment la validité de cette loi.

De manière indépendante, une étude portant sur la relation entre tau de défauts ponctuels et ratio $\frac{I_D}{I_G}$ a également été menée. Une relation entre la distance moyenne entre défauts ponctuels (L_D) et le rapport $\frac{I_D}{I_G}$ a été identifiée [31, 40, 41] :

$$\begin{cases} L_D^2 = \frac{\alpha}{E_l^4} \cdot \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} & \text{si } L_D > 10nm \\ L_D^2 = \beta \cdot E_l^4 \cdot \left(\frac{I_D}{I_G} \right) & \text{si } L_D < 3nm \end{cases} \quad (2.2)$$

où $\alpha = 4.3 \cdot 10^3$ et $\beta = 5.4 \cdot 10^{-2}$ sont les coefficients de proportionnalité lorsque L_D et E_l sont respectivement exprimés en nm et eV. Ainsi la densité de défauts ponctuels $n_D = \frac{1}{\pi \cdot L_D^2}$ est

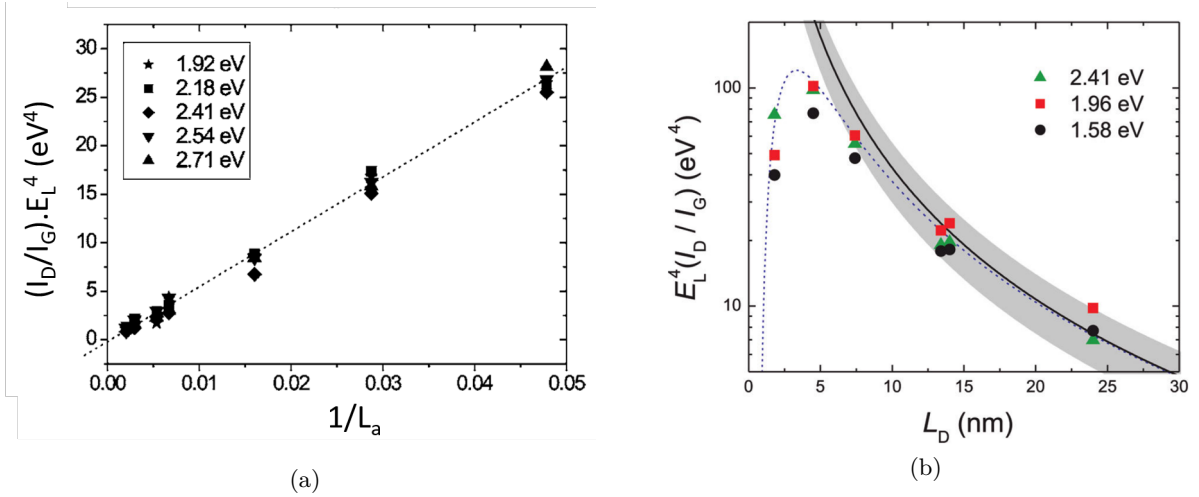


FIGURE 2.8 – (a) Evolution du rapport $\frac{I_D}{I_G}$ en fonction de la taille des cristallites décrite par l'équation 2.1. Les points de différentes natures correspondent à des énergies d'excitation différentes [39]. (b) Evolution du rapport $\frac{I_D}{I_G}$ en fonction de la longueur caractéristique entre défauts ponctuels. La ligne noire en trait plein correspond à l'équation 2.2 pour $L_D > 10$ nm. Les points sont issus de différentes mesures expérimentales à différentes énergies d'excitation [40].

donnée par les relation suivantes :

$$\begin{cases} n_D = \frac{10^{14}}{\pi \cdot \alpha} \cdot E_L^4 \cdot \left(\frac{I_D}{I_G} \right) & \text{si } L_D > 10 \text{ nm} \\ n_D = \frac{10^{14}}{\pi \cdot \alpha \cdot E_L^4} \cdot \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} & \text{si } L_D < 3 \text{ nm} \end{cases} \quad (2.3)$$

où n_D et E_L^4 sont respectivement exprimés en cm^{-2} et eV .

Toutes les relations présentées ci-dessus (équations 2.1, 2.2 et 2.3) peuvent également être exprimées non plus en fonction des intensités mais des aires des pics D et G (A_D et A_G) avec des relations similaires [42].

La figure 2.8(b) montre les résultats expérimentaux en lien avec les relations 2.2. On remarque que la détermination de $\left(\frac{I_D}{I_G} \cdot E_L^4 \right)$ ne suffit pas à la détermination de L_D puisque le comportement n'est pas monotone. Ainsi, l'étude seule du ratio $\frac{I_D}{I_G}$ doit être complétée par l'étude d'un paramètre complémentaire. Comme nous venons de le voir, la taille des domaines de graphène ainsi que la distance moyenne entre défauts ponctuels modifient toutes les deux le rapport $\frac{I_D}{I_G}$. Dans l'étude portant sur la taille des cristallites, il a été supposé qu'il n'y avait pas de défauts ponctuels ($L_D \rightarrow +\infty$). A l'inverse, dans l'étude portant sur les défauts ponctuels, il est supposé que la taille des cristallites est très grande ($L_a \rightarrow +\infty$). Cependant, le graphène "réel" comprend toujours les deux types de défauts. Il est donc nécessaire de déterminer de quelle manière chaque contribution (taille des domaines ou défauts ponctuels) modifie le rapport $\frac{I_D}{I_G}$. Cançado et al. propose une méthode basée sur l'analyse complémentaire des paramètres $\left(\frac{I_D}{I_G} \cdot E_L^4 \right)$ et Γ_G (la largeur à mi-hauteur du pic G) permettant de séparer les contributions de chaque phénomène. A partir de la mesure de ces deux paramètres il est ainsi possible de déterminer L_a et L_D pour un échantillon donné.

La figure 2.9 présente l'influence des deux types de défauts (via L_a et L_D) sur les paramètres

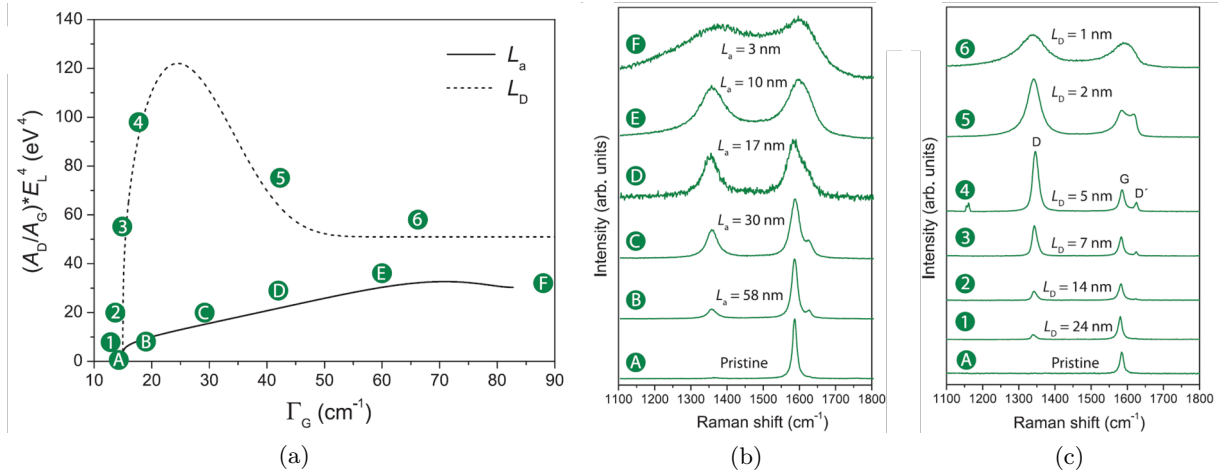


FIGURE 2.9 – (a) Evolution du rapport $\left(\frac{A_D}{A_G}\right)$ en fonction de la largeur à mi-hauteur du pic G (Γ_G). Le comportement est très différent selon le type de défauts qui caractérise l'échantillon (linéaires ou ponctuels). Les spectres Raman qui correspondent aux points indexés sur (a) sont présentés sur les figures (b) et (c). (b) représente les spectres Raman d'échantillons avec différents taux de défauts linéaires. (c) montre l'évolution du spectre Raman du graphène en fonction du taux de défauts ponctuels [42].

$\left(\frac{A_D}{A_G} \cdot E_L^4\right)$ et Γ_G . Cette figure présente les deux cas extrêmes : variations de L_D à $L_a \rightarrow +\infty$ (figure 2.9(c)) et variations de L_a à $L_D \rightarrow +\infty$ (figure 2.9(b)). L'impact des défauts ponctuels sur le spectre Raman du graphène n'est pas le même que celui des défauts linéaires. Ainsi l'espace $\left(\frac{A_D}{A_G}\right)$ en fonction de Γ_G permet l'identification du type de défaut caractéristique d'un échantillon de graphène si l'un des deux types de défauts est dominant. Dans le cas contraire, Conçado et al. ont également bâti des abaques (figure 2.10) permettant l'estimation de la quantité de chaque type de défauts. La spectroscopie Raman permet ainsi de quantifier les défauts linéaires et ponctuels. En analysant finement les pics D et G il est donc possible de déterminer le type de défauts présents dans le graphène et d'en estimer leur densité.

Par ailleurs, la qualité cristalline du graphène à l'échelle nanométrique est directement liée à la largeur à mi-hauteur du pic 2D (Γ_{2D}). En effet Γ_{2D} est sensible à la conductivité du graphène est par conséquent à sa qualité structurale. Ainsi Γ_{2D} est un bon indicateur de la qualité cristalline du graphène [43].

2.2.3.3 Dopage et contrainte

Le graphène est un semi-métal bidimensionnel. Il est ainsi extrêmement sensible à son environnement d'un point de vue électronique. Son dopage peut donc facilement varier. Il est par conséquent intéressant d'avoir une procédure permettant la détermination du dopage du graphène. Plusieurs travaux ont montré que les fréquences spatiales des pics G et 2D (ω_G et ω_{2D}) du spectre Raman du graphène sont sensibles à son niveau de dopage [44–48]. Cependant un décalage en fréquence de ces mêmes pics G et 2D est observé lorsque le graphène est contraint de manière biaxiale et/ou uniaxiale [48]. Dans le cas d'une déformation biaxiale la zone de Brillouin est déformée de manière homothétique et la forme des pics ne change pas [49]. En revanche, dans le cas d'une déformation uniaxiale, la zone de Brillouin est déformée et devient dissymétrique.

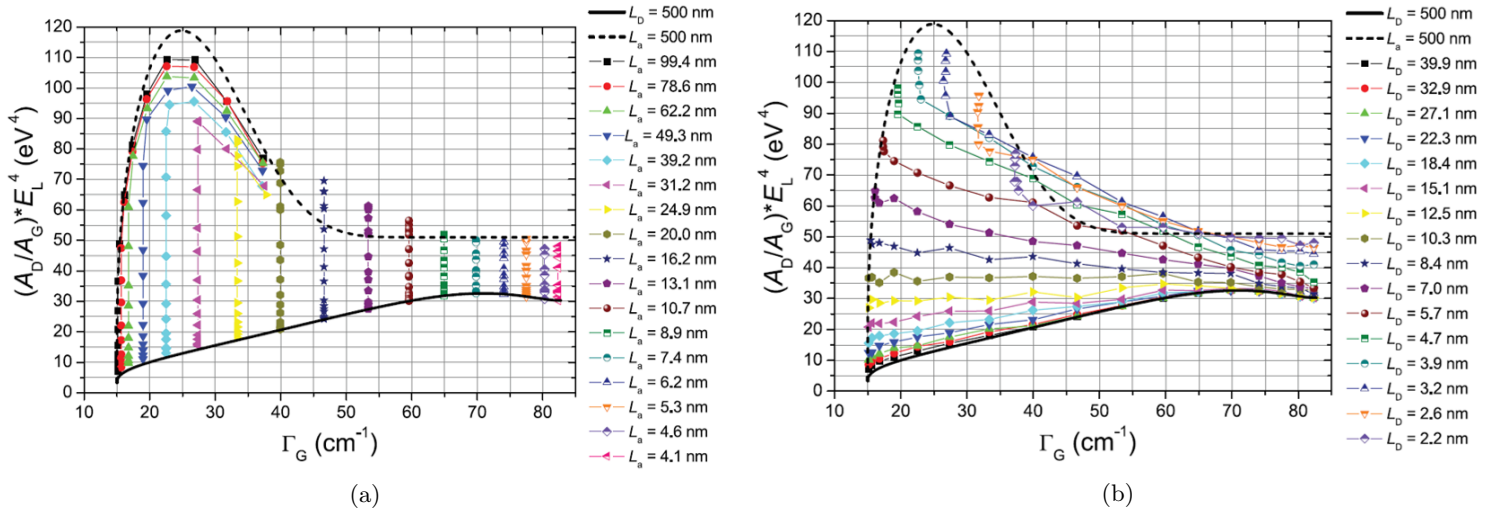


FIGURE 2.10 – (a) Evolution théorique de $\left(\frac{A_D}{A_G} \cdot E_L^4\right)$ en fonction de Γ_G dans les cas suivants : (a) L_a varie lorsque $L_D = 500 \text{ nm}$ et (b) L_D varie à $L_a = 500 \text{ nm}$ [42]. La détermination du rapport des deux paramètres sur le spectre Raman d'un échantillon de graphène permet ainsi d'estimer la quantité de défauts des types ponctuels et linéaires qu'il contient.

Il en résulte que les pics G et 2D du spectre du graphène se dédoublent en plus de se décaler en fréquence [44, 49, 50]. La variation des pics ω_G et ω_{2D} est donc à la fois sensible au niveau de dopage et à la déformation du graphène.

Les trois valeurs : $\left.\frac{\partial \omega_{2D}}{\partial \omega_G}\right|_{\text{Dopage p}}$, $\left.\frac{\partial \omega_{2D}}{\partial \omega_G}\right|_{\text{Dopage n}}$ et $\left.\frac{\partial \omega_{2D}}{\partial \omega_G}\right|_{\text{Contrainte biaxiale}}$ sont différentes. On peut alors, dans l'espace défini par ω_{2D} en fonction de ω_G , construire trois vecteurs déterminés par les pentes de chacun des trois phénomènes (contrainte biaxiale, dopages p et n). Ces vecteurs prendront pour origine le point de référence, i.e. le point représentant un graphène non dopé et non contraint. Si l'on connaît le type de dopage (n ou p) du graphène que l'on sonde, on peut alors exprimer ses coordonnées grâce aux deux vecteurs qui, respectivement, représentent l'effet de la contrainte et celui du dopage. Les coordonnées de n'importe quel point dans ce nouveau repère donnent directement les valeurs de la déformation biaxiale (ϵ) et du niveau de dopage du graphène (n). Cette procédure proposée par Lee et al est illustrée par la figure 2.11 [48]. Connaissant la biaxialité du chargement mécanique et le type de dopage d'un échantillon de graphène, son spectre Raman permet l'estimation de la déformation et du niveau de dopage.

Ainsi, à partir de l'étude en fréquence des pics G et 2D on peut déterminer l'état de contrainte et donner des estimations de la déformation et du niveau de dopage du graphène.

La quantification de la déformation et du niveau de dopage nécessite la connaissance de certains coefficients. Les effets de la contrainte biaxiale et des dopages n et p sur la position des pics G et 2D sont déterminés par :

$$\begin{cases} \left.\frac{\partial \omega_{2D}}{\partial \omega_G}\right|_{\text{Contrainte biaxiale}} = 2.2 & [44, 48, 51] \\ \left.\frac{\partial \omega_{2D}}{\partial \omega_G}\right|_{\text{Dopage p}} = 0.55 & [44, 46] \\ \left.\frac{\partial \omega_{2D}}{\partial \omega_G}\right|_{\text{Dopage n}} = 0.2 & [46] \end{cases} \quad (2.4)$$

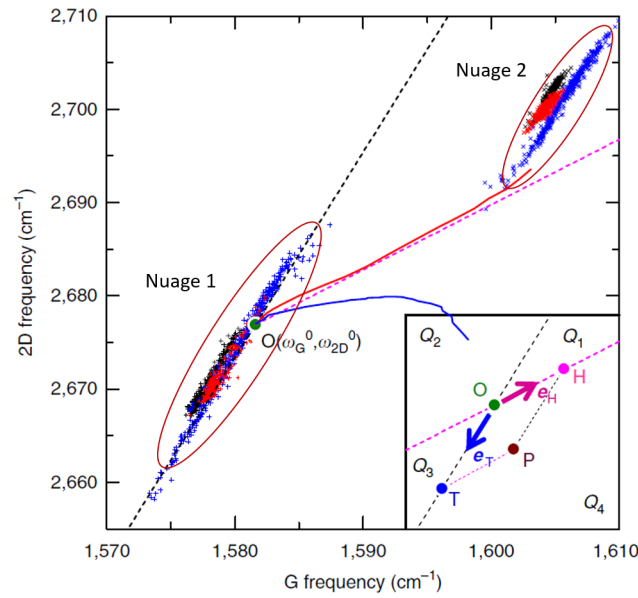


FIGURE 2.11 – L'espace ω_{2D} en fonction de ω_G permet l'étude de la déformation et du niveau de dopage du graphène. Le point O représente le point de référence (graphène non dopé et non contraint). L'insert présente les vecteurs $\mathbf{e}_T$ caractéristique de l'effet de la contrainte biaxiale en tension ($-\mathbf{e}_T$ pour la compression) et $\mathbf{e}_H$ de celui du dopage p. Le niveau de contrainte du graphène représenté par le point P est ainsi déterminé en fonction de la distance OT où T est la projection de P dans le repère (O, $\mathbf{e}_T$, $\mathbf{e}_H$). De même son niveau de dopage p est défini par la distance OH. Ainsi dans le cas d'un graphène dont on connaît le type de dopage et dont on sait que son état de contrainte est biaxial on peut quantifier sa déformation et son niveau de dopage à partir de la fréquence des pics G et 2D de son spectre Raman. Le premier nuage de point représente un graphène non dopé et légèrement contraint (en tension) tandis que le second, un graphène à la fois contraint et dopé [48].

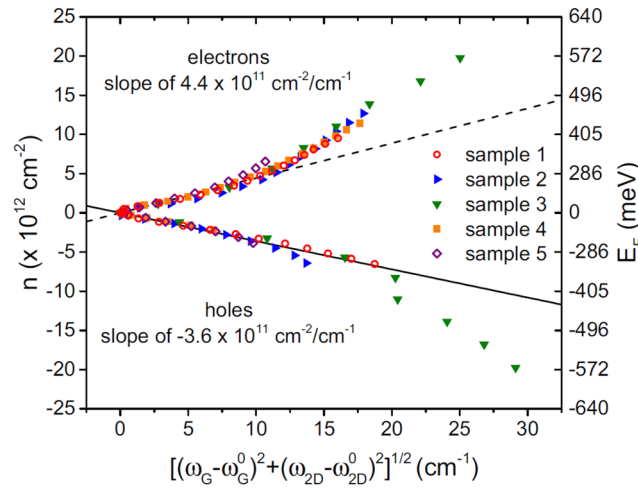


FIGURE 2.12 – Les fréquences des pics G et 2D du spectre Raman du graphène sont sensibles à son dopage. Ces décalages en fréquence sont présentés en fonction des dopages n et p du graphène. Ce graphe peut ainsi être utilisé comme abaque pour la détermination du niveau de dopage d'un échantillon de graphène à partir de son spectre Raman.

Le point de référence (O) représentant le graphène non dopé et non contraint est choisi à :

$(\omega_G^0 = 1583 \text{ cm}^{-1}; \omega_{2D}^0 = 2678 \text{ cm}^{-1})$ pour une longueur d'onde d'excitation à 532 nm [44, 46].

Le repère dans lequel la décomposition des contributions de la contrainte biaxiale et du dopage est ainsi construit. La quantification de la déformation biaxiale ($\epsilon_{biaxiale}$) du graphène peut ainsi être faite connaissant le paramètre de Gruneisen du mode G :

$$\gamma_G = -\frac{1}{2 \cdot \omega_G^0} \cdot \frac{\partial \omega_G}{\partial \epsilon_{biaxial}} \quad (2.5)$$

Le paramètre γ_G estimé à 1.8 [51–53] permet donc l'estimation de la déformation du graphène. La détermination du niveau de dopage peut, quant à elle, être faite en utilisant la figure 2.12 comme abaque.

Pour bien comprendre la procédure qui permet de déterminer la déformation et le niveau de dopage, prenons l'exemple du graphène représenté par le point P dans l'insert de la figure 2.11.

- **Hypothèses :** le type de dopage (n ou p) ainsi que le caractère biaxial de la déformation du graphène sont connus.
- **1-** Dans un premier temps les fréquences des pics G et 2D de l'échantillon à analyser sont déterminées. On peut dès lors placer le point qui le caractérise (P) sur le graphe qui représente ω_{2D} en fonction de ω_G (cf. figure 2.11).
- **2-** **OP** est ensuite décomposé dans le repère centré en O et défini par les deux vecteurs qui respectivement représentent l'effet de la contrainte biaxiale et du dopage. Dans le cas de la figure le graphène est dopé p. Ainsi le vecteur **OP** est décomposé dans le repère $(O, \mathbf{e}_T, \mathbf{e}_H)$ où $\mathbf{e}_T$ indique l'impact de la contrainte biaxiale et $\mathbf{e}_H$ celui du dopage p.
- **3a-** A partir de la coordonnée sur l'axe représentant la contrainte biaxiale (distance OT

sur la figure 2.11), la déformation biaxiale est estimée en utilisant γ_G .

- **3b-** Les coordonnées $(\omega_G^d; \omega_{2D}^d)$ du point de projection de **OP** sur l'axe représentant l'effet du dopage (point H sur la figure 2.11) permet la détermination du niveau de dopage. L'abaque présenté en figure 2.12 peut alors être utilisé avec ce couple de coordonnées.

Dans le cas d'un chargement mécanique non biaxial du graphène, Mueller et al. proposent une extension de la procédure précédemment développée [44]. Elle permet la détermination de l'état de contrainte et la quantification de la déformation du graphène. Tout état de contrainte dans le graphène peut se décomposer en deux composantes : l'une hydrostatique (biaxiale) et l'autre de cisaillement. La contribution uniaxiale induit un dédoublement des pics G et 2D. Il en résulte quatre pics G^+ , G^- , $2D^+$ et $2D^-$. En travaillant avec $\overline{\omega_G} = \frac{\omega_G^+ + \omega_G^-}{2}$ et $\overline{\omega_{2D}} = \frac{\omega_{2D}^+ + \omega_{2D}^-}{2}$ au lieu de ω_G et ω_{2D} , on peut déterminer la déformation hydrostatique et le niveau de dopage en appliquant le processus décrit précédemment (figure 2.11). La déformation due au cisaillement peut, quant à elle, être déterminée grâce à l'écart en fréquence entre les deux contributions du pic G (ω_G^+ et ω_G^-) [44].

L'étude détaillée du décalage en fréquence des pics G et 2D se révèle ainsi être une technique de caractérisation performante pour l'estimation du niveau de dopage et la détermination de l'état de contrainte du graphène.

2.2.4 Conditions expérimentales

Tous les résultats des études Raman présentées dans ce manuscrit ont été obtenus en utilisant un microspectromètre Raman Renishaw InVia. Les échantillons sont excités avec un laser 532 nm et une puissance optique comprise entre 0.1 et 1 mW. Le faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon grâce à un objectif x100 (ouverture numérique 0.9). La résolution spatiale est ainsi d'environ 500 nm et la profondeur de pénétration micronique. Les mesures sont faites en polarisation $z(x,y)\bar{z}$. Les cartographies Raman permettent d'observer la distribution spatiale. Dans notre cas d'étude elles sont essentielles pour juger de l'homogénéité du graphène à l'échelle de la dizaine de microns. Les cartographies présentées dans ce document font $14 \times 14 \mu m^2$. Le pas de mesure est de $0.5 \mu m$. 841 spectres sont ainsi acquis pour chaque cartographie. Les données d'intérêt sont alors extraites et tracées (cf. annexe A).

La spectroscopie Raman est donc un outil performant pour la caractérisation du graphène. Dans notre cas d'étude le graphène est utilisé comme substrat pour la croissance de GaN. Ses caractéristiques initiales doivent être bien connues pour observer toute modification qui pourrait être induite au cours de la croissance du GaN.

2.3 Le graphène issu de la CVD sur substrat métallique

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour *chemical vapor deposition* en anglais) est une méthode de synthèse du graphène très prometteuse. Cette technique permet la synthèse d'un graphène de très bonne qualité cristalline sur de grandes dimensions.

De nombreuses techniques sont regroupées sous le terme de procédé CVD pour la synthèse de graphène [54]. Nous présentons ici le principe de la méthode la plus commune : la CVD

thermique sur substrat métallique. Dans cette configuration, un précurseur carboné (du méthane par exemple) est injecté sur la surface du substrat métallique qui est porté à haute température ($>400^\circ$). Les molécules carbonées s'adsorbent alors en surface et leurs décompositions thermique et catalytique permettent la formation du graphène. Son aptitude à la formation du graphène (faible solubilité du carbone) et l'abondance de ce minéral font du cuivre un candidat idéal pour la synthèse de masse du graphène. D'autres substrats ont par ailleurs été étudiés (Ni [55], Co [56], Fe [57], Ir [58], Rh [59], Pt [60], Au [61], etc) mais la reproductibilité du graphène synthétisé sur cuivre en terme de qualité cristalline lui confère aujourd'hui un atout majeur. Le cuivre sous-jacent au graphène n'est cependant pas compatible avec les procédés de croissance du GaN mis en œuvre dans notre étude. En effet, sa faible température de fusion ($\approx 1000^\circ$) ainsi que son caractère contaminant pour les équipements de microélectronique ne lui permettent pas d'être inséré dans le four de croissance de GaN. Le graphène issu de la CVD sur cuivre doit donc être préalablement transféré sur un autre substrat avant de pouvoir être utilisé comme substrat d'étude pour l'épitaxie VdW de GaN.

Un transfert par voie humide est utilisé [62]. Le choix du substrat sous-jacent au graphène est très important. Dans notre cas d'étude il doit avoir les propriétés suivantes :

- Etre stable dans les conditions standards de synthèse de GaN ($\approx 1100^\circ\text{C}$ sous ammoniac).
- Etre compatible avec le procédé de transfert du graphène initialement crû sur cuivre.
- Etre compatible avec les équipements de croissance d'un point de vue de la contamination.

Nous avons ainsi travaillé avec du graphène reporté sur Si/SiO₂, GaN et saphir. Le graphène reporté sur SiO₂ et GaN a été acheté à la société Graphenea. Le graphène transféré sur saphir a, quant à lui, été synthétisé à l'Institut Néel (CNRS) par Vincent Bouchiat.

L'état de surface du graphène est d'un intérêt tout particulier pour notre application. En effet, la croissance de GaN est sensible aux défauts de surface du graphène. Ils peuvent notamment modifier localement la diffusion des espèces et jouer le rôle de centres de nucléation. En somme, les défauts de surface peuvent contrecarrer l'étude de l'épitaxie VdW de GaN sur graphène. Il est donc primordial de les identifier et de caractériser précisément les échantillons de graphène utilisés pour l'étude.

La figure 2.13(b) présente l'état de surface observé par AFM sur un échantillon de graphène issu de la synthèse par CVD sur cuivre. Des zones très planes sont séparées par des plis du graphène qui forment des reliefs d'environ 5 nm de hauteur. En regardant finement, on observe également une zone qui apparaît en contraste foncé. C'est un domaine où le graphène est déchiré et ne recouvre pas le substrat de Si/SiO₂. Ces deux types de défauts (plis et déchirures) se forment au cours du transfert du graphène et sont communément présents sur tous les échantillons de graphène CVD transférés par voie humide. En plus de faire apparaître ces défauts, les images MEB nous renseignent également sur la densité de zones où le graphène est multicouche. En microscopie électronique ces zones apparaissent très clairement (cf. figure 2.13(a)). Au cours de la croissance du graphène, du carbone peut s'incorporer dans les défauts du substrat de cuivre. Ces puits de carbone agissent ensuite comme des sources de matière et engendrent la formation de zones de graphène multicouche [13]. La présence de ces petites nappes supplémentaires de

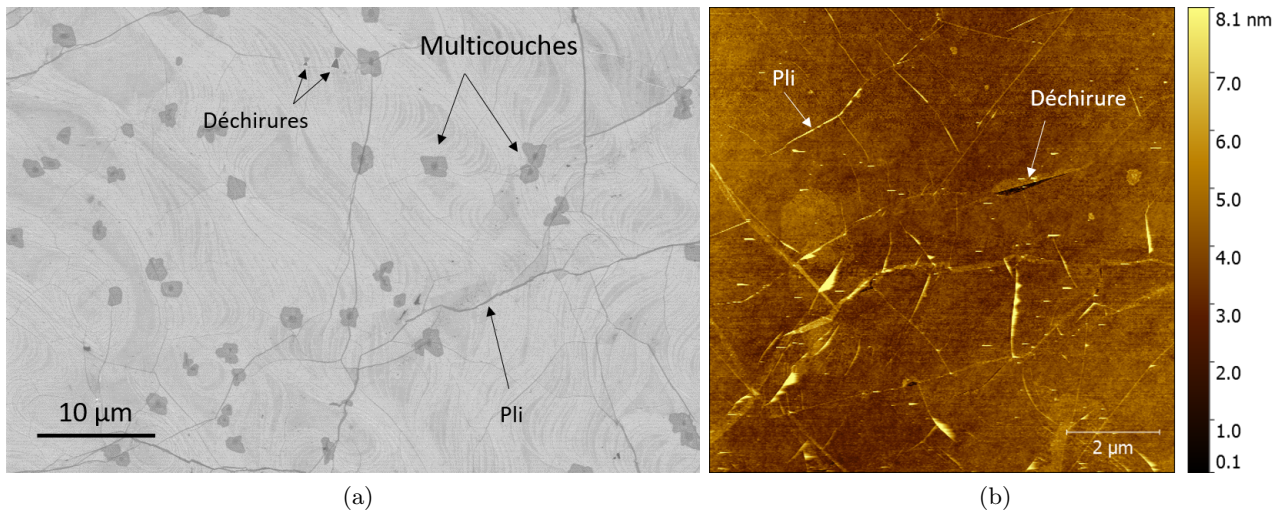


FIGURE 2.13 – (a) Image MEB, en vue de dessus, d'un échantillon de graphène transféré sur un substrat de Si/SiO₂. Le contraste chimique révèle la morphologie de surface du graphène. (b) Une image AFM de la surface de ce même graphène confirme la morphologie de surface de ce type de graphène.

graphène est donc directement liée au procédé de fabrication. Un graphène monocouche ne recouvre ainsi qu'environ 90% de la surface de l'échantillon. On note cependant que des zones de plusieurs microns apparaissent sans défauts de surface.

La réponse Raman de ce type de graphène confirme les observations précédentes. Son spectre est principalement constitué des deux pics G et 2D caractéristiques de la présence de graphène. La très faible intensité du pic D nous renseigne sur la faible densité de défauts de ce graphène. Comme nous l'avons évoqué, la qualité cristalline de ce matériau peut être évaluée par l'observation de la largeur à mi-hauteur du pic 2D (I_{2D}). Une cartographie de ce paramètre est présentée sur la figure 2.14(b). Sur la majeure partie de la surface $I_{2D} = 30 \text{ cm}^{-1}$; valeur caractéristique pour une monocouche de graphène de bonne qualité cristalline. Des zones et des lignes aux valeurs de I_{2D} supérieures se dessinent. Elles correspondent respectivement aux zones de multicouche et aux plis du graphène précédemment observés en imagerie électronique (cf. figure 2.13(a)). La spectroscopie Raman confirme donc que le graphène issu de la CVD sur cuivre est de bonne qualité cristalline. Des défauts macroscopiques tels que des plis ou des zones de multicouche sont en revanche présents.

Au niveau microscopique, ce type de graphène apparaît comme un polycristal. La taille de grains est supérieure au micron et leur orientation cristalline dans le plan n'est pas unique. Le graphène issu de la CVD sur cuivre est donc constitué d'un ensemble de grains microniques désorientés.

2.4 Le graphène crû sur SiC

Le carbure de silicium (SiC) est historiquement lié au graphène. La graphitisation du SiC est en effet étudiée depuis les années 1970 [2]. Ce n'est cependant que les travaux de Berger et al (2004) montrant les propriétés électroniques remarquables du graphène sur SiC qui marquent

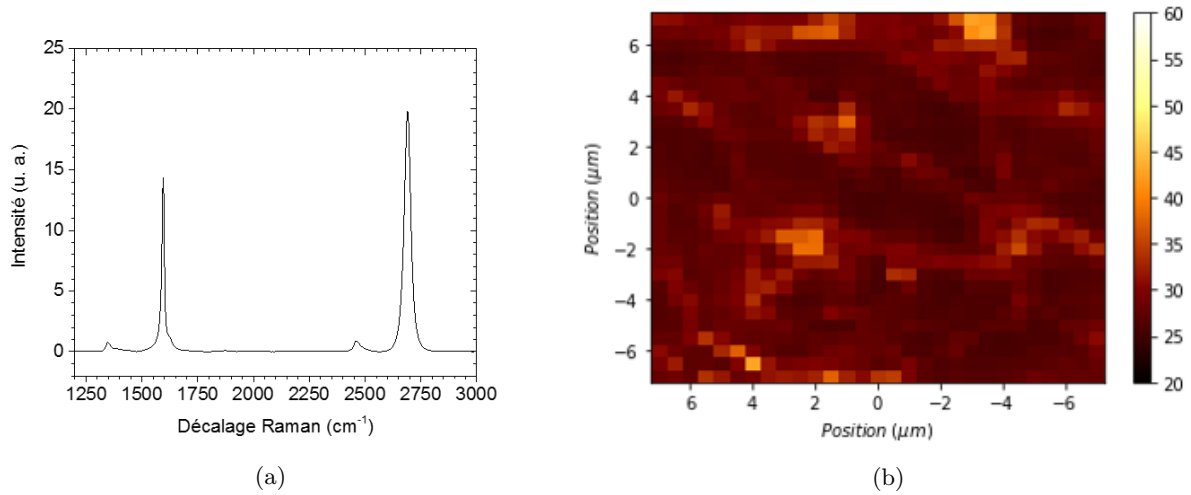


FIGURE 2.14 – (a) Spectre Raman caractéristique du graphène CVD crû sur cuivre et reporté sur SiO₂. (b) Cartographie de I_{2D} , paramètre sensible à la qualité cristalline du graphène, sur une zone de 14 x 14 µm². L'échelle est exprimée en cm⁻¹.

le point de départ du développement rapide de cette technique [4].

2.4.1 Croissance du graphène par sublimation des atomes de silicium du SiC

A l'instar du GaN, le SiC est un cristal polaire. Sa polarité selon la direction [0001] impose une dissymétrie des surfaces. L'une (SiC (000 $\bar{1}$)) est terminée par des atomes de carbone et est ainsi dénotée "face carbone", l'autre (SiC (0001)) par des atomes de silicium : la "face silicium". Le SiC est par nature un empilement de biplans de silicium et de carbone. L'empilement n'est pas unique, il en résulte donc plusieurs polytypes. Pour la croissance de graphène, les SiC 4H et 6H sont les plus fréquemment utilisés. Aucune différence notable concernant la graphitisation de ces deux polytypes n'a cependant été notée. Dans notre étude nous n'avons travaillé que sur **la face silicium du 6H-SiC** que nous nous sommes procurés chez TankeBlue.

La croissance de graphène exploite historiquement la décomposition à haute température du SiC sous ultravide. En effet les atomes de silicium étant plus volatiles que ceux de carbone, une sublimation préférentielle du silicium entraîne la formation d'une couche de carbone en surface du SiC. Ce processus de graphitisation du SiC requiert une température élevée (>1000°C). Les atomes de carbone à la surface du SiC sont quant à eux très stables. L'énergie thermique apportée leur permet de se réorganiser pour former des plans graphitiques. Cette explication grossière du principe de graphitisation du SiC permet une compréhension globale des phénomènes mis en jeu mais cache des mécanismes complexes de diffusion et de désorption qui font, aujourd'hui encore, l'objet de recherches.

La graphitisation sous ultravide du SiC diffère suivant la face étudiée (carbone ou silicium).

Face carbone : Sur cette face, la maîtrise du nombre de couches de graphène synthétisé est complexe. En effet, la vitesse de graphitisation ne décroît pas brutalement après formation de la première couche de graphène comme c'est le cas sur la face silicium. Il en résulte généralement un multicouche de graphène dont les feuillets sont polycristallins et désorientés (autour de l'axe

[0001] du SiC). De plus, dans ce cas, le nombre de couches de graphène n'est pas homogène. De la croissance sur la face carbone résulte donc un empilement hétérogène de feuillets de graphène polycristallins et désorientés [63, 64].

Face silicium : La croissance de graphène sur cette face peut se décomposer en deux temps. Premièrement, une couche de carbone appelée couche tampon ou reconstruction ($6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$) $R30^\circ$ apparaît [65, 66]. Ce plan de carbone en surface du SiC adopte une structure cristalline similaire à celle du graphène en terme de densité atomique mais reste fortement lié au substrat. La couche ainsi formée présente une relation d'épitaxie avec le SiC sous-jacent. Elle est en effet tournée de 30° par rapport à son substrat. Certaines liaisons C-C ne sont pas de type sp^2 mais plutôt de type sp^3 , certains atomes de carbone conservant une liaison covalente avec un atome de silicium du SiC. On estime grossièrement à 30% la proportion de liaisons de type sp^3 dans cette couche tampon. Elle n'a ainsi pas la structure électronique typique du graphène mais a structure cristalline proche. La maille du SiC et celle du graphène sont très éloignées. En revanche celle de la couche tampon est très proche de celle du graphène. En effet, les super-mailles ($6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$) du SiC et 13×13 du graphène sont presque commensurables [67]. Le plan riche en carbone qui se forme en surface du SiC, aux premiers instants, se reconstruit selon cette structure ($6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$) $R30^\circ$ que l'on nommera plus simplement dans la suite $6\sqrt{3}$. C'est cette couche tampon qui va régir l'interface SiC / graphène.

Dans un second temps, lorsque la sublimation du SiC se poursuit, un second plan riche en carbone apparaît sous la couche tampon précédemment formée, à la surface du SiC. On observe alors la formation d'une couche de graphène en surface. En effet, la couche tampon initialement formée est libérée du substrat par ce nouveau plan d'atomes de carbone sous-jacent et se transforme en une couche de graphène. La couche de carbone présente à l'interface SiC / graphène prend, quant à elle, la structure $6\sqrt{3}$ et devient ainsi la nouvelle couche tampon du système. Une monocouche de graphène peut ainsi être synthétisée sur SiC. Son orientation cristalline est directement gouvernée par celle du cristal de SiC puisqu'elle résulte du découplage de la couche tampon, d'où sa dénomination de graphène épitaxié. Sur la face silicium, le contrôle du nombre de couches de graphène crû est plus facilement maîtrisable que sur la face carbone. Il est possible de faire la synthèse d'une monocouche de graphène à "grande" échelle (sur des substrats 2 pouces par exemple).

La présence de la $6\sqrt{3}$ sous le graphène est ainsi inévitable lors de la synthèse par graphitisation du SiC. Cette couche tampon modifie les propriétés du graphène. Elle est par exemple responsable du dopage n important mesuré dans le graphène épitaxié.

2.4.2 Croissance de graphène sur SiC avec un apport externe de carbone

La sublimation à haute température du silicium sous ultravide telle que décrite ci-dessus est la méthode historique pour la graphitisation du SiC. Des méthodes alternatives ont cependant été développées pour la synthèse du graphène sur SiC. Un apport externe en carbone pendant la croissance peut assister ou même remplacer la formation de couches riches en carbone par sublimation sélective du silicium. La croissance de graphène par MBE a par exemple été démontrée en utilisant la sublimation d'un filament de graphite comme source externe de carbone [68, 69].

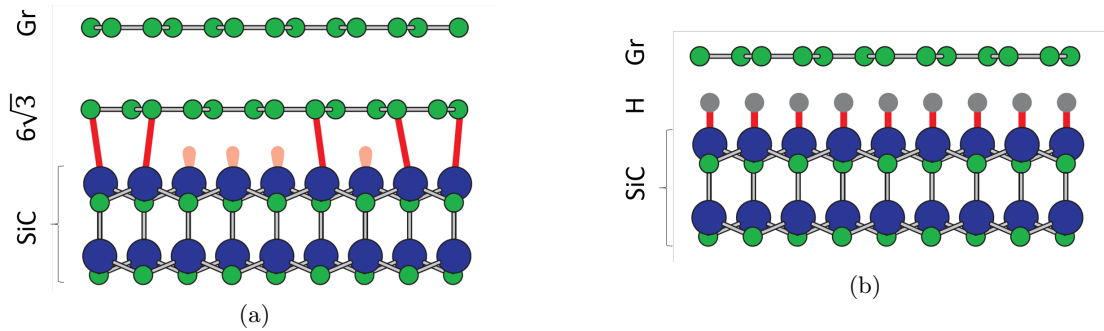


FIGURE 2.15 – Schémas représentant les deux configurations possibles pour l'obtention de graphène sur SiC par CVD hydrogène / propane. (a) **Graphène avec couche tampon** : le graphène est au dessus de la $6\sqrt{3}$ qui est fortement liée au substrat de SiC. (b) **Graphène sans couche tampon** : le graphène est directement au dessus du substrat de SiC dont ses liaisons pendantes de surface ont été saturées par des atomes d'hydrogène [70].

Dans ce cas, la croissance peut être faite à plus basse température par rapport à la sublimation. D'autres travaux ont également montré la faisabilité de la croissance de graphène sur SiC en s'affranchissant de l'environnement ultravide. La CVD sous argon utilisant le propane comme source externe de carbone a été étudiée [71, 72]. Un graphène de très bonne qualité peut ainsi être obtenu en maîtrisant les paramètres de croissance (température, pressions partielles de propane et d'argon, etc) [73, 74]. Le dépôt du graphène par CVD peut aussi être fait en utilisant un mélange gazeux hydrogène / propane [73]. La croissance est plus rapide (≈ 5 min) et permet un contrôle de l'interface SiC / graphène lorsque la croissance est initiée sur la face silicium. En effet, Michon et al. ont montré qu'en modifiant les conditions de croissance, la présence de la $6\sqrt{3}$ à l'interface peut être contrôlée. L'utilisation d'hydrogène pendant la croissance a ainsi un impact sur la formation de la $6\sqrt{3}$. Il en résulte deux configurations : le graphène sur SiC avec et sans $6\sqrt{3}$ à l'interface. Ces deux types d'empilement, ajustés en fonction des conditions de croissance du graphène, sont schématiquement représentés sur la figure 2.15. Le premier correspond à l'empilement traditionnellement obtenu lors de la croissance du graphène par sublimation du SiC sous ultravide (cf. figure 2.15(a)). Dans la seconde configuration le graphène est directement crû au dessus de la surface du SiC dont les liaisons pendantes ont été préalablement saturées par des atomes d'hydrogène (cf. figure 2.15(b)). Dans la suite de ce manuscrit nous utiliserons la dénomination **graphène avec couche tampon** pour le premier cas de figure et **graphène sans couche tampon** pour le second cas et ainsi différencier ces deux configurations qui peuvent être obtenues dans le cas de la croissance CVD hydrogène / propane sur la face silicium du SiC.

Ces résultats sont en accord avec ceux de Riedl et al. qui ont montré la possibilité de découpler la couche tampon ($6\sqrt{3}$) du SiC pour la transformer en graphène en utilisant un recuit hydrogène haute température [70]. Pendant ce recuit, des atomes d'hydrogène s'intercalent à l'interface SiC / $6\sqrt{3}$. Un réarrangement a ensuite lieu. Les liaisons covalentes qui lient les atomes de carbone de la $6\sqrt{3}$ se cassent et les liaisons pendantes sont saturées par des atomes d'hydrogène. La couche tampon, quant à elle, se réorganise et devient une couche de graphène découplée de son substrat.

L'utilisation d'hydrogène pendant la croissance permet l'obtention directe de graphène sans couche tampon. Le graphène résultant est en revanche defectueux (cf. figure 2.16(c)). En effet, de

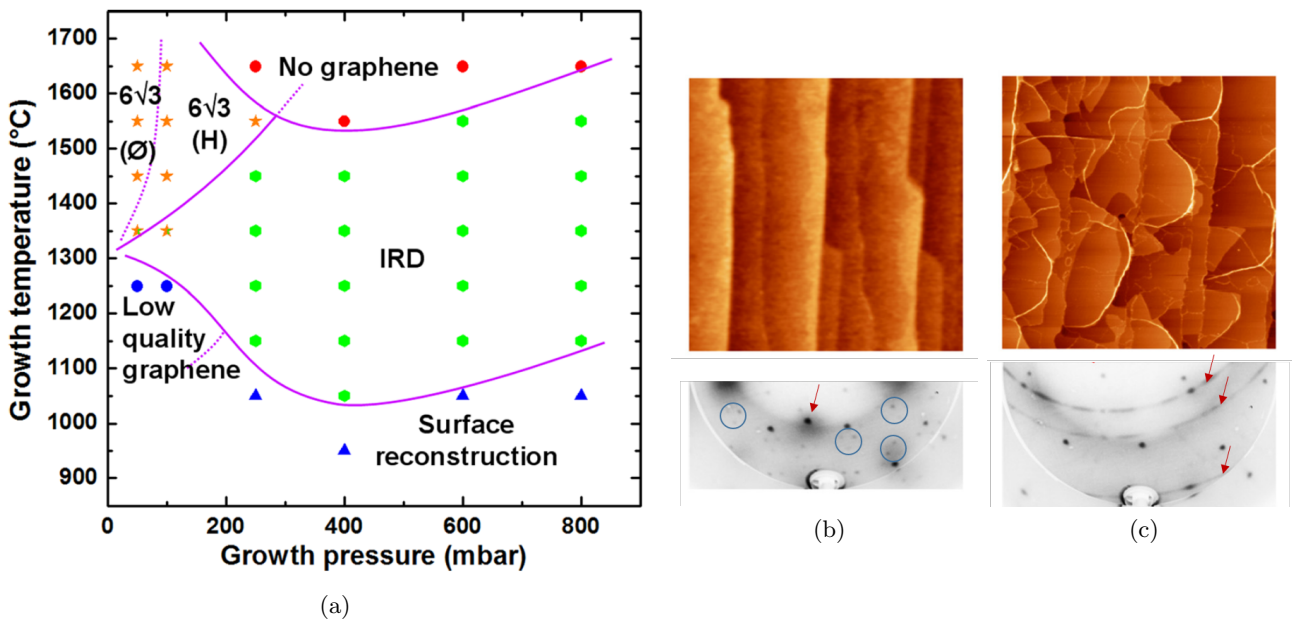


FIGURE 2.16 – Les conditions de croissance du graphène par CVD hydrogène / propane permettent le contrôle de l'interface SiC / graphène. En fonction de la pression et de la température, différentes configurations peuvent en effet être atteintes (a). Du graphène avec couche tampon ($6\sqrt{3}(\emptyset)$) similaire à celui obtenu par graphitisation du SiC peut être élaboré. Du graphène sans couche tampon, caractérisé par un désordre rotationnel (IRD), peut également être synthétisé. Les caractéristiques AFM (images $1 \times 1 \mu\text{m}^2$) et LEED de ces deux configurations sont respectivement présentées sur les figures (b) et (c). Enfin entre ces deux nuances de graphène, une dernière configuration peut être atteinte : du graphène sans couche tampon mais cette fois-ci aligné par rapport au substrat de SiC ((H)). [75].

nombreux plis sont observés. De plus, le cliché LEED de la figure 2.16(c) montre que le graphène n'apparaît pas comme un point mais plutôt comme une portion d'arc de cercle dans la figure de diffraction (indiqué par une flèche rouge). Ceci traduit le désordre rotationnel présent dans le graphène sans couche tampon (dénoté IRD pour *in-plane rotational disorder* en anglais). Pour comparaison la figure 2.16(b) présente un échantillon de graphène avec couche tampon (dénoté $6\sqrt{3}(\emptyset)$ sur la figure 2.16(a)). L'image AFM associée montre la morphologie de surface qui ne présente aucun défaut de type pli. Le graphène semble seulement suivre les marches et les terrasses du substrat de SiC. Le cliché LEED montre quant à lui l'orientation unique du graphène et révèle la présence de la couche tampon à l'interface (cercles bleus). La frontière entre ces deux types de graphène (IRD et $6\sqrt{3}(\emptyset)$) n'est pas abrupte. Un dernier type de graphène sans couche tampon et sans désordre rotationnel peut être élaboré (dénoté $6\sqrt{3}(H)$). Il est ainsi possible, en fonction des conditions de croissance (notamment pressions partielles des différentes espèces et température), de contrôler la nature de l'interface SiC / graphène ainsi que la qualité du matériau en utilisant de l'hydrogène au cours de la synthèse (cf. figure 2.16(a)). Ce procédé permet également un excellent contrôle du nombre de couches de graphène. Sur la face silicium du SiC, il est ainsi possible de faire la synthèse de graphène au sens strict du terme, sur de larges surfaces, tout en maîtrisant la présence de la couche d'interface $6\sqrt{3}$.

2.4.3 Caractéristiques du graphène sur SiC utilisé pour notre étude

Le graphène se démocratise mais reste à l'heure actuelle un matériau très peu commercialisé notamment concernant le graphène crû sur SiC. Pour nous approvisionner en graphène nous avons eu la chance de travailler avec Adrien Michon et Roy Dagher du laboratoire CNRS/CRHEA. Tous les échantillons de graphène sur SiC utilisés dans notre étude sont issus de cette collaboration. La technique de synthèse développée dans ce laboratoire est celle décrite juste au dessus : la CVD propane avec injection d'hydrogène pendant la croissance. Le procédé actuel est légèrement différent des travaux initiaux [73] puisque la croissance du graphène se fait désormais sous un mélange gazeux hydrogène, argon et propane. Cela permet d'élargir encore le champ des possibles et ainsi de mieux maîtriser la croissance de graphène. Des travaux concernant la reproductibilité des échantillons en terme de qualité cristalline du graphène et l'augmentation de leur taille (jusqu'à 1/4 d'un substrat 2 pouces) ont été menés en partenariat pour satisfaire les besoins de notre étude. En effet pour étudier efficacement la faisabilité de l'épitaxie VdW de GaN sur graphène la disponibilité d'un graphène aux propriétés stables est nécessaire. Cette stabilité peut s'avérer complexe à maîtriser puisqu'elle dépend de nombreux facteurs (qualité et largeur des terrasses du SiC initial, procédé de croissance du graphène, etc). La faisabilité de l'épitaxie VdW ne peut ainsi être rigoureusement jugée qu'en ne caractérisant précisément les différents échantillons de graphène utilisés. Dans la suite de cette section, nous allons présenter les caractéristiques du graphène sur SiC utilisé au cours de ce travail. Toutes les croissances de graphène ont été faites sur des substrats de SiC dopés n achetés à la société TankeBlue.

2.4.3.1 Graphène avec couche tampon

La majorité du travail de croissance de GaN sur graphène a été menée sur du graphène crû sur SiC avec couche tampon, pour des raisons que nous évoquerons par la suite. Cette

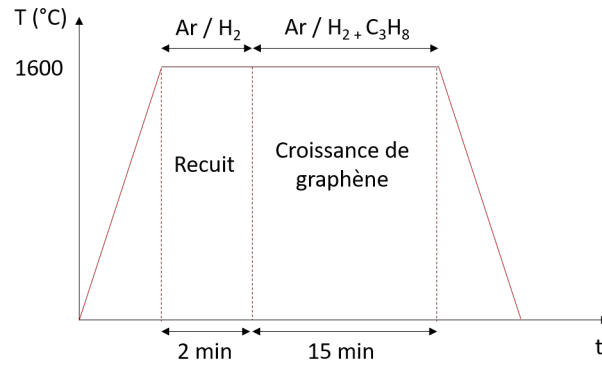


FIGURE 2.17 – Représentation schématique du cycle de croissance de graphène sur SiC développé au laboratoire CRHEA [76].

configuration, illustrée sur la figure 2.15(a), offre une plateforme adaptée à l'étude de l'épitaxie VdW de matériaux 3D. L'état de surface de ce type de graphène est plus régulier que celui du graphène crû sur métal et reporté (section 2.3).

Le procédé de synthèse du graphène est illustré sur la figure 2.17. Le substrat de SiC est dans un premier temps recuit à haute température. Sa morphologie de surface change. Les substrats de SiC utilisés pour la croissance de graphène présentent tous un désalignement de l'axe de découpe par rapport à leur axe cristallographique ($[0001]$ dans notre cas). La surface qui en résulte est donc constituée de marches et de terrasses dont les dimensions dépendent de ce désalignement. Lors du recuit, un phénomène de reconstruction de surface connu sous le nom de *step bunching*, en anglais, se produit. Il génère un élargissement des terrasses d'un facteur 5 environ [15]. La croissance de graphène est ensuite initiée sur cette nouvelle morphologie de surface. Le graphène qui en résulte couvre l'intégralité de la surface et épouse la forme des marches et des terrasses du SiC ainsi reconstruit. La désorientation de l'axe de découpe du substrat de SiC va ainsi piloter la taille des terrasses couvertes par le graphène ainsi que le mécanisme de croissance (voir figure 2.18). Le fournisseur de SiC n'assure cependant le contrôle de ce désalignement qu'à $\pm 0.5^\circ$. Cette large tolérance nous a ainsi contraint à travailler au cas par cas pour la croissance de graphène et tenter d'obtenir du graphène aux propriétés similaires, en partant de désalignements de découpe différents. Dans notre cas d'étude nous avons choisi de ne travailler qu'avec de faibles largeurs de terrasses ($< 1 \mu\text{m}$), valeurs pour lesquelles le graphène obtenu apparaît homogène et dessine clairement les bords de marche du substrat de SiC (figures 2.18(a) et 2.18(b)).

La présence d'une monocouche de graphène avec couche tampon est confirmée par les deux analyses XPS et Raman présentées en figure 2.19. Le spectre de coeur C1s (figure 2.19(a)) présente trois composantes. La première, distincte des deux autres, est associée aux atomes de carbone du substrat de SiC. Les autres correspondent respectivement à du carbone sp^2 et sp^3 . Ils sont donc respectivement associés au graphène et à la couche tampon ($6\sqrt{3}$). La présence de ces deux couches est confirmée par les mesures Raman. La figure 2.19(b) présente une cartographie de la largeur à mi-hauteur du pic 2D du spectre Raman du graphène (I_{2D}). Sur un domaine de $14 \times 14 \mu\text{m}^2$, le graphène est observé en tout point et apparaît homogène. I_{2D} a une valeur moyenne de 35 cm^{-1} , valeur standard pour une monocouche de graphène crû sur SiC.

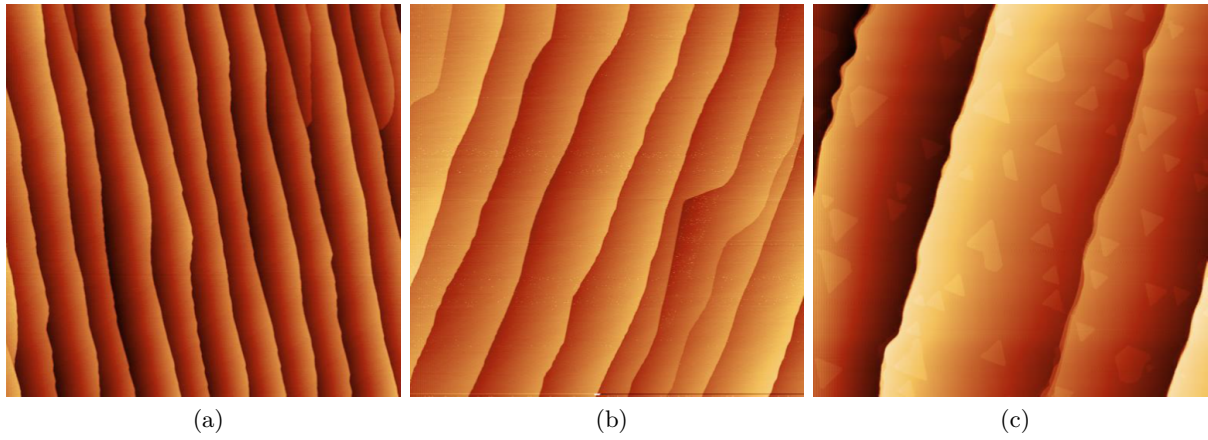
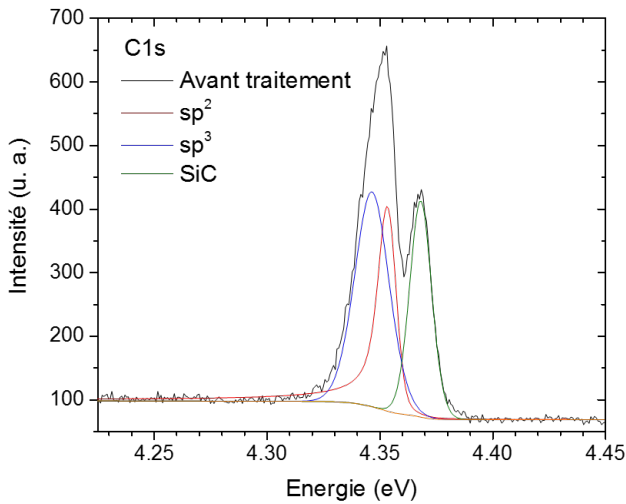
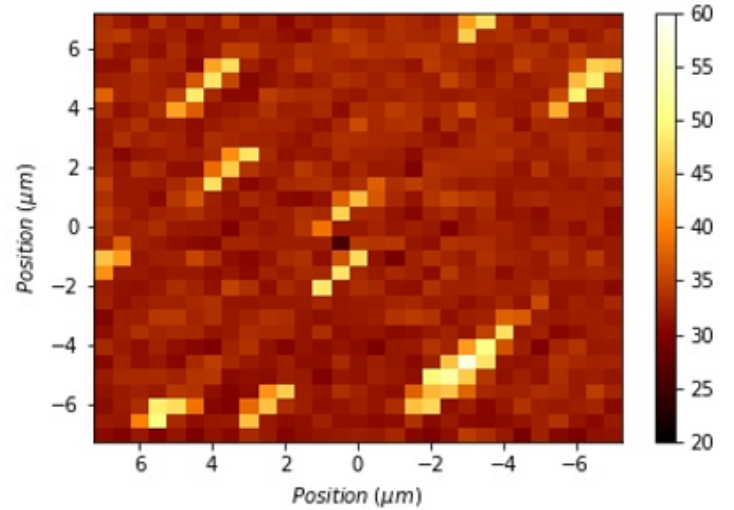


FIGURE 2.18 – Images AFM de graphène crû sur des substrats de SiC ayant des désalignements de découpe différents. Les mêmes conditions de croissance ont été utilisées pour les trois échantillons présentés. Les terrasses des deux premiers sont parfaitement homogènes et planes tandis que celles du troisième sont parsemées de multicouches de graphène qui apparaissent sous forme triangulaire. (a) image $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, $z=2 \text{ nm}$; (b) image $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, $z=3 \text{ nm}$ et (c) image $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, $z=8 \text{ nm}$.



(a)



(b)

FIGURE 2.19 – (a) Spectre XPS C1s d'un échantillon de graphène avec couche tampon. Le spectre présente deux pics distincts. Trois composantes associées au carbone sp^2 , sp^3 et lié au Si (contribution du substrat de SiC) sont nécessaires pour modéliser le spectre mesuré (identifiées sur le graphe). (b) Cartographie du paramètre I_{2D} du spectre Raman du graphène crû sur SiC. La zone étudiée est de $14 \times 14 \mu\text{m}^2$ et l'échelle est exprimée en cm^{-1} .

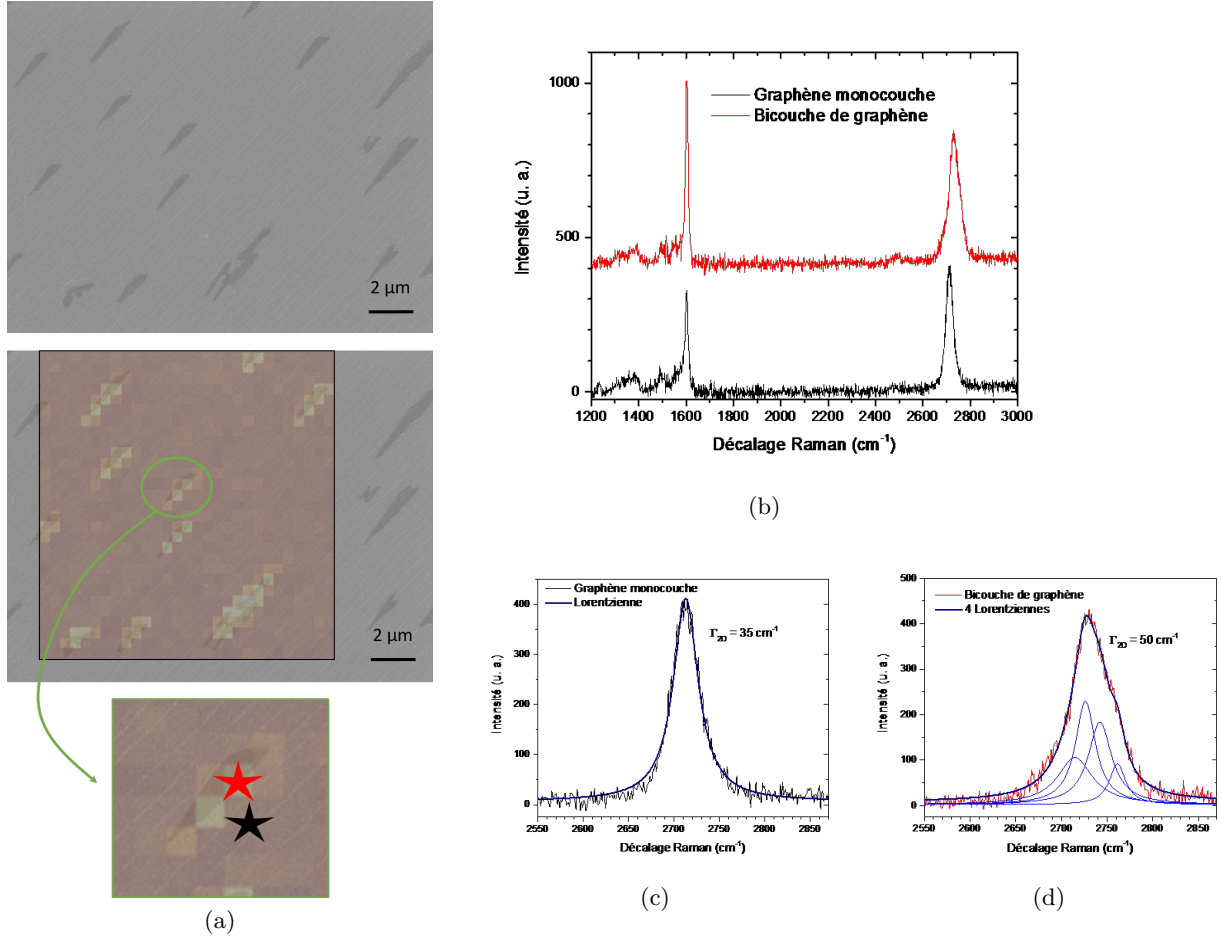


FIGURE 2.20 – (a) haut : Image MEB, en vue de dessus (avec le détecteur à l'intérieur de la colonne), d'un échantillon de graphène. Milieu : observations MEB et Raman colocalisées du graphène avec couche tampon. L'image MEB et la cartographie Raman présentées sur la figure 2.19(b) sont superposées. On remarque la coïncidence des zones au contraste sombre en MEB avec celle où I_{2D} est élevée. (a) bas : Zoom dans la zone indiquée qui contient, au centre, une zone qui apparaît sombre en MEB. (b) Spectres Raman du graphène mesurés aux points indiqués par les étoiles rouge et noire sur (a) bas. (c) et (d) présentent des agrandissements au voisinage du pic 2D des spectres présentés en (b). Dans chaque cas, une modélisation du pic utilisant 1 ou 4 Lorentziennes est proposée. Cette figure permet de comprendre la nature des zones où I_{2D} est élevé ; ce sont des zones de bicouche de graphène de type Bernal.

On remarque cependant que des petits domaines apparaissent en surbrillance. Ils sont caractérisés par des valeurs de Γ_{2D} plus grandes ($\approx 50 \text{ cm}^{-1}$). En imagerie MEB, deux contrastes différents sont également observés sur la surface du graphène étudié. Des observations MEB et Raman colocalisées montrent que ces domaines qui apparaissent avec des contrastes différents tant en MEB qu'en Raman coïncident (figure 2.20(a) haut). Une étude plus détaillée de la forme du pic 2D permet de conclure quant à la nature de ces deux zones. Sur la majorité de la surface, là où $\Gamma_{2D} \approx 35 \text{ cm}^{-1}$, une lorentzienne modélise très bien la forme du pic 2D (cf. figure 2.20(c)) et traduit la présence du graphène monocouche. Par contre dans les petits domaines, là où $\Gamma_{2D} \approx 50 \text{ cm}^{-1}$, le pic 2D est plutôt modélisable par 4 Lorentziennes (cf. figure 2.20(d)). Ces zones correspondent donc à des domaines de bicouches de graphène avec un empilement de type Bernal (cf. section 2.2.3.1). La surface du SiC est donc intégralement couverte par une monocouche de graphène parsemée de petits domaines de bicouches. La présence de la couche tampon observée par XPS, est elle aussi visible sur les spectres Raman caractéristiques des deux zones (cf. figure 2.20(b)). La signature Raman apparaissant de 1200 cm^{-1} jusqu'au pied gauche du pic G (1600 cm^{-1}) est très proche de la forme caractéristique du spectre de la couche tampon $6\sqrt{3}$ [18]. Par ailleurs ces spectres Raman ne présentent pas de pic D marqué et révèle ainsi un graphène très peu défectueux. Par ailleurs, la taille de grains de ce type de graphène a été estimée à une dizaine de microns.

Concernant le dopage et la contrainte de ce type de graphène, des inhomogénéités peuvent être observées. La figure 2.21 présente l'espace des fréquences des pics G et 2D qui permet l'étude du niveau de dopage et de l'état de contrainte (cf. section 2.2.3.3). Aucun dédoublement des pics G et 2D n'est observé, le graphène est donc considéré comme chargé biaxialement. De plus le dopage de ce type de graphène est n. Cinq échantillons crûs dans les mêmes conditions ont été analysés sur des domaines de $14 \times 14 \mu\text{m}^2$. Pour chaque échantillon, le niveau de contrainte du graphène est hétérogène à l'échelle de la zone étudiée mais apparaît, en moyenne, similaire sur les cinq échantillons. Le niveau de dopage, quant à lui, apparaît comme homogène à l'échelle de la zone sondée mais diverge en fonction de l'échantillon considéré. L'état de contrainte en compression observé dans le graphène est principalement dû à la différence d'expansion thermique entre le SiC et le graphène. Les cinq échantillons de graphène étant crûs à la même température il est ainsi raisonnable d'observer que leur niveau de compression est très proche. Les fluctuations observées sur chaque échantillon sont probablement causées par la morphologie de surface (marches et terrasses). Les variations de niveaux de dopage constatées entre les échantillons analysés sont plus difficilement explicables. Les causes peuvent être multiples : variations entre les substrats de SiC, inhomogénéités de la structure de la couche tampon, etc).

Finalement la figure de diffraction obtenue par LEED nous permet de connaître l'orientation du graphène (cf. figure 2.22). Le graphène crû sur SiC avec couche tampon présente, comme dans le cas de la graphitisation du SiC, une orientation cristallographique unique. Le graphène est en effet tourné de 30° par rapport au substrat de SiC.

Le graphène sur SiC avec couche tampon à l'interface, tel que décrit ci-dessus, offre ainsi une surface homogène propice à l'étude de l'épitaxie VdW de GaN.

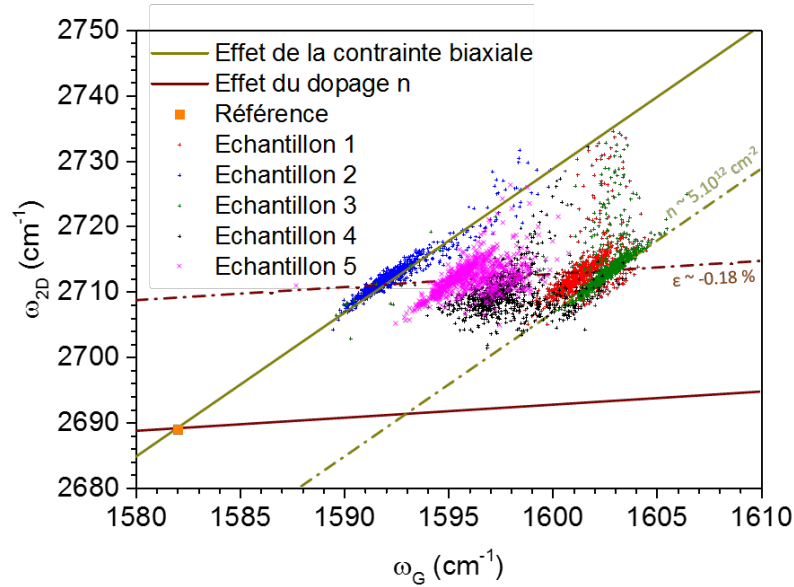


FIGURE 2.21 – L'espace défini par les fréquences des pics G et 2D permet une estimation de l'état de contrainte et du niveau de dopage du graphène (cf. section 2.2.3.3). Le carré orange matérialise le point référence du graphène non dopé et non contraint sur SiC. Les nuages de points de différentes couleurs représentent les mesures sur les 5 échantillons analysés. Sur chacun d'entre eux, 841 spectres sont analysés. Les lignes en trait plein montrent respectivement les effets isolés de la contrainte et du dopage n tandis que celles en pointillées sont des parallèles à ces lignes de base.

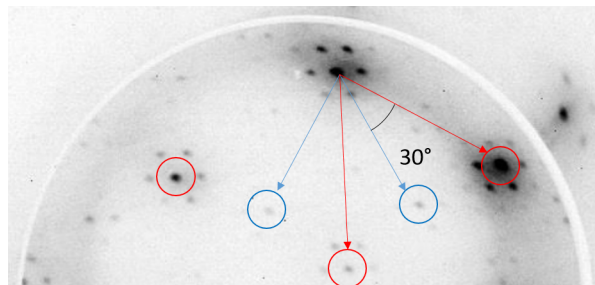


FIGURE 2.22 – Figure de diffraction obtenue par LEED. Les points entourés en rouge sont ceux associés au graphène tandis que les bleus représentent le substrat de SiC. On remarque que les directions cristallographiques des deux composés (SiC et graphène) sont désorientés de 30° .

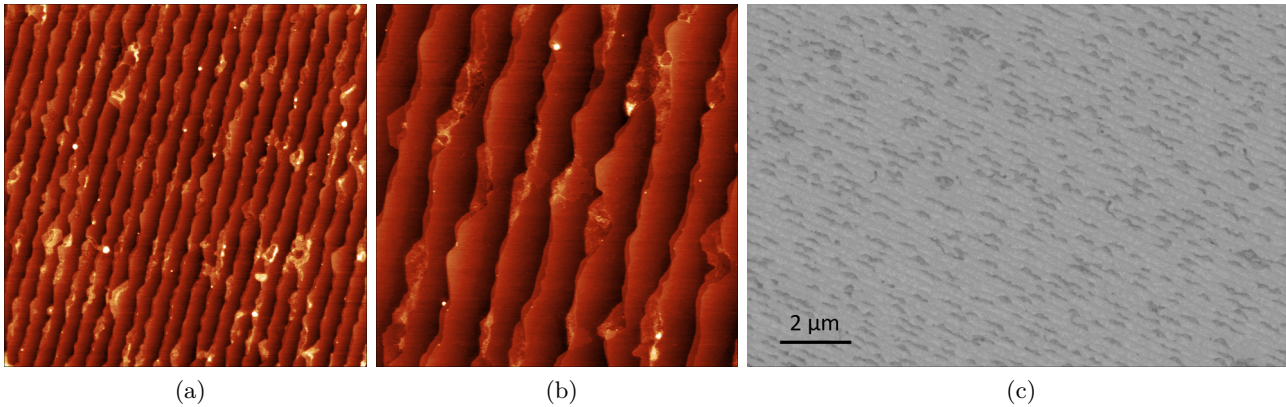


FIGURE 2.23 – (a) et (b) présentent l'état de surface observé par AFM pour le graphène sans couche tampon. (a) Image $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, $z=3 \text{ nm}$ et (b) image 2×2 , $z=3 \text{ nm}$. (c) Image MEB de la surface en vue de dessus.

2.4.3.2 Graphène sans couche tampon

Les différents procédés de croissance développés au CRHEA permettent également la synthèse de graphène sans couche tampon sur la face silicium du SiC. Nous avons précédemment vu que deux configurations peuvent exister pour ce type de graphène : soit les grains qui le composent sont désorientés les uns des autres, soit ils observent un alignement commun à 30° par rapport au SiC (respectivement IRD et (H) sur la figure 2.16(a)). L'état de surface du premier étant beaucoup moins bon (présence de nombreux plis du graphène), nous avons choisi de ne travailler qu'avec la seconde nuance. Pour les raisons que nous verrons par la suite, ce graphène n'a été que très peu utilisé dans notre étude. Cette section revoit rapidement les caractéristiques principales de ce type de graphène.

En comparaison avec le graphène avec couche tampon, ce type de graphène présente un état de surface plus hétérogène. Les figures 2.23(a) et 2.23(b) illustrent la topologie de surface de ce type de graphène. Ces images obtenues par AFM mettent en évidence la présence de défauts aux bords de marche. Des accumulations de carbone dans ces zones brisent l'homogénéité de la monocouche de graphène qui recouvre les terrasses du substrat de SiC. Comme décrit précédemment, l'imagerie MEB permet une identification comparative du nombre de couches de graphène (cf. figure 2.23(c)). La majorité de la surface du SiC est ainsi recouverte par une monocouche de graphène (zone en contraste clair) parsemée de zone de multicouches (petites zones en contraste foncé). De manière plus fine, on peut également remarquer que la zone en contraste clair présente de faibles variations de contraste (à comparer avec le cas du graphène avec couche tampon, figure 2.20(a)). Elles témoignent de l'inhomogénéité locale de la monocouche de graphène sans couche tampon.

Le spectre Raman de ce type de graphène confirme ces observations. La figure 2.24 présente le spectre moyen d'un échantillon de graphène sans couche tampon (issu d'une moyenne sur 841 points mesurés dans une zone de $14 \times 14 \mu\text{m}^2$). Tout d'abord on remarque qu'il est caractéristique d'une monocouche de graphène. Ce spectre, en termes d'intensités relatives des pics, est très similaire à celui qui caractérise le graphène crû par CVD sur métal (cf. figure 2.14(a)) mais diffère de celui qui représente le graphène avec couche tampon (figure 2.20(b)). Le signal caractéristique

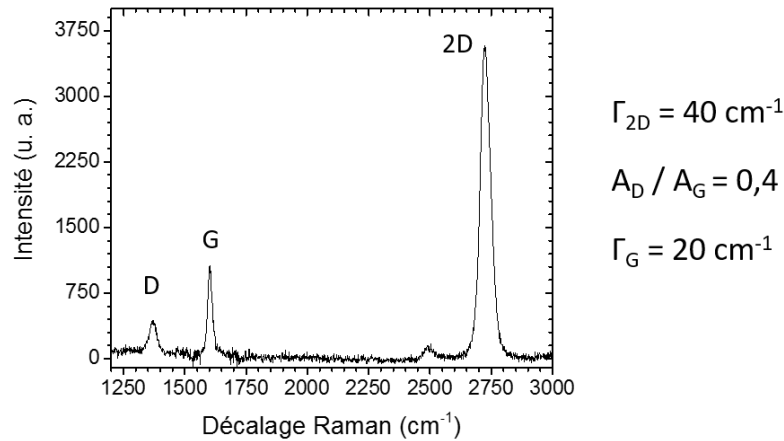


FIGURE 2.24 – Spectre Raman caractéristique du graphène sans couche tampon crû sur la face silicium du SiC.

de la couche tampon (entre 1200 et 1600 cm^{-1}) n'est bien entendu pas visible. La présence de cette couche tampon modifie donc significativement le spectre Raman du graphène.

Comme la topologie de surface le laissait à penser, la spectroscopie Raman confirme que l'absence de la couche tampon entraîne une dégradation de la qualité cristalline du graphène. La largeur à mi-hauteur du pic 2D (Γ_{2D}), qui passe de 35 cm^{-1} lorsque la couche tampon est présente à 40 cm^{-1} lorsque elle est absente en est un bon indicateur. De plus le spectre du graphène sans couche tampon présente un pic D prononcé, caractéristique des défauts. Celui-ci est associé à la faible taille des cristallites du graphène ($< 50 \text{ nm}$) qui génère une densité élevée de défauts de type 1D (déterminé à partir des paramètres des pics G, D et de la procédure décrite en section 2.2.3.2).

2.5 Conclusion

L'épitaxie VdW de matériaux 3D requiert l'utilisation d'un substrat sans aucune liaison pendante à sa surface. Les matériaux lamellaires et les matériaux 2D sont donc, par nature, des candidats potentiels. A priori, l'utilisation de matériaux 2D permet une intégration plus aisée puisqu'elle ne concerne qu'une seule couche atomique qui peut être reportée sur bon nombre de substrats. Notre étude s'est donc focalisée sur l'étude de la faisabilité de l'épitaxie VdW de GaN sur matériaux 2D.

Le graphène est un matériau aux propriétés hors du commun. Il occupe, parmi les autres matériaux bidimensionnels, une place particulière de part son histoire mais aussi de part sa commodité d'utilisation. En effet, ce matériau carboné monoatomique présente une forte disponibilité ainsi qu'une stabilité à l'air et à haute température qui en font un ambassadeur pour l'étude de l'intégration des matériaux 2D. Pour ces différentes raisons, nous avons choisi de limiter notre étude en n'utilisant uniquement le graphène comme substrat. Mais sous la dénomination "graphène" se cache des matériaux aux propriétés variées qui s'approchent plus ou moins du graphène théorique, suivant la technique de synthèse utilisée. Nous avons vu que seuls les graphènes issus de la CVD sur métal et de la synthèse sur SiC semblent, de prime abord, convenir à

notre étude. Ces deux types de graphène présentant des états de surface et des caractéristiques cristallines différents sont ainsi choisis pour l'étude de la faisabilité de l'épitaxie VdW de GaN.

L'intégrité du graphène peut facilement être mise en défaut puisque c'est un matériau d'une épaisseur monoatomique. Une analyse fine de l'évolution de sa qualité cristalline tout au long du procédé de croissance du GaN s'avère donc primordiale pour étudier avec rigueur la véritable nature des liaisons à l'interface. Sans cela, l'étude de la faisabilité de l'épitaxie VdW risque d'être limitée à la compréhension de l'interaction entre le matériau déposé et les défauts de surface (perforations dans le graphène, polluants en surface, etc.). La spectroscopie Raman apparaît comme un outil particulièrement efficace pour caractériser ce matériau 2D. En effet, à partir du spectre Raman du graphène, des informations telles que la qualité cristalline, le type de défauts, le niveau de dopage et de contrainte ou encore le nombre de monocouches peuvent être extraites. D'autres méthodes de caractérisations (MEB, XPS, etc) permettent une qualification complémentaire de ses propriétés. Le graphène peut ainsi être judicieusement utilisé comme substrat pour l'étude de l'épitaxie VdW de matériaux 3D.

Références du chapitre 2

- [1] P. R. Wallace, “The Band Theory of Graphite,” *Physical Review*, vol. 71, pp. 622–634, May 1947.
- [2] A. J. Van Bommel, J. E. Crombeen, and A. Van Tooren, “LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface,” *Surface Science*, vol. 48, pp. 463–472, Mar. 1975.
- [3] H. P. Boehm, R. Setton, and E. Stumpp, “Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds (IUPAC Recommendations 1994),” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 66, no. 9, pp. 1893–1901, 1994.
- [4] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer, “Ultrathin Epitaxial Graphite : 2d Electron Gas Properties and a Route toward Graphene based Nanoelectronics,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, pp. 19912–19916, Dec. 2004.
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, “Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene,” *Nature*, vol. 438, pp. 197–200, Nov. 2005.
- [6] R. Heyrovska, “Atomic Structures of Graphene, Benzene and Methane with Bond Lengths as Sums of the Single, Double and Resonance Bond Radii of Carbon,” *arXiv :0804.4086 [physics]*, Apr. 2008. arXiv : 0804.4086.
- [7] Y. Baskin and L. Meyer, “Lattice Constants of Graphite at Low Temperatures,” *Physical Review*, vol. 100, pp. 544–544, Oct. 1955.
- [8] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “The electronic properties of graphene,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 81, pp. 109–162, Jan. 2009.
- [9] J. Hass, W. A. d. Heer, and E. H. Conrad, “The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 20, no. 32, p. 323202, 2008.
- [10] S. Latil and L. Henrard, “Charge Carriers in Few-Layer Graphene Films,” *Physical Review Letters*, vol. 97, p. 036803, July 2006.
- [11] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Science*, vol. 306, pp. 666–669, Oct. 2004.
- [12] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff, “Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils,” *Science*, vol. 324, pp. 1312–1314, June 2009.
- [13] Han Zheng, Kimouche Amina, Kalita Dipankar, Allain Adrien, Arjmandi-Tash Hadi, Reserbat-Plantey Antoine, Marty Laëtitia, Pairis Sébastien, Reita Valérie, Bendjab Nedjma, Coraux Johann, and Bouchiat Vincent, “Homogeneous Optical and Electronic Properties of Graphene Due to the Suppression of Multilayer Patches During CVD on Copper Foils,” *Advanced Functional Materials*, vol. 24, pp. 964–970, Oct. 2013.

- [14] J. Kedzierski, P. L. Hsu, P. Healey, P. W. Wyatt, C. L. Keast, M. Sprinkle, C. Berger, and W. A. d. Heer, "Epitaxial Graphene Transistors on SiC Substrates," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 55, pp. 2078–2085, Aug. 2008.
- [15] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Röhl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, and T. Seyller, "Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide," *Nature Materials*, vol. 8, pp. 203–207, Mar. 2009.
- [16] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, and A. K. Geim, "Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer," *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 016602, Jan. 2008.
- [17] W. Cai, A. L. Moore, Y. Zhu, X. Li, S. Chen, L. Shi, and R. S. Ruoff, "Thermal Transport in Suspended and Supported Monolayer Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition," *Nano Letters*, vol. 10, pp. 1645–1651, May 2010.
- [18] J. H. Los, K. V. Zakharchenko, M. I. Katsnelson, and A. Fasolino, "Melting temperature of graphene," *Physical Review B*, vol. 91, p. 045415, Jan. 2015.
- [19] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene," *Science*, vol. 321, pp. 385–388, July 2008.
- [20] B. C. Banerjee, T. J. Hirt, and P. L. W. Jun, "Pyrolytic Carbon Formation from Carbon Suboxide," *Nature*, vol. 192, pp. 450–451, Nov. 1961.
- [21] A. E. Karu and M. Beer, "Pyrolytic Formation of Highly Crystalline Graphite Films," *Journal of Applied Physics*, vol. 37, pp. 2179–2181, Apr. 1966.
- [22] R. A. Schultz, M. C. Jensen, and R. C. Bradt, "Single crystal cleavage of brittle materials," *International Journal of Fracture*, vol. 65, pp. 291–312, Feb. 1994.
- [23] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, "Two-dimensional atomic crystals," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 102, pp. 10451–10453, July 2005.
- [24] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, and J. N. Coleman, "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite," *Nature Nanotechnology*, vol. 3, pp. 563–568, Sept. 2008.
- [25] S. Pei and H.-M. Cheng, "The reduction of graphene oxide," *Carbon*, vol. 50, pp. 3210–3228, Aug. 2012.
- [26] Y. Mahajan, "Challenges and Opportunities for the Mass Production of High Quality Graphene : An Analysis of Worldwide Patents,"
- [27] S. Wang, Y. Zhang, N. Abidi, and L. Cabrales, "Wettability and Surface Free Energy of Graphene Films," *Langmuir*, vol. 25, pp. 11078–11081, Sept. 2009.
- [28] C. V. Raman and K. S. Krishnan, "A new class of spectra due to secondary radiation Part I," *Indian Journal of Physics*, pp. 379–396, May 1928.

- [29] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, “Raman spectroscopy in graphene,” *Physics Reports*, vol. 473, pp. 51–87, Apr. 2009.
- [30] M. Lazzeri, C. Attaccalite, L. Wirtz, and F. Mauri, “Impact of the electron-electron correlation on phonon dispersion : Failure of LDA and GGA DFT functionals in graphene and graphite,” *Physical Review B*, vol. 78, p. 081406, Aug. 2008.
- [31] A. C. Ferrari and D. M. Basko, “Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene,” *Nature Nanotechnology*, vol. 8, pp. 235–246, Apr. 2013.
- [32] N. Ferralis, “Probing mechanical properties of graphene with Raman spectroscopy,” *Journal of Materials Science*, vol. 45, pp. 5135–5149, Oct. 2010.
- [33] A. Tiberj, N. Camara, P. Godignon, and J. Camassel, “Micro-Raman and micro-transmission imaging of epitaxial graphene grown on the Si and C faces of 6h-SiC,” *Nanoscale Research Letters*, vol. 6, p. 478, July 2011.
- [34] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, “Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers,” *Physical Review Letters*, vol. 97, p. 187401, Oct. 2006.
- [35] J. S. Park, A. Reina, R. Saito, J. Kong, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, “G’band Raman spectra of single, double and triple layer graphene,” *Carbon*, vol. 47, pp. 1303–1310, Apr. 2009.
- [36] K. Grodecki, I. Jozwik, J. M. Baranowski, D. Teklinska, and W. Strupinski, “SEM and Raman analysis of graphene on SiC(0001),” *Micron*, vol. 80, pp. 20–23, Jan. 2016.
- [37] S. Latil, V. Meunier, and L. Henrard, “Massless fermions in multilayer graphitic systems with misoriented layers : Ab initio calculations and experimental fingerprints,” *Physical Review B*, vol. 76, p. 201402, Nov. 2007.
- [38] F. Tuinstra and J. L. Koenig, “Raman Spectrum of Graphite,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 53, pp. 1126–1130, Aug. 1970.
- [39] L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, and M. A. Pimenta, “General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy,” *Applied Physics Letters*, vol. 88, p. 163106, Apr. 2006.
- [40] L. G. Cançado, A. Jorio, E. H. M. Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala, and A. C. Ferrari, “Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies,” *Nano Letters*, vol. 11, pp. 3190–3196, Aug. 2011.
- [41] A. C. Ferrari and J. Robertson, “Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon,” *Physical Review B*, vol. 61, pp. 14095–14107, May 2000.
- [42] L. G. Cançado, M. G. d. Silva, E. H. M. Ferreira, F. Hof, Katerina Kampioti, K. Huang, A. Pénicaud, C. A. Achete, R. B. Capaz, and A. Jorio, “Disentangling contributions of point and line defects in the Raman spectra of graphene-related materials,” *2D Materials*, vol. 4, no. 2, p. 025039, 2017.

- [43] C. Neumann, S. Reichardt, P. Venezuela, M. Drögeler, L. Banszerus, M. Schmitz, K. Watanabe, T. Taniguchi, F. Mauri, B. Beschoten, S. V. Rotkin, and C. Stampfer, "Raman spectroscopy as probe of nanometre-scale strain variations in graphene," *Nature Communications*, vol. 6, p. 8429, Sept. 2015.
- [44] N. S. Mueller, S. Heeg, M. P. Alvarez, P. Kusch, S. Wasserroth, N. Clark, Fredrik Schedin, J. Parthenios, K. Papagelis, C. Galiotis, M. Kalbáč, Aravind Vijayaraghavan, U. Huebner, R. Gorbachev, O. Frank, and S. Reich, "Evaluating arbitrary strain configurations and doping in graphene with Raman spectroscopy," *2D Materials*, vol. 5, no. 1, p. 015016, 2018.
- [45] C. Stampfer, F. Molitor, D. Graf, K. Ensslin, A. Jungen, C. Hierold, and L. Wirtz, "Raman imaging of doping domains in graphene on SiO₂," *Applied Physics Letters*, vol. 91, p. 241907, Dec. 2007.
- [46] G. Froehlicher and S. Berciaud, "Raman spectroscopy of electrochemically gated graphene transistors : Geometrical capacitance, electron-phonon, electron-electron, and electron-defect scattering," *Physical Review B*, vol. 91, p. 205413, May 2015.
- [47] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, and A. K. Sood, "Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor," *Nature Nanotechnology*, vol. 3, pp. 210–215, Apr. 2008.
- [48] J. E. Lee, G. Ahn, J. Shim, Y. S. Lee, and S. Ryu, "Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene," *Nature Communications*, vol. 3, p. 1024, Aug. 2012.
- [49] M. Mohr, J. Maultzsch, and C. Thomsen, "Splitting of the Raman 2d band of graphene subjected to strain," *Physical Review B*, vol. 82, p. 201409, Nov. 2010.
- [50] T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim, and A. C. Ferrari, "Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy : G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation," *Physical Review B*, vol. 79, p. 205433, May 2009.
- [51] D. Metten, F. Federspiel, M. Romeo, and S. Berciaud, "All-Optical Blister Test of Suspended Graphene Using Micro-Raman Spectroscopy," *Physical Review Applied*, vol. 2, p. 054008, Nov. 2014.
- [52] F. Ding, H. Ji, Y. Chen, A. Herklotz, K. Dörr, Y. Mei, A. Rastelli, and O. G. Schmidt, "Stretchable Graphene : A Close Look at Fundamental Parameters through Biaxial Straining," *Nano Letters*, vol. 10, pp. 3453–3458, Sept. 2010.
- [53] J. Zabel, R. R. Nair, A. Ott, T. Georgiou, A. K. Geim, K. S. Novoselov, and C. Casiraghi, "Raman Spectroscopy of Graphene and Bilayer under Biaxial Strain : Bubbles and Balloons," *Nano Letters*, vol. 12, pp. 617–621, Feb. 2012.
- [54] A. C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Fal'ko, K. S. Novoselov, S. Roche, P. Bøggild, S. Borini, F. H. L. Koppens, V. Palermo, N. Pugno, J. A. Garrido, R. Sordan, A. Bianco, L. Ballerini, M. Prato, E. Lidorikis, J. Kivioja, C. Marinelli, T. Ryhänen, A. Morpurgo, J. N. Coleman, V. Nicolosi, L. Colombo, A. Fert, M. Garcia-Hernandez, A. Bachtold, G. F. Schneider, F. Guinea, C. Dekker, M. Barbone, Z. Sun, C. Galiotis, A. N. Grigorenko, G. Konstantatos,

- A. Kis, M. Katsnelson, L. Vandersypen, A. Loiseau, V. Morandi, D. Neumaier, E. Treossi, V. Pellegrini, M. Polini, A. Tredicucci, G. M. Williams, B. H. Hong, J.-H. Ahn, J. M. Kim, H. Zirath, B. J. v. Wees, H. v. d. Zant, L. Occhipinti, A. D. Matteo, I. A. Kinloch, T. Seyller, E. Quesnel, X. Feng, K. Teo, N. Rupesinghe, P. Hakonen, S. R. T. Neil, Q. Tannock, T. Löfwander, and J. Kinaret, “Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems,” *Nanoscale*, vol. 7, pp. 4598–4810, Mar. 2015.
- [55] X. Li, W. Cai, L. Colombo, and R. S. Ruoff, “Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling,” *Nano Letters*, vol. 9, pp. 4268–4272, Dec. 2009.
- [56] H. Ago, Y. Ito, N. Mizuta, K. Yoshida, B. Hu, C. M. Orofeo, M. Tsuji, K.-i. Ikeda, and S. Mizuno, “Epitaxial Chemical Vapor Deposition Growth of Single-Layer Graphene over Cobalt Film Crystallized on Sapphire,” *ACS Nano*, vol. 4, pp. 7407–7414, Dec. 2010.
- [57] H. An, W.-J. Lee, and J. Jung, “Graphene synthesis on Fe foil using thermal CVD,” *Current Applied Physics*, vol. 11, pp. S81–S85, July 2011.
- [58] J. Coraux, A. T. N’Diaye, C. Busse, and T. Michely, “Structural Coherency of Graphene on Ir(111),” *Nano Letters*, vol. 8, pp. 565–570, Feb. 2008.
- [59] E. V. Rut’kov, A. V. Kuz’michev, and N. R. Gall’, “Carbon interaction with rhodium surface : Adsorption, dissolution, segregation, growth of graphene layers,” *Physics of the Solid State*, vol. 53, pp. 1092–1098, May 2011.
- [60] L. Gao, W. Ren, H. Xu, L. Jin, Z. Wang, T. Ma, L.-P. Ma, Z. Zhang, Q. Fu, L.-M. Peng, X. Bao, and H.-M. Cheng, “Repeated growth and bubbling transfer of graphene with millimetre-size single-crystal grains using platinum,” *Nature Communications*, vol. 3, p. 699, Feb. 2012.
- [61] T. Oznuluer, E. Pince, E. O. Polat, O. Balci, O. Salihoglu, and C. Kocabas, “Synthesis of graphene on gold,” *Applied Physics Letters*, vol. 98, p. 183101, May 2011.
- [62] X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R. D. Piner, L. Colombo, and R. S. Ruoff, “Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes,” *Nano Letters*, vol. 9, pp. 4359–4363, Dec. 2009.
- [63] J. Hass, F. Varchon, J. E. Millán-Otoya, M. Sprinkle, N. Sharma, W. A. de Heer, C. Berger, P. N. First, L. Magaud, and E. H. Conrad, “Why Multilayer Graphene on 4h-SiC (000-1) Behaves Like a Single Sheet of Graphene,” *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 125504, Mar. 2008.
- [64] N. Srivastava, G. He, Luxmi, P. C. Mende, R. M. Feenstra, and Y. Sun, “Graphene formed on SiC under various environments : comparison of Si-face and C-face,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 45, no. 15, p. 154001, 2012.
- [65] I. Forbeaux, J.-M. Themlin, and J.-M. Debever, “Heteroepitaxial graphite on 6h-SiC (0001) : Interface formation through conduction-band electronic structure,” *Physical Review B*, vol. 58, pp. 16396–16406, Dec. 1998.
- [66] W. Chen, H. Xu, L. Liu, X. Gao, D. Qi, G. Peng, S. C. Tan, Y. Feng, K. P. Loh, and A. T. S. Wee, “Atomic structure of the 6h-SiC(0001) nanomesh,” *Surface Science*, vol. 596, pp. 176–186, Dec. 2005.

- [67] K. V. Emtsev, F. Speck, T. Seyller, L. Ley, and J. D. Riley, "Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC{0001} surfaces : A comparative photoelectron spectroscopy study," *Physical Review B*, vol. 77, p. 155303, Apr. 2008.
- [68] A. Al-Temimy, C. Riedl, and U. Starke, "Low temperature growth of epitaxial graphene on SiC induced by carbon evaporation," *Applied Physics Letters*, vol. 95, p. 231907, Dec. 2009.
- [69] M. E. F. F. J., V. D., G. S., and W. X., "Graphene growth by molecular beam epitaxy using a solid carbon source," *physica status solidi (a)*, vol. 207, pp. 300–303, Feb. 2010.
- [70] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. A. Zakharov, and U. Starke, "Quasi-free Standing Epitaxial Graphene on SiC by Hydrogen Intercalation," *Physical Review Letters*, vol. 103, Dec. 2009. arXiv : 0911.1953.
- [71] W. Strupinski, K. Grodecki, A. Wyszemolek, R. Stepniewski, T. Szkopek, P. E. Gaskell, A. Grüneis, D. Haberer, R. Bozek, J. Krupka, and J. M. Baranowski, "Graphene Epitaxy by Chemical Vapor Deposition on SiC," *Nano Letters*, vol. 11, pp. 1786–1791, Apr. 2011.
- [72] J. Hwang, V. B. Shields, C. I. Thomas, S. Shivaraman, D. Hao, M. Kim, A. R. Woll, G. S. Tompa, and M. G. Spencer, "Epitaxial growth of graphitic carbon on C-face SiC and Sapphire by chemical vapor deposition (CVD).," *Journal of crystal growth*, vol. 312, pp. 3219–3224, Oct. 2010.
- [73] A. Michon, S. Vézian, A. Ouerghi, M. Zielinski, T. Chassagne, and M. Portail, "Direct growth of few-layer graphene on 6h-SiC and 3c-SiC/Si via propane chemical vapor deposition," *Applied Physics Letters*, vol. 97, p. 171909, Oct. 2010.
- [74] M. Portail, A. Michon, S. Vézian, D. Lefebvre, S. Chenot, E. Roudon, M. Zielinski, T. Chassagne, A. Tiberj, J. Camassel, and Y. Cordier, "Growth mode and electric properties of graphene and graphitic phase grown by argon–propane assisted CVD on 3c–SiC/Si and 6h–SiC," *Journal of Crystal Growth*, vol. 349, pp. 27–35, June 2012.
- [75] A. Michon, S. Vézian, E. Roudon, D. Lefebvre, M. Zielinski, T. Chassagne, and M. Portail, "Effects of pressure, temperature, and hydrogen during graphene growth on SiC(0001) using propane-hydrogen chemical vapor deposition," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, p. 203501, May 2013.
- [76] R. Dagher, *Direct growth of graphene by chemical vapor deposition on silicon carbide and III-nitrides*. phdthesis, Université Côte d'Azur, Sept. 2017.

3

Hétéroépitaxie Van der Waals de GaN sur graphène

L'hétéroépitaxie VdW de matériaux 3D se présente comme une innovation de rupture. L'avènement des matériaux 2D, initié dès le début des années 2000, permet de penser l'épitaxie de manière différente. Classiquement l'hétéroépitaxie repose sur la similitude cristallographique entre deux cristaux pour en faire croître un en utilisant le second comme substrat. Par nature, les contraintes qui définissent la compatibilité de deux matériaux d'un point de vue épitaxie sont ainsi très fortes. Les structures cristallographiques des matériaux en jeu doivent être proches et le désaccord de paramètre de maille faible (à partir de 1% de désaccord la croissance par épitaxie devient très difficile).

L'hétéroépitaxie ne peut générer un cristal parfait. Le substrat et la couche épitaxiée étant de natures différentes leur comportement en température ainsi que leur paramètre de maille diffèrent. Le matériau résultant est donc contraint et très souvent défectueux. Dans le cadre de l'épitaxie VdW, l'interface n'est plus gouvernée par des liaisons fortes (covalentes, ioniques, etc) mais par des liaisons faibles (de type VdW) (cf. paragraphe 1.4). Cette alternative peut ainsi permettre une tolérance dans la compatibilité des matériaux en jeu pour l'hétéroépitaxie. Grâce à cette compliance on peut espérer que l'épitaxie VdW ouvre une voie vers la synthèse de matériaux peu défectueux et sans contrainte résiduelle.

L'absence de liaisons fortes à l'interface de l'hétéroépitaxie nécessite l'utilisation d'au moins un matériau qui ne présente aucune liaison pendante à sa surface. Deux catégories de matériaux présentent cette caractéristique : les 2D et les lamellaires (les premiers étant les briques unitaires des seconds). Dans notre étude, nous avons choisi de travailler avec un matériau 2D comme substrat : le graphène. Dans le chapitre précédent, nous avons vu en quoi ce matériau bidimensionnel se présente comme un candidat judicieux pour supporter l'épitaxie VdW de matériaux 3D. La croissance de GaN, matériau qui souffre considérablement de sa faible disponibilité en tant que cristal de haute qualité, est étudiée dans ce chapitre. La nucléation de ce matériau sur ce nouveau type de substrat mérite une attention particulière. A travers ce travail, l'enjeu plus global est d'évaluer la faisabilité de l'épitaxie VdW de matériaux 3D sur matériaux 2D. Est-ce qu'une relation d'épitaxie peut exister entre deux matériaux faiblement liés (aucune liaison forte à l'interface) ? Si oui, qu'est ce qui la régit ? Ces questions sont centrales mais aucune réponse précise n'a été, à ce jour, apportée dans la littérature. Dans ce chapitre, la nucléation du GaN sur graphène par EPVOM (Epitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques) est étudiée et des

éléments de réponse aux deux questions précédentes sont proposées.

3.1 EPVOM de GaN

3.1.1 Principe de la technique

Comme évoqué plus tôt dans ce document, l'EPVOM (épitaxie en phase vapeur aux organométalliques) est une technique de dépôt communément utilisée pour la croissance du GaN (cf. paragraphe 1.3.2). La formation de ce matériau III-V requiert un apport en azote atomique et en gallium à la surface du substrat. L'ammoniac (NH_3) est généralement utilisée pour générer l'élément V. Les précurseurs permettant l'apport en gallium sont usuellement les composés organométalliques suivants : le trimethylgallium noté TMG ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$) ou le triethylgallium noté TEG ($\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$). Pour faire la synthèse des alliages ternaires du système AlInGaN , du triméthylindium (noté TMIIn) ou du triméthylaluminium (noté TMAI) peuvent être nécessaires. L'utilisation de composés organométalliques permet un apport en espèces métalliques de haute pureté.

L'ammoniac et le composé métallique nécessaire à la formation du GaN sont introduits par l'intermédiaire de deux circuits d'alimentation indépendants pour éviter toute réaction parasite. Les espèces sont amenées à la surface du substrat dans un mélange gazeux composé de diazote (N_2) et/ou de dihydrogène (H_2). La dissociation par pyrolyse des espèces actives est rendue possible à la surface du substrat qui est portée à haute température, permettant ainsi la synthèse de GaN. Le rapport V/III est un paramètre largement utilisé et permet de quantifier la proportion d'atomes d'azote (V) et de gallium (III) apportée à la surface de dépôt. Avec cette technique, la croissance de GaN est en général faite à environ 1050°C . En somme, le GaN se forme selon la réaction :



3.1.2 Conditions expérimentales

Tous les essais de croissance de GaN réalisés pour l'étude de l'épitaxie VdW ont été faits avec un réacteur commercial de type *Close Coupled Showerhead (CCS)* développé par la société AIXTRON. L'équipement utilisé est à géométrie verticale avec parois froides. Le réacteur peut accueillir des substrats jusqu'à 8". Pour notre étude, seul le TMG a été utilisé comme précurseur de gallium. Le four permet de porter les échantillons à 1200°C au maximum. Deux techniques sont implémentées pour mesurer la température réelle du porte échantillon ; l'une par thermocouple et l'autre par pyrométrie laser. Le système utilisé pour la croissance de GaN a la possibilité de fonctionner sur une large gamme de pression (entre 50 et 850 mbar). Le réacteur d'EPVOM utilisé pour notre étude est en somme un équipement très standard pour la croissance de GaN.

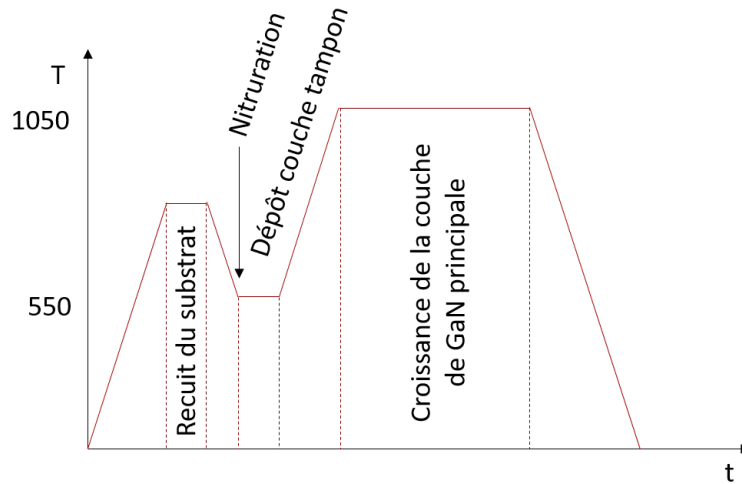


FIGURE 3.1 – Représentation simplifiée du procédé de croissance de GaN sur saphir, basé sur le dépôt à basse température d'une couche tampon.

3.1.3 Le procédé classique de croissance de GaN appliqué au graphène

Comme cela a été décrit dans le chapitre 1 (paragraphe 1.3), il a fallu de nombreuses années pour mettre au point un procédé permettant la synthèse d'un film de GaN de haute qualité. Ce procédé classique pour la croissance de GaN sur saphir est explicité sur la figure 3.1.

L'utilisation d'une couche de GaN ou d'AlN déposée à basse température (communément appelée "*buffer layer*") en début de procédé est la clé de voute pour l'obtention d'une couche de GaN homogène et de bonne qualité cristalline [1, 2]. Un procédé en une seule étape à basse ou à haute température ne convient pas. En revanche, la combinaison des deux permet la synthèse d'une couche de GaN. Le dépôt à basse température de la première couche permet une couverture uniforme de la surface du substrat de saphir. Basse température signifie, en effet, forte sursaturation et faibles longueurs de diffusion des espèces en surface du substrat. Dans ces conditions de température (généralement $450^{\circ}\text{C} < T < 600^{\circ}\text{C}$), la nucléation du GaN est donc très dense. La qualité cristalline des germes est en revanche médiocre. Le dépôt de la couche principale de GaN est ensuite fait à plus haute température ($1000^{\circ}\text{C} < T < 1100^{\circ}\text{C}$). La transition entre ces deux étapes permet une cristallisation de la couche déposée à basse température, qui est alors utilisée comme support pour l'épitaxie de la couche principale. Une première étape de nitruration du substrat de saphir est communément ajoutée. La formation de quelques monocouche d'AlN à la surface du saphir qu'elle entraîne accroît la qualité de la couche de GaN finale. L'obtention d'une couche de GaN est alors possible en suivant ce procédé qui reste, à ce jour, une stratégie de croissance efficace et largement utilisée.

Pour démarrer l'étude de la croissance de GaN sur graphène, il convient évidemment de tester en premier lieu le procédé standard de synthèse de GaN. Par rapport au procédé décrit sur la figure 3.1, la nitruration du substrat a été éliminée car elle n'a aucun sens dans le cas de la croissance sur graphène. Nous avons par ailleurs choisi d'utiliser une couche basse température de GaN et non d'AlN. L'idée de cette étude est d'explorer la croissance de GaN sur graphène au sens strict, sans utiliser de couches intermédiaires de nature différentes. Le procédé présenté

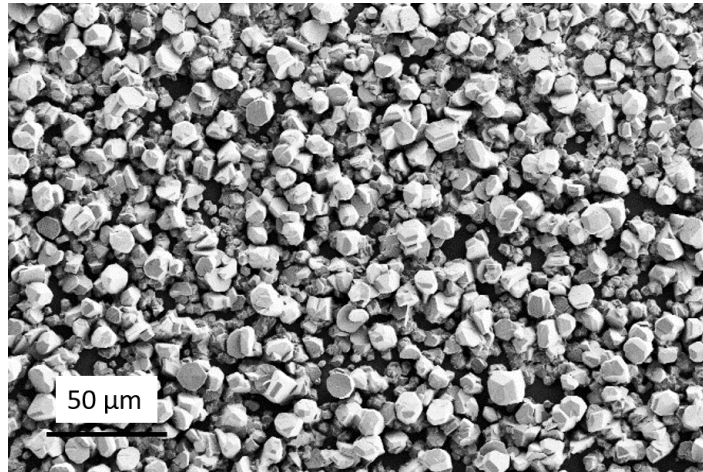


FIGURE 3.2 – Image MEB du GaN déposé sur graphène en utilisant la recette de référence développée pour la croissance de GaN sur saphir.

dans le paragraphe précédent a donc été expérimenté sur un substrat de graphène.

Le GaN élaboré sur graphène en utilisant cette recette de référence est très loin de la couche uniforme obtenue sur saphir. La figure 3.2 illustre la morphologie de surface du GaN résultant de cet essai. Des structures 3D de GaN sont empilées les unes sur les autres de manière désordonnée. Nous avons bien vérifié la présence du graphène sous-jacent. Ce type de morphologie est donc bien associé à la croissance de GaN sur graphène. L'observation de cette couche polycristalline totalement désordonnée est d'ailleurs en parfait accord avec les travaux de Kim et al [3]. Ce groupe de recherche a en effet montré, dès 2014, que ce procédé conventionnel pour la croissance de GaN sur saphir n'est pas réutilisable sur graphène. Le GaN déposé en suivant ce procédé est ainsi très loin de la couche cristalline peu défectueuse attendue pour l'intégration de ce matériau dans les dispositifs photoniques. Ce premier essai met ainsi en avant la nécessité de développer un nouveau schéma de croissance adapté à ce nouveau substrat : le graphène.

L'utilisation d'un matériau 2D comme substrat pour l'épitaxie, en lieu et place d'un matériau massif, exige le développement d'un nouveau procédé de croissance. Il est assez naturel de penser que les mécanismes qui régissent l'épitaxie diffèrent de ceux de l'épitaxie classique ou de l'épitaxie VdW. Dans ce dernier cas, l'absence de liaisons pendantes à la surface du substrat modifie très largement l'énergie de surface du substrat et, par conséquent, le comportement des espèces actives aux premiers instants du dépôt. A titre d'exemple, l'énergie de surface du saphir est d'environ $5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ [4] tandis que celle du graphène avoisine $50 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ [5], soit deux ordres de grandeur plus faible. En utilisant le graphène, une croissance de type Volmer-Weber (en îlots) est donc énergétiquement favorable. Le graphène est ainsi un substrat très propice à la croissance de structures 3D. Changer la nature du substrat modifie donc significativement les mécanismes de croissance. Ces changements sont d'autant plus prononcés aux premiers instants de la nucléation, lorsque les atomes à déposer sont directement en contact avec la surface du graphène. La faisabilité de l'étude de l'épitaxie VdW sur graphène n'est cependant pas remise en cause. Elle peut en effet être analysée au cours de la nucléation de germes de GaN sur le graphène. L'étude de l'interface entre le GaN et le graphène est même facilitée lorsqu'on ne travaille qu'avec des germes de GaN au lieu de couches continues. L'analyse de germes non

coalescés permet, en effet, l'observation des phénomènes qui adviennent aux premiers instants de la nucléation. Dans la suite de ce chapitre, nous allons évaluer la faisabilité de l'épitaxie VdW en étudiant la nucléation du GaN sur les différents types de graphène précédemment sélectionnés pour ces travaux.

3.2 Nucléation du GaN sur le graphène issu de la CVD sur cuivre

Dans le chapitre précédent, nous avons identifié deux grandes familles de graphène ayant, à priori, les propriétés requises pour prétendre supporter l'épitaxie de GaN. Dans cette section nous allons observer quelles qualités et morphologies de GaN sont accessibles par épitaxie sur le graphène issu de la CVD sur cuivre. Ce graphène a préalablement été reporté sur des substrats de SiO₂, GaN ou saphir. Pour rappel, ce transfert permet de s'affranchir du cuivre qui est strictement incompatible avec la politique de contamination du réacteur utilisé pour la croissance du GaN.

3.2.1 Nucléation sur le graphène reporté sur SiO₂

Une recette en deux étapes, telle que présentée ci-dessus, ne convient pas à la croissance de GaN sur graphène. La germination de cristaux de GaN est alors testée sur du graphène reporté sur SiO₂ (graphène commercial acheté à la société Graphenea). Pour ce faire, différentes conditions de croissance ont été testées. Nous présentons ici les résultats du comportement de la germination en température, dans une gamme où le GaN peut croître sous forme de cristaux ($850^{\circ}\text{C} < T < 1050^{\circ}\text{C}$). Les autres conditions de croissance sont fixes ($t = 500$ s, $P = 600$ mbar, 2700 sccm d'NH₃, V/III = 1350 et gaz porteur N₂). La figure 3.3 présente les morphologies des germes de GaN crûs à différentes températures.

La densité de germes de GaN diminue considérablement avec l'augmentation de la température. A basse température (850°C), le GaN semble décorer les défauts du graphène (plis, etc). Cette disposition est également visible à 950°C . En revanche, la qualité cristalline des germes, estimée à partir de leur morphologie, semble s'améliorer avec la température. A basse température des amas de GaN, empilés de manière désordonnée, se forment tandis qu'à haute température (1050°C) la morphologie des îlots se rapproche de polyèdres réguliers. Ce changement de morphologie laisse penser que la cristallinité des germes s'améliore. Ils restent cependant bien loin des structures pyramidales ou prismatique habituellement observées pour des microstructures de GaN de bonne cristallinité. Diverses conditions de croissance ont été testées mais aucune n'a conduit à la formation de germes de GaN d'une qualité satisfaisante.

La dégradation du graphène, engendrée par le procédé de germination du GaN, est étudiée par spectroscopie Raman. La figure 3.4 montre une comparaison des spectres du graphène initial et du graphène après nucléation du GaN. L'augmentation significative du pic D ainsi que les élargissements des pics G et 2D sont les témoins de l'endommagement du graphène. Cette dégradation du graphène s'atténue avec la diminution de la température de germination mais reste très importante, même à 850°C .

La faible qualité des germes de GaN obtenus et la dégradation rapide du graphène observée

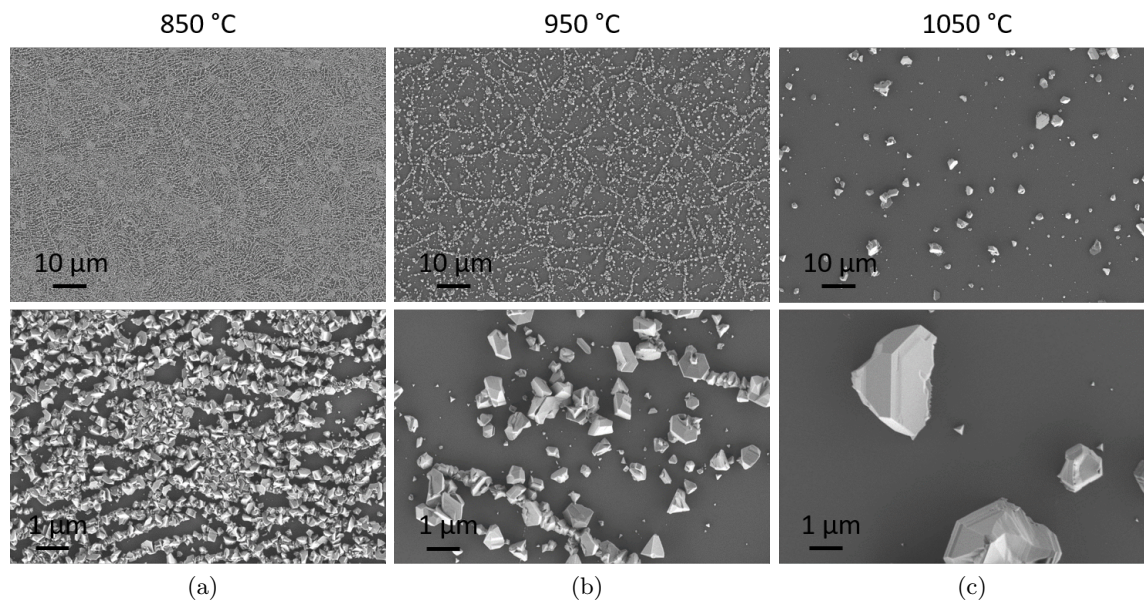


FIGURE 3.3 – Images MEB, en vue dessus, des germes de GaN crûs sur graphène reporté sur SiO_2 . La croissance est faite dans les mêmes conditions mais à différentes températures ((a) 850 $^{\circ}\text{C}$, (b) 950 $^{\circ}\text{C}$ et (c) 1050 $^{\circ}\text{C}$).

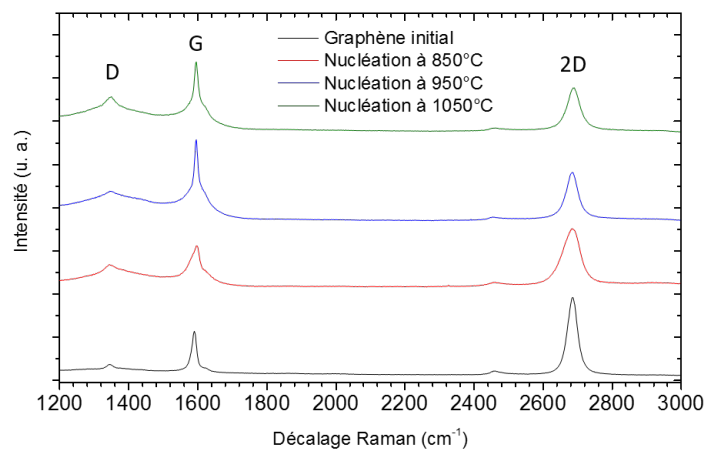


FIGURE 3.4 – Comparaison des spectres Raman des trois échantillons présentés sur la figure 3.3.

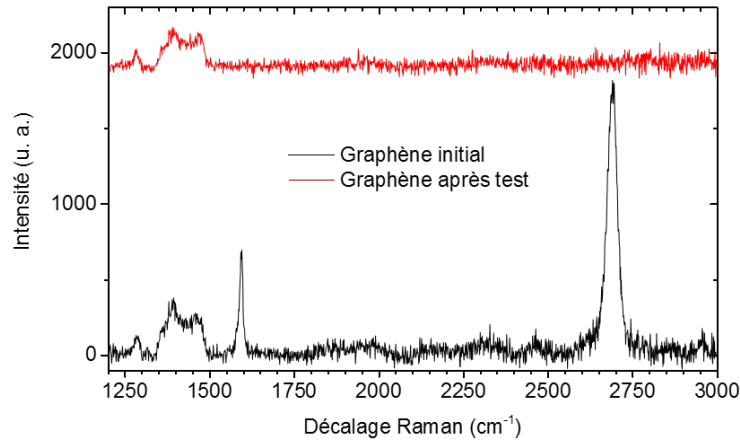


FIGURE 3.5 – Spectres Raman d'un échantillon de graphène avant et après test de résistance à l'atmosphère de croissance du GaN. Le graphène utilisé dans cette expérience est du graphène issu de la CVD sur cuivre, reporté sur un substrat de GaN.

dans les atmosphères nécessaires à la croissance du GaN, nous ont conduit à ne pas poursuivre une étude détaillée sur le graphène reporté sur SiO₂.

3.2.2 Nucléation sur le graphène reporté sur GaN

Comme nous le verrons par la suite, il peut être intéressant d'étudier la structure du GaN crû sur un substrat graphène / GaN (cf. section 3.4). La société Graphenea propose de reporter du graphène sur tout type de substrat. Pour notre étude nous nous sommes donc procurés du graphène issu de la CVD sur cuivre et transféré sur un substrat de GaN.

Avant de commencer l'étude de la croissance de GaN sur ce type de graphène, des tests de résistance en température ont été menés. Les substrats ont été placés dans différentes atmosphères. La figure 3.5 présente les résultats d'une de ces expériences. Dans ce cas, le graphène a été placé dans le réacteur pendant 10 minutes à 850°C sous un flux d'ammoniac habituel pour la croissance de GaN (2700 sccm). Ces conditions sont minimales en terme d'agressivité thermique et chimique pour espérer observer la synthèse de germes monocristallins de GaN par EPVOM. La spectroscopie Raman est ensuite utilisée pour observer la dégradation éventuelle du graphène dans cette atmosphère. La figure 3.5 présente les spectres Raman de l'échantillon avant et après ce test. Le spectre du matériau initial présente bien les deux pics G et 2D caractéristiques du graphène. On note également, entre 1250 et 1500 cm⁻¹, la présence de trois pics qui sont associés aux seconds ordres des modes Raman du substrat de GaN [6]. Ce signal condamne l'étude du pic D du graphène, caractéristique des défauts dans son réseau. Après le test en température, plus aucune contribution associée au graphène n'est visible. Seuls les pics du GaN sont présents. Le graphène a donc été intégralement gravé pendant ce test. L'utilisation d'un tel substrat (graphène reporté sur GaN) n'est donc pas pertinente pour la poursuite de notre étude. Cet exemple illustre parfaitement l'importance de la nature du substrat sous-jacent au graphène. En effet, la stabilité du graphène issu de la CVD sur cuivre en dépend sensiblement.

Cette dégradation totale du graphène rappelle la vulnérabilité de ce nouveau type de substrat

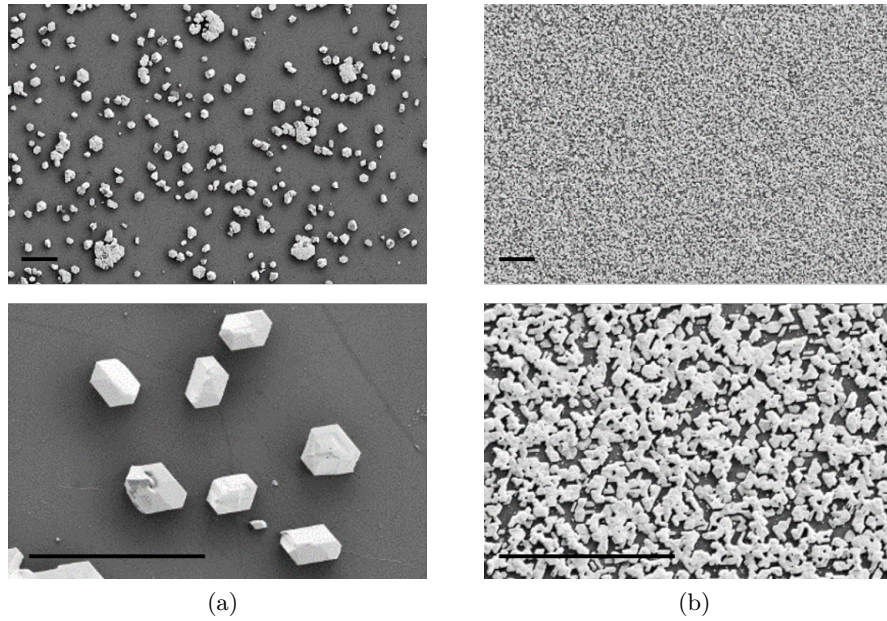


FIGURE 3.6 – Images MEB, en vue de dessus, des germes de GaN respectivement crûs sur graphène (reporté sur saphir) (a) et sur saphir (b). Barres d'échelle : 5 μm .

(2D). Sa destruction totale peut advenir très rapidement dans les atmosphères requises pour la croissance de GaN. Il apparaît ainsi capital, pour la rigueur de l'étude de la croissance de GaN sur graphène, de porter une attention particulière à sa dégradation.

3.2.3 Nucléation sur le graphène reporté sur saphir

Le troisième et dernier substrat utilisé pour supporter le graphène CVD crû sur cuivre est le saphir. Ce matériau, substrat de prédilection pour la croissance de GaN, est très stable dans les atmosphères de croissance du GaN. Ces échantillons de graphène reportés sur saphir ont été préparés à l'Institut Néel par Vincent Bouchiat et son équipe. Leur technique de croissance est décrite dans la littérature [7]. Dans ce cas, le graphène ne provient donc pas d'une société qui commercialise le graphène mais d'un laboratoire de recherche. Même si la reproductibilité des échantillons peut s'avérer plus irrégulière, la qualité cristalline est, quant à elle, au moins tout aussi bonne que celle du graphène commercial.

L'hétérostructure graphène sur saphir semble rendre possible la germination d'un GaN de bonne qualité cristalline. La figure 3.6(a) présente la morphologie de surface des germes crûs sur ce type de substrat. La nucléation est issue d'un procédé en une seule étape à 960°C et à 600 mbar pendant 450 s sous gaz porteur N_2 . Les flux en espèces actives sont très standards pour la croissance du GaN (NH_3 : 2700 sccm pour un rapport V/III = 1350). Ce procédé permet la synthèse d'îlots aux morphologies remarquables. Les images MEB, montrent que les germes de GaN ont une section hexagonale. Cette forme polygonale micrométrique est donnée par la structure cristalline intrinsèque du GaN. L'observation de germes respectant ces géométries particulières témoigne donc d'une certaine qualité cristalline.

Les échantillons de saphir ne sont pas intégralement couverts par un feuillet de graphène. La croissance du GaN sur graphène peut ainsi être comparée à celle qui advient directement

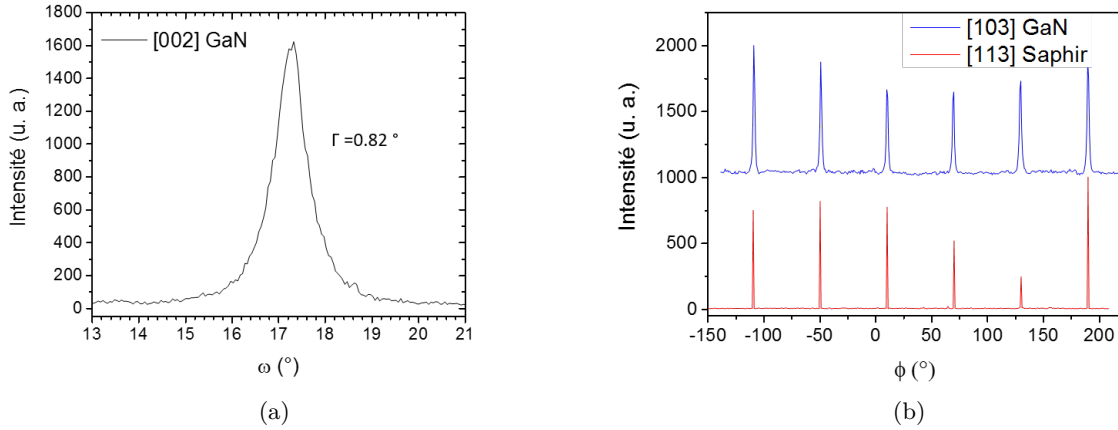


FIGURE 3.7 – Caractérisations par DRX des germes de GaN crûs sur les substrats de graphène reporté sur saphir. (a) Rocking curve au voisinage de la [002] du GaN et (b) balayages en Φ selon les directions [103] du GaN et [113] du saphir.

sur le saphir. La figure 3.6(b) présente les morphologies de germination dans la zone où le graphène est absent. La densité et la taille des germes de GaN sont très différentes en présence ou en absence du graphène. Le changement de nature de la surface des substrats est la cause des divergences observées. On a en effet précédemment évoqué les deux ordres de grandeurs qui séparent l'énergie de surface du saphir de celle du graphène. La diffusion des atomes des espèces actives à la surface du graphène est colossale. La valeur d'énergie de migration calculées théoriquement pour un adatome de gallium sur du graphène est en effet de 30 meV seulement [8]. Si l'on considère un mécanisme de diffusion par saut des adatoms sur le graphène, cette grandeur est directement à comparer avec l'énergie thermique ($k_B \cdot T$ qui est d'environ 100 meV à la température de croissance). La diffusion des atomes est ainsi très peu coûteuse en énergie et est donc particulièrement prononcée pendant la germination. Cela explique bien pourquoi, en comparaison, les germes de GaN sont moins denses et plus volumineux sur graphène. Toutes ces observations sont cohérentes et similaires avec celles faites par Mun et al. [9]. Cette équipe a en effet publié des travaux présentant les mêmes conclusions quant à la morphologie, la densité et la taille des germes de GaN crûs sur du graphène reporté sur saphir.

La figure 3.6(a) présente la morphologie régulière des germes de GaN. On peut également s'intéresser à leur orientation. D'un simple regard les îlots semblent adopter un alignement commun. Ce résultat est confirmée par des analyses en DRX.

L'alignement des germes selon l'axe c du GaN est démontrée par la présence d'un pic sur la rocking curve dans la direction [002] du GaN (cf. figure 3.7(a)). La mosaïcité dans cette direction est mesurée par la largeur à mi-hauteur de ce pic. La valeur mesurée de 0.82° (2950 arcsec) est élevée comparativement à celles obtenues pour du GaN crû traditionnellement sur saphir (< 400 arcsec). Les germes croissent ainsi selon la direction [002] du GaN.

Un balayage en Φ selon une direction cristallographique asymétrique permet d'obtenir son degré de symétrie et permet donc l'étude de la mosaïcité dans le plan des germes de GaN. La figure 3.7(b) présente le résultat de balayages en Φ selon deux directions. La première direction étudiée est la [103] du GaN. Le spectre associé fait apparaître six pics respectivement espacés

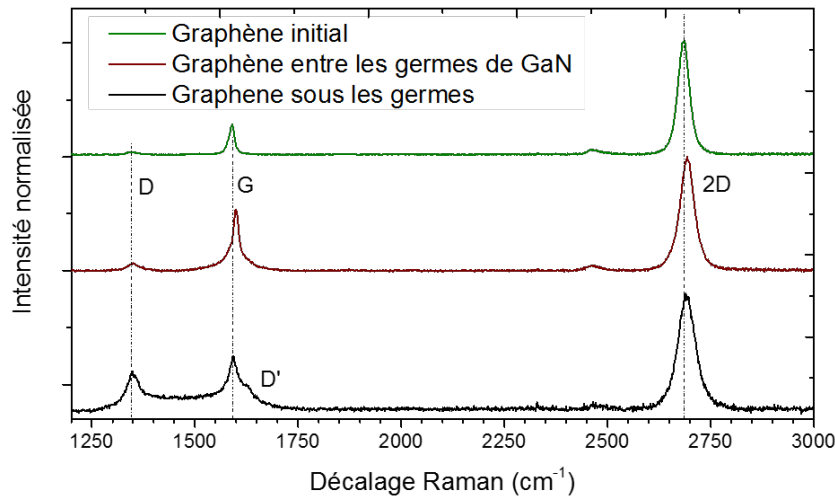


FIGURE 3.8 – Comparaison des spectres Raman du graphène initial et du graphène après germination du GaN. Pour ce dernier cas, deux spectres sont exposés et représentent respectivement le graphène entre et sous les germes de GaN.

de 60° et prouve ainsi qu'un alignement des directions cristallographiques des différents germes existe dans la zone sondée (environ $2 \times 2 \text{ mm}^2$). La seconde direction étudiée est la $[113]$ du saphir et fait elle aussi apparaître sa symétrie 6. Un alignement en Φ des deux directions présentées ($[103]$ GaN et $[113]$ du saphir) est même constaté. Comme dans le cas de l'épitaxie classique de GaN sur saphir, les mailles des deux matériaux sont donc tournées de 30°. Le graphène dont il est question est polycristallin et les grains ont des orientations cristallographiques diverses. Ainsi, l'orientation cristallographique unique des îlots de GaN semble dépendre uniquement de celle du saphir, en s'affranchissant totalement de celle du graphène. Cet alignement des germes de GaN peut avoir deux origines distinctes. Elle peut premièrement être le résultat de l'épitaxie VdW qui tient compte du champ cristallin du substrat sous-jacent au graphène (comme nous le discuterons plus tard dans le paragraphe 3.4). Elle peut également être le résultat de la croissance sélective du GaN dans des ouvertures du graphène. Dans ce dernier cas, le matériau 2D n'est alors plus utilisé comme substrat de croissance au sens strict mais plutôt comme masque de croissance. L'épitaxie n'est alors pas de type VdW mais seulement sélective.

Comme nous l'avons largement souligné, la dégradation du graphène doit être surveillée. La figure 3.8 présente les spectres Raman du graphène initial et après la nucléation du GaN. Deux spectres différents sont associés au graphène après croissance. Le premier est caractéristique du graphène sous les germes de GaN et le second du graphène entre les germes de GaN. Entre les îlots de GaN, le graphène semble être légèrement modifié mais reste intègre. En effet, par rapport au graphène initial, un élargissement des pics G et 2D ainsi qu'un faible renforcement du pic D sont observés. La largeur à mi-hauteur du pic 2D (Γ_{2D}) passe de 30 à 38 cm^{-1} . Le procédé de croissance endommage donc le graphène. Cela est d'autant plus vrai sous les germes de GaN. Le spectre qui caractérise le graphène dans ces zones le reflète bien ; Γ_{2D} est d'environ 45 cm^{-1} et les pics des défauts D et D' sont clairement visibles (cf. figure 3.8). La contribution du GaN sur le spectre présenté a été soustraite au préalable. Le nature et l'amplitude du pic D,

caractéristique des défauts dans le graphène, ne peuvent donc être mise en question. Les îlots de GaN sont donc localisés dans les zones où le graphène est le plus défectueux.

Aux premiers instants, le GaN nucléé t-il sur le graphène sans former de liaisons fortes ou plutôt sur le saphir ? Cette question, déjà évoquée précédemment, ne trouve pas de réponse avec l'étude Raman. Cette technique de caractérisation a une résolution spatiale d'environ 500 nm. Il apparaît ainsi très complexe de visualiser une perforation nanométrique dans le feuillet de graphène. Une étude beaucoup plus fine est nécessaire pour affirmer ou contester le caractère VdW de l'épitaxie du GaN. On note malheureusement qu'une très grande partie des études présentées dans la littérature se contentent des arguments présentés ci-dessus pour démontrer une croissance par épitaxie VdW de matériaux 3D sur matériaux 2D. Nous préférons ici laisser la place au doute et ne pas donner de conclusions hâtives. L'étude plus fine, nécessaire pour apporter une réponse à cette question, n'a pas été menée sur ce type de graphène. Nous avons vu, depuis le début de ce chapitre, que le graphène issu de la CVD sur cuivre, est dégradé par les atmosphères utilisées pour la croissance du GaN. Nous verrons dans la suite que le graphène crû sur SiC est, quand à lui, beaucoup plus stable et donc plus adapté pour cette étude. L'examen en détail de l'interface GaN graphène sera ainsi réalisé en utilisant ce type de substrat.

Les échantillons présentés dans cette section sont en revanche les seuls qui présentent à la fois des germes de GaN cristallins et un substrat sous-jacent au graphène isolant, donnant ainsi la possibilité de faire des mesures de transport électronique dans le matériau 2D. Ces échantillons ont donc été utilisés pour montrer la possibilité de concevoir des dispositifs hybrides, où le graphène est à la fois substrat pour l'épitaxie de GaN et matériau actif (cf. section 5.3).

Avec l'étude de ces différents types de substrats, les difficultés de l'étude de l'épitaxie VdW de matériaux massifs sur des matériaux 2D sont explicitées. Le graphène est par nature extrêmement différent des substrats classiques utilisés pour la croissance de GaN (saphir et SiC). Il est donc nécessaire de développer une nouvelle stratégie de croissance. Sa très faible énergie de surface favorise la croissance 3D du GaN. Elle rend également l'étude complexe car toute ouverture dans le réseau du graphène, aussi petite soit elle, apparaît comme un centre de germination énergétiquement favorable. L'étude de l'épitaxie VdW peut donc très facilement se transformer en l'étude de l'épitaxie sélective, où le graphène joue principalement le rôle de masque de croissance.

3.3 Nucléation du GaN sur le graphène crû sur SiC

3.3.1 Graphène sur SiC avec couche tampon

3.3.1.1 Stratégie de croissance

La germination du GaN sur ce type de graphène (crû sur SiC avec couche tampon) a nécessité le développement d'une nouvelle stratégie de croissance par rapport aux procédés existants. La littérature est encore très peu fournie puisque le sujet est très jeune. Un développement de longue haleine, purement expérimental, nous a conduit au procédé de nucléation présenté sur la figure 3.9. Il est composé de deux étapes principales qui suivent le recuit initial du substrat.

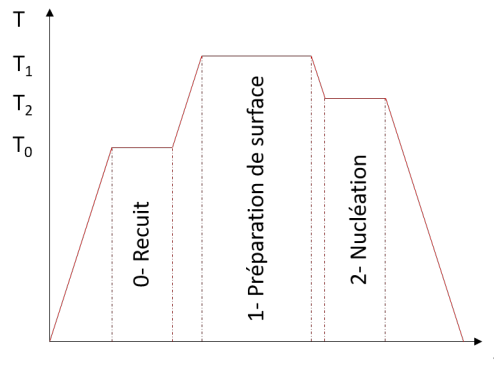


FIGURE 3.9 – Représentation du procédé développé pour la germination du GaN sur le graphène crû sur SiC.

— 0- Recuit

Le recuit initial du substrat de graphène sur SiC est une étape empruntée au procédé de référence pour la croissance de GaN sur saphir (cf. figure 3.1). Elle permet d'éliminer toutes les espèces qui ont pu se déposer et/ou s'adsorber sur la surface du substrat pendant son stockage. Cette étape est donc essentielle pour démarrer la croissance sur un substrat propre. Elle consiste en un recuit à environ 800°C pendant quelques minutes dans une atmosphère de diazote. Nous avons choisi de conserver ce premier palier avant d'entamer la croissance de GaN sur graphène.

— 1- Préparation de surface

Une étape dite de "préparation de surface" est ajoutée avant de débiter la germination à proprement parler. L'échantillon est alors porté à une température T_1 , comprise entre 1000 et 1100 °C, dans une atmosphère de dihydrogène. L'injection d'ammoniac au cours de ce palier tient un rôle particulier qui est décrit dans les sections suivantes. Les modifications de surface du substrat générées par cette "préparation de surface" restent, à ce jour, incomprises. Les études Raman et XPS ne nous ont apporté aucun élément quant à la modification du graphène au cours de ce traitement pré-croissance. Pourtant, cette étape apparaît comme la clé de voute du procédé de germination d'îlots de GaN cristallins. En effet, la germination directe, en l'absence de cette étape préliminaire, ne permet pas la synthèse de germes de haute qualité cristalline. La figure 3.10 présente la morphologie des structures 3D obtenues selon un procédé de germination directe. Les germes sont bien loin des cristaux attendus, pour pouvoir étudier la faisabilité de l'épitaxie VdW. Au contraire, comme nous le verrons dans les deux prochaines sections, l'ajout de cette "préparation de surface" permet la synthèse de germes de GaN cristallins, d'une qualité remarquable (cf. sections 3.3.1.2 et 3.3.1.3). Cette "préparation de surface" apparaît donc comme l'étape critique du procédé de croissance de GaN sur graphène. Pour autant ses effets sur la surface du graphène ne sont, pour l'heure, pas entièrement compris.

— 2- Nucléation

Une étape de nucléation est ensuite entamée. La température classique pour la synthèse

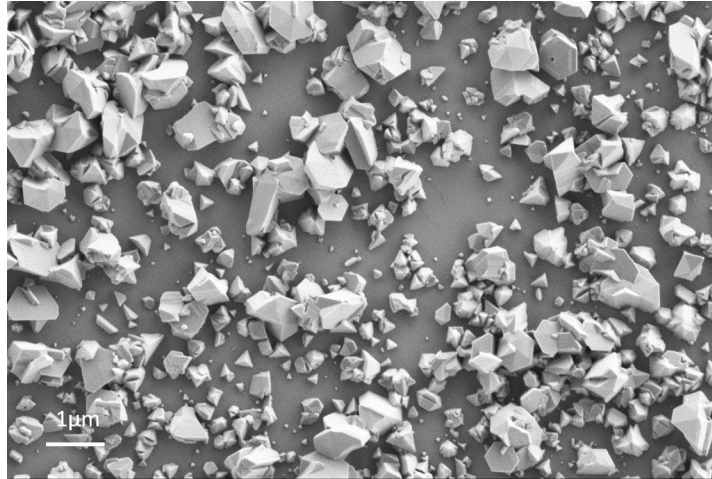


FIGURE 3.10 – Image MEB, en vue de dessus, du GaN crû sur graphène sans "préparation de surface" au préalable.

du GaN est en général supérieure à 1000°C . Comme nous l'avons déjà vu dans ce chapitre, le graphène est un matériau de très faible énergie de surface. Il s'ensuit, au cours du dépôt, une vitesse de croissance réduite. A contrario, une température de germination trop basse mène à la croissance d'un GaN de très mauvaise cristallinité. Un compromis est alors trouvée en travaillant à une température T_2 de 970°C . La vitesse de dépôt du GaN est alors convenable tout comme la qualité cristalline du matériau déposé. Les flux de gaz et la pression choisis pour cette étape sont très conventionnels pour la croissance de GaN ($P = 300$ mbar, 2700 sccm d' NH_3 et $V/\text{III} = 1350$). Le gaz porteur est un mélange de 10% d' H_2 et 90% d' N_2 .

Ce procédé en trois étapes a ainsi été utilisé pour la synthèse de germes cristallins de GaN sur le graphène crû sur SiC. Grâce à ce nouveau schéma de croissance, la faisabilité de l'épitaxie VdW a pu être testée. Cette recette n'a malheureusement pas pu être utilisée pour la croissance sur le graphène issu de la CVD sur cuivre présenté précédemment (section 3.2) car ce dernier ne résiste pas à l'étape dite de "préparation de surface".

3.3.1.2 Croissance Van der Waals de cristaux de GaN sur graphène

Le procédé tel que décrit ci-dessus est alors expérimenté sur le graphène avec couche tampon, crû sur SiC. Comme nous l'avons précédemment mentionné, l'injection d'ammoniac pendant la phase préliminaire de "préparation de surface" a une grande influence sur la germination. **Dans ce paragraphe, tous les échantillons présentés sont issus du même procédé en trois étapes qui est caractérisé par une "préparation de surface" sans injection d'ammoniac.** Une comparaison pourra alors être dressée avec les échantillons de la section 3.3.1.3 qui, eux, ont subi une phase préliminaire à la germination avec ammoniac.

La figure 3.11(a) présente la morphologie des germes qui résultent de ces conditions de nucléation. Les îlots de GaN apparaissent tous sous forme de tétraèdre régulier. Pour comparaison, la figure 3.11(b) illustre le résultat de la nucléation en une seule étape à haute température, directement sur SiC. La densité et la taille des germes diffèrent grandement d'un substrat à l'autre.

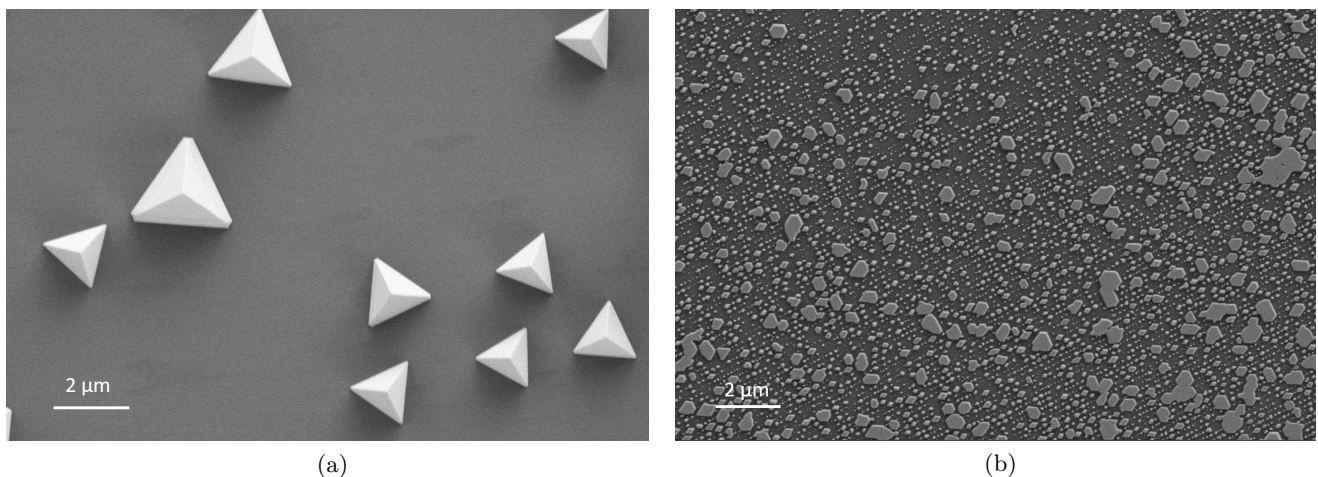


FIGURE 3.11 – Images MEB de cristaux de GaN (a) crûs sur graphène et (b) directement sur SiC.

Nous avons déjà observé et commenté ces variations entre les croissances sur saphir / graphène ou directement sur saphir (cf. paragraphe 3.2.3). Deux ordres de grandeur séparent l'énergie de surface du graphène de celles des substrats traditionnels, ce qui modifie considérablement la taille et la répartition des germes.

Macroscopiquement les pyramides semblent toutes pointer dans la même direction. En d'autres termes, pour chaque germe l'interface graphène / GaN est une base du tétraèdre tandis que l'apex est le point le plus éloigné du substrat. La morphologie très régulière de ces îlots reflète sans doute la structure cristallographique intrinsèque du GaN. À partir de la forme des germes, on peut alors conjecturer un alignement d'un axe cristallographique du GaN ($[0001]$ par exemple) avec la normale à la surface du graphène. Une étude par DRX confirme cette prévision. La rocking curve autour de l'axe c du GaN wurtzite ($[0002]$) est présentée sur la figure 3.12(a). L'existence d'un pic unique, fin ($\text{LMH} = 160$ arcsec), confirme le très bon alignement commun des germes dans cette direction. L'axe de croissance coïncide donc avec l'axe c du GaN. Plus généralement, cette observation confirme aussi la cristallinité des germes, sans quoi une telle mesure n'aurait été possible.

L'orientation dans le plan (ie. dans le plan du graphène) des cristaux de GaN, quant à elle, diffère. On remarque que les triangles qui forment les bases des différents tétraèdres de GaN sont désorientés les uns par rapport aux autres. Les axes cristallographiques dans le plan des différents germes n'observent donc pas un alignement commun. Aucune texture concernant l'orientation dans le plan n'a été identifiée. Une étude statistique plus approfondie pourrait peut-être faire apparaître des nuances plus fines que nous n'avons pu déceler au cours de ces travaux. Cette désorientation dans le plan prouve que la croissance de GaN ne débute pas en épitaxie classique. Le substrat utilisé pour le dépôt est un graphène crû sur SiC avec couche tampon. Il est donc polycristallin mais les grains qui le constituent ont une orientation unique (cf. paragraphe 3.4). Le graphène, tout comme le SiC, observe donc une orientation cristallographique fixe à l'échelle de l'échantillon. Une croissance de GaN régie par des liaisons covalentes à l'interface mènerait ainsi à une orientation commune des germes, gouvernée par celle du substrat. Le désalignement dans le plan des cristaux constitue donc une première preuve soutenant l'hypothèse selon laquelle

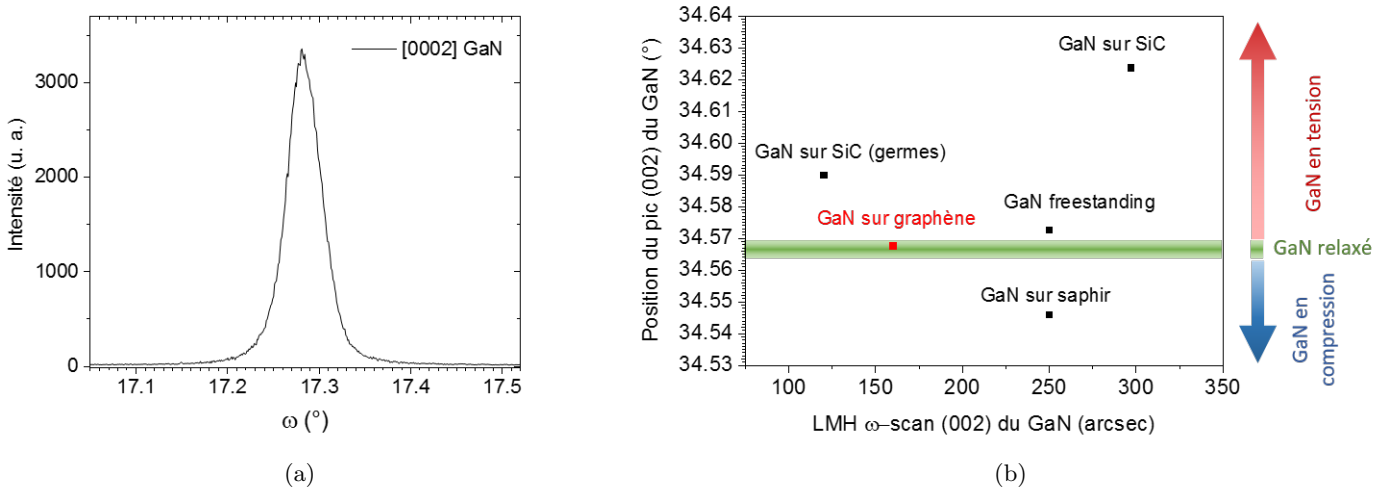


FIGURE 3.12 – (a) Rocking curve autour de la direction [0002] du GaN. (b) Résultats des mesures par DRX dans la direction [0002] du GaN. En abscisse, la LMH de la rocking curve et en ordonnée la position 2θ du pic.

la croissance de GaN se fait sans liaison forte à l'interface.

L'état de contrainte du GaN peut également être mesurée par DRX. La position du pic [0002] du GaN wurtzite est en effet directement liée à son paramètre de maille c . La distance interréticulaire d_{hkl} qui est la plus courte distance entre deux plans de la famille $\{hkl\}$, s'exprime comme suit dans le cas d'un réseau hexagonal compact :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3 \cdot a^2} \cdot (h^2 + h \cdot k + k^2) + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}$$

où h , k et l sont les indices de Miller de la famille de plans considérés. Cette relation est alors combinée avec la relation de Bragg ($2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$) où θ est l'angle de Bragg, n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde des rayons X utilisés pour sonder le matériau. L'angle θ auquel est mesuré le pic [0002] par DRX est donc directement lié au paramètre de maille c du GaN. L'état de contrainte des germes peut ainsi être estimé.

La figure 3.12(b) résume les résultats des expériences par DRX dans la direction [0002] du GaN. La LMH du pic mesuré avec un balayage en ω (rocking curve) autour de cette direction est en abscisse. Cette grandeur caractérise la mosaïcité des grains autour de l'axe c du GaN. Elle est également sensible aux densités élevées de dislocations et donne donc une première estimation de la qualité cristalline du matériau. L'axe des ordonnées présente la position du pic 2θ , associée à la famille de plans $\{0002\}$. Comme nous venons de le voir, sa valeur permet une évaluation de l'état de contrainte du matériau. La valeur de référence de 2θ pour du GaN entièrement relaxée est : $2\theta_0 = 34.5672^\circ$ (cf. fiche JCPDS n°01-089-7522). Si $2\theta < 2\theta_0$ le GaN sondé est en compression (ie. les paramètres de maille a et c sont respectivement plus petit et plus grand que leur valeur de référence) tandis que si $2\theta > 2\theta_0$ il est alors en tension. Dans ce graphe, plusieurs points de références sont indiqués. Le GaN résultant de l'épitaxie classique sur les substrats de saphir et de SiC y est présenté. Les couches minces de GaN crûes sur saphir ou

sur SiC sont respectivement en compression et en tension dans le plan de croissance [10]. Comme nous l'avons vu précédemment (cf. paragraphe 1.3.4), cette contrainte est due au désaccord de paramètre de maille et à la différence de dilatation thermique entre les deux matériaux en jeu. Le GaN freestanding est un substrat de GaN. Il résulte de la séparation du saphir et de l'épaisse couche de GaN qui est crûe par dessus. Ce matériau est très souvent considéré comme relaxé et sans contrainte résiduelle. Il apparaît pourtant légèrement contraint (en tension) d'après nos mesures. Cette faible contrainte a déjà été observée et s'explique par un gradient de densité de dislocations selon l'axe de croissance [11]. La réduction du nombre de dislocations, au fur et à mesure de la synthèse, tend à contraindre en tension le matériau. Aucune des couches de GaN présentées (freestanding et crûe sur saphir ou sur SiC) n'est donc relaxée.

Les germes de GaN dont la synthèse a été faite sur graphène (cf. figure 3.11(a)) apparaissent quant à eux libre de toute contrainte résiduelle. Dans un premier temps, on peut penser que cette relaxation est liée à la faible taille des cristaux. Des phénomènes de relaxation de contrainte par les bords libres peuvent en effet avoir lieu. Dans le même temps, l'épitaxie VdW prône la croissance d'un matériau relaxé. Quelle est donc la véritable origine de cette absence de contrainte constatée dans le GaN crû sur graphène ? Pour répondre à cette question des germes de GaN directement crûs sur SiC ont été étudiés. Les cristaux en question sont ceux présentés sur la figure 3.11(b). La taille de ces îlots de GaN est inférieure à celle de ceux crûs sur graphène, favorisant ainsi la relaxation de contrainte. Pourtant, la contrainte résiduelle mesurée dans ces germes directement crûs sur SiC n'est pas nulle. Les petits cristaux de GaN sont certes relaxés par rapport à la couche mince crûe sur SiC mais restent contraints en tension. L'absence de contrainte dans le GaN crû sur graphène ne peut donc être seulement attribuée à un effet de taille des cristaux. Ceci constitue un second argument prouvant que la croissance du GaN se fait sans liaison forte à l'interface avec le graphène.

La qualité cristalline des cristaux de GaN crûs sur graphène peut aussi être grossièrement comparée en regardant l'abscisse du graphe présenté sur la figure 3.12(b). Elle est dans les mêmes ordres de grandeur que les échantillons de GaN crûs sur saphir, SiC ou de GaN freestanding. Les germes de GaN crûs sur SiC ont une LMH de 120 arcsec tandis que ceux crûs sur graphène, 160 arcsec. Une comparaison plus détaillée de la qualité cristalline des différents échantillons nécessite une étude beaucoup plus complexe. On peut toutefois constater que la croissance sans liaisons fortes à l'hétérointerface permet un alignement cristallographique rigoureux des cristaux, selon une direction cristallographique.

Pour fournir un troisième argument renforçant l'idée selon laquelle l'interface substrat / GaN est gouvernée par des liaisons faibles, nous avons proposé une expérience inédite permettant de répondre à la question suivante : les cristaux de GaN peuvent-ils bouger aisément sur le graphène, tels des palets sur la glace ? Pour mettre en évidence cette faible adhésion à l'interface, nous avons ainsi tenté de déplacer des germes de GaN sur la surface du graphène. Notre expérience a été réalisée avec un AFM. La pointe, en mode contact, balaye la surface. Un asservissement sur la déflexion du levier qui supporte la pointe module la distance pointe / échantillon et permet d'imager la morphologie de surface. Une zone de $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ est ainsi balayée par une pointe de raideur $k = 26 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$. Les résultats de cette expérience sont présentés sur la figure 3.13. La répartition des germes de GaN dans la zone balayée en AFM a été observée au MEB avant

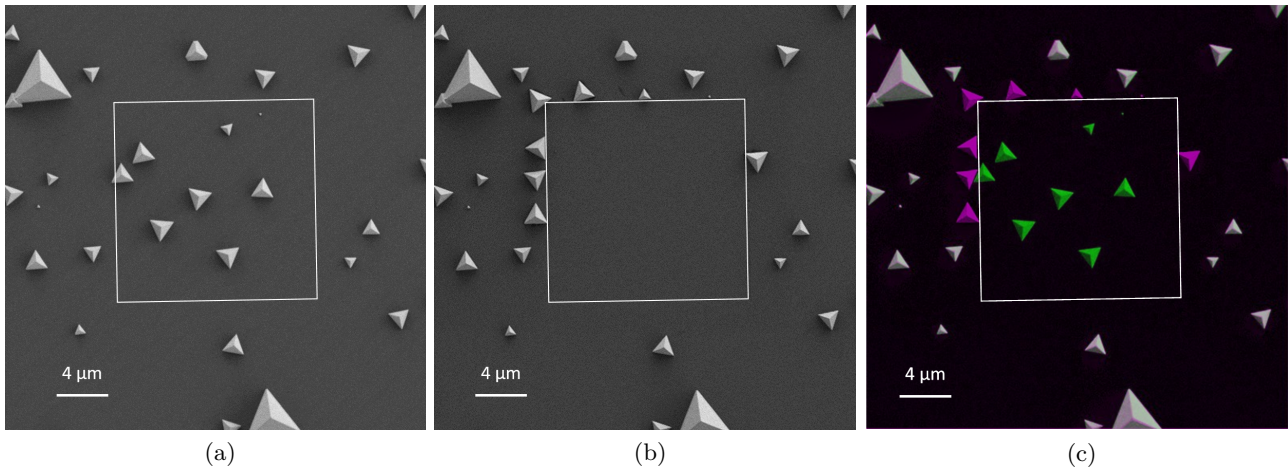


FIGURE 3.13 – Les images MEB présentées illustrent la répartition des germes de GaN (a) avant et (b) après l’expérience de déplacement des germes de GaN. Le balayage de la surface par une pointe AFM est opéré dans la zone encadrée en blanc sur les images. La figure (c) est une superposition des images (a) et (b) préalablement recolorées respectivement du noir au vert et du noir au magenta.

(figure 3.13(a)) et après (figure 3.13(b)) l’expérience. Sur ces images, la zone balayée en AFM est encadrée. En comparant ces figures, on remarque que les germes se trouvant initialement dans la zone balayée sont ensuite visibles sur le pourtour de cette dernière. Les cristaux de GaN se sont donc mis en mouvement au contact de la pointe AFM et ont terminé leur déplacement sur la périphérie de la zone balayée. Ces germes ont conservé leur orientation hors plan mais observent une désorientation dans le plan par rapport à leur état initial. Une rotation autour de la normale à la surface a donc été possible pendant l’expérience. La figure 3.13(c) est une superposition des images 3.13(a) et 3.13(b), préalablement recolorées du noir au vert pour la première et du noir au magenta pour la seconde. Si bien qu’un germe dont sa position est invariante apparaît en blanc (magenta + vert) alors qu’un germe qui s’est déplacé est dédoublé : en vert sa position initiale et en magenta sa position finale. Plusieurs facteurs interviennent dans l’interaction pointe / tétraèdres de GaN (forme de la pointe, surfaces de contact, etc), il est ainsi très complexe d’anticiper la trajectoire des germes ou de quantifier les efforts nécessaires à la mise en mouvement des îlots.

Pour comparaison, cette expérience a été répétée sur des germes de GaN directement crûs sur SiC selon un schéma d’épitaxie classique. Les conditions expérimentales sont exactement les mêmes. Des images MEB présentent la zone d’étude avant (figure 3.14(a)) et après (figure 3.14(b)) balayage de la pointe. On observe qu’aucun germe de GaN n’a cette fois-ci été déplacé. La différence de comportement observée entre ces deux échantillons témoigne d’une variation de la force d’adhésion à l’interface substrat / GaN. Cette expérience constitue donc un élément supplémentaire dans la démonstration de la présence d’une interface de croissance faible, i.e. sans liaison forte entre le GaN et le graphène.

La figure 3.15 présente l’image de la zone balayée obtenue par AFM (en mode contact) après déplacement des germes sur la surface du graphène. Aucune détérioration de la surface n’est constatée. La surface est très semblable à celle qui caractérise le graphène initial (cf. section

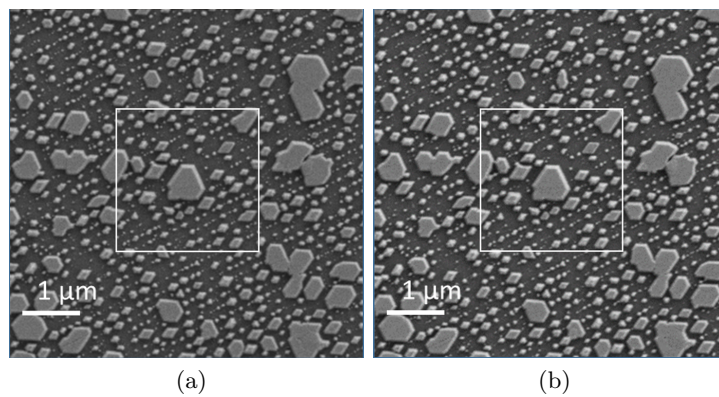


FIGURE 3.14 – Les images MEB présentées illustrent la répartition des germes de GaN (a) avant et (b) après l’expérience de déplacement des germes de GaN. Le balayage de la surface par une pointe AFM est opéré dans la zone encadrée en blanc sur les images.

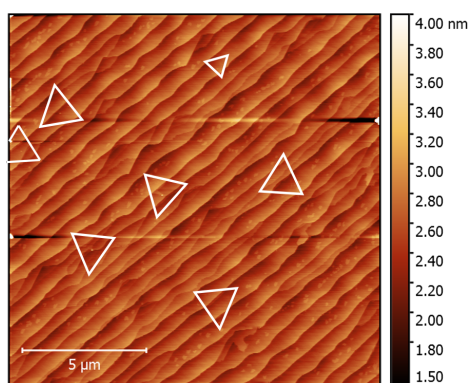


FIGURE 3.15 – Image AFM de la surface acquise en mode contact après le balayage des cristaux de GaN. Les triangles blancs indiquent la position initiale des germes de GaN, avant qu’ils soient déplacés.

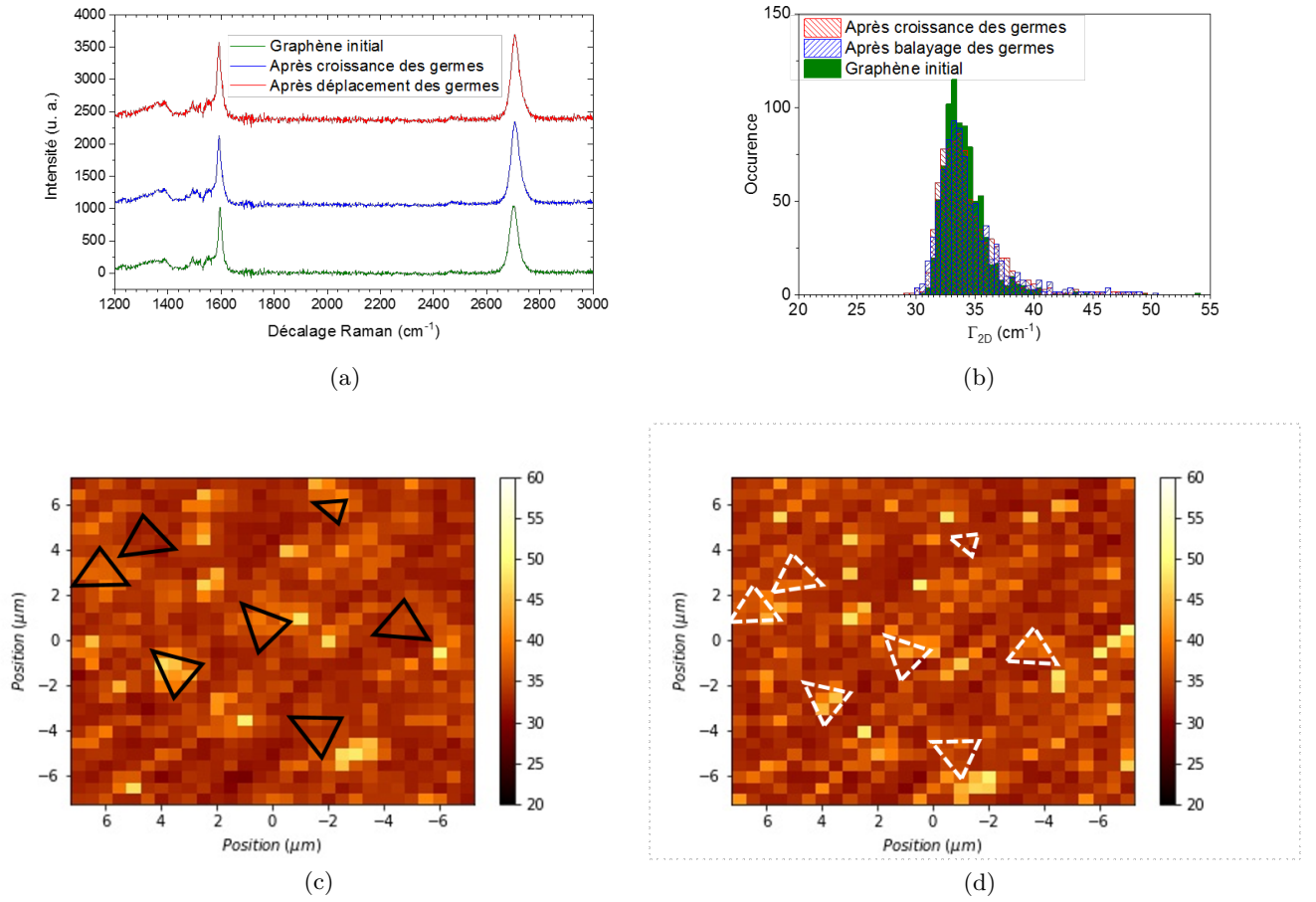


FIGURE 3.16 – Etude par spectroscopie Raman de l'évolution de la qualité du graphène au cours du procédé de germination du GaN et de l'expérience de déplacement des germes de GaN. (a) Comparaison des spectres Raman. (b) Comparaison des distributions de la LMH du pic 2D (Γ_{2D}). (c), (d) Cartographies du paramètre Γ_{2D} dans la zone balayée, respectivement avant et après l'expérience de déplacement des germes de GaN. Les positions des germes de GaN initialement présents dans la zone balayée sont encadrées sur chaque cartographie et l'unité des échelles est le cm^{-1} .

2.4.3.1). On ne remarque pas non plus de dégradation due à la croissance des germes de GaN. En effet, grâce à cette expérience on peut directement sonder la surface du graphène qui a supporté la nucléation des cristaux. Aucune fluctuation de l'état de surface n'est constatée aux emplacements initiaux des germes (indiqués par des triangles sur la figure 3.15). Ainsi, ni la croissance des îlots, ni leur déplacement sur la surface ne semblent altérer le graphène.

Une étude Raman confirme cette observation. De la même manière, deux cartographies ont été faites avant et après déplacement des germes de GaN dans la zone d'intérêt. La figure 3.16 récapitule les données de ces caractérisations. Les spectres représentatifs du graphène initial, après croissance et après déplacement des germes sur la surface sont présentés sur la figure 3.16(a). Une comparaison rapide indique que ces trois spectres sont très similaires. Les pics G et 2D sont parfaitement visibles et ne semblent que peu évoluer. Le signal provenant de la couche tampon (entre 1200 et 1550 cm^{-1}) complique l'observation fine du pic D, caractéristique des défauts. Cependant aucune modification prononcée du spectre vers 1350 cm^{-1} n'est constatée.

Le taux de défauts dans le graphène reste donc très faible, et ce, même après déplacement des germes sur sa surface.

Une analyse plus fine, focalisée sur la LMH du pic 2D (I_{2D}), a été conduite. La figure 3.16(b) présente une comparaison des distributions de I_{2D} dans la zone où le balayage par la pointe AFM a été étudié. Les trois distributions se confondent presque parfaitement. Deux cartographies avant et après déplacement des cristaux de GaN (respectivement figures 3.16(c) et 3.16(d)) permettent la visualisation spatiale de I_{2D} . Ces deux images sont similaires. Les positions des zones où I_{2D} est élevée concordent parfaitement entre les deux images. L'invariance de ce paramètre, très sensible à la qualité cristalline, reflète la préservation de la qualité du graphène que ce soit au cours de la germination du GaN ou au cours du déplacement des îlots sur sa surface.

La désorientation dans le plan des cristaux de GaN, leur facilité à se déplacer sur la surface du graphène et l'absence de contrainte résiduelle qu'ils présentent sont des arguments indépendants qui attestent de l'interface faible entre le GaN et le graphène. La croissance est donc de type VdW. On ne peut pas encore parler d'épitaxie puisque les germes ne présentent une orientation commune que dans une seule direction (l'axe c du GaN) alors que le substrat de croissance est monocristallin. Ce procédé caractérisé par une étape de "préparation de surface" sans injection d'ammoniac montre donc la faisabilité de la croissance de cristaux de GaN sans liaison covalente avec le substrat : **la croissance VdW**.

3.3.1.3 Epitaxie Van der Waals de GaN sur graphène

Le schéma de croissance est alors légèrement modifié. Le procédé en trois étapes décrit précédemment est toujours utilisé. En revanche, un flux d'ammoniac de 7300 sccm est cette fois-ci introduit tout au long de l'étape préliminaire à la germination du GaN. **Les échantillons présentés dans ce paragraphe sont donc issus du même procédé que celui utilisé dans la section précédente à la différence près que de l'ammoniac est injecté pendant la phase dite de "préparation de surface"**.

La morphologie des germes de GaN crûs selon ce procédé est présenté sur la figure 3.17. Les îlots ont la même forme tétraédrale que celle précédemment observée. L'orientation selon l'axe de croissance, normal au plan de graphène, semble également être conservée. En plus, une orientation commune dans le plan des germes se dessine et peut, cette fois-ci, être raisonnablement conjecturée. Les lignes parallèles en pointillées, superposées à l'image MEB des cristaux de GaN, facilitent l'observation de cet arrangement (cf. figure 3.17). Ainsi, dans le plan, les tétraèdres de GaN semblent présenter un alignement unique modulo 30° . Une relation d'épitaxie entre le GaN et le substrat est donc observée. Il est à noter que quelques cristaux ne respectent pas cet agencement (tétraèdres entourés sur la figure 3.17). Ce désalignement d'une proportion très minoritaire des cristaux de GaN témoigne vraisemblablement des faibles forces qui régissent la relation d'épitaxie. Les forces d'interaction à l'interface substrat / matériau épitaxié sont en effet faibles. Un désalignement des germes est alors sans doute moins énergétique que dans le cas de l'épitaxie conventionnelle.

L'alignement conjecturé des germes de GaN est confirmé par DRX. Comme dans le cas précédent, un alignement entre la direction de croissance et l'axe c du GaN est mesuré (cf.

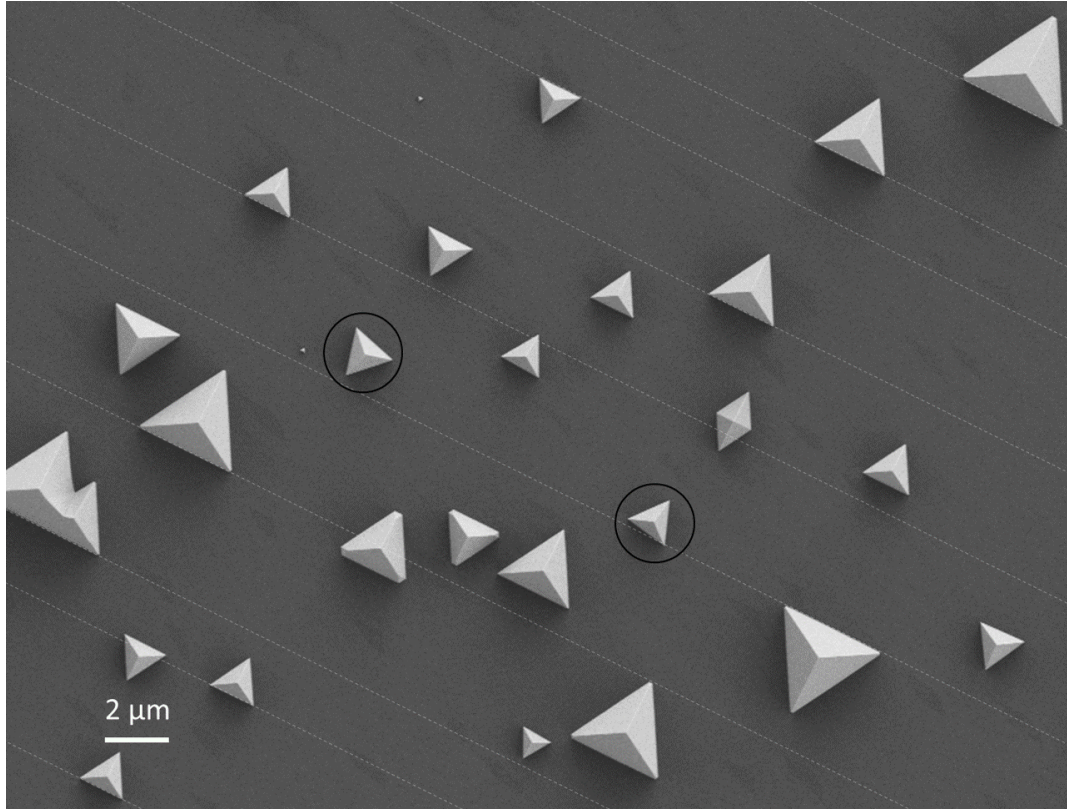


FIGURE 3.17 – Image MEB, en vue de dessus, des germes de GaN crûs sur graphène selon le procédé décrit dans le paragraphe 3.3.1.3. Des lignes parallèles en pointillées sont superposées à l'image MEB et font apparaître un alignement commun des cristaux de GaN. Les germes entourés sont ceux qui, à vue d'œil, ne respectent pas cet alignement.

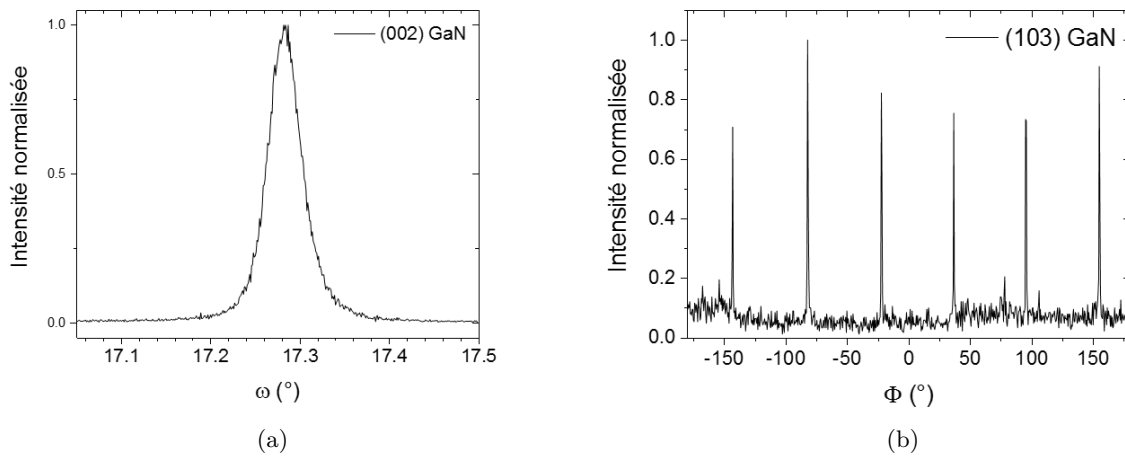


FIGURE 3.18 – (a) Rocking curve autour de la direction $[0002]$ du GaN. (b) Balayage en Φ dans la direction $[10\bar{1}3]$.

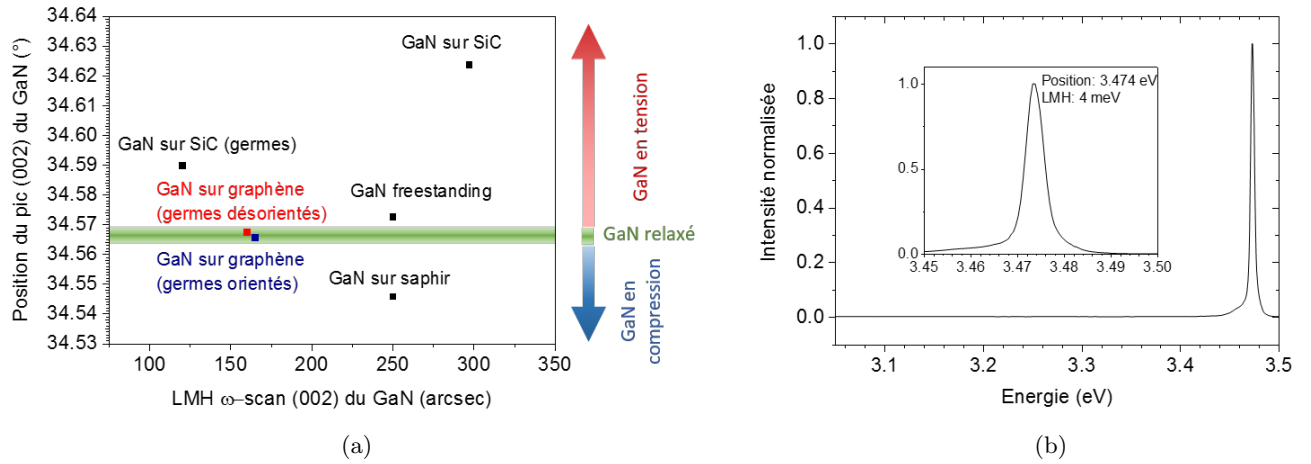


FIGURE 3.19 – (a) Résultats des mesures par DRX dans la direction $[0002]$ du GaN. En abscisse, la LMH de la rocking curve et en ordonnée la position 2θ du pic. (b) Spectre de μ -PL des germes de GaN crûs sur graphène. L’insert est un agrandissement au voisinage du bord de bande du GaN.

rocking curve en figure 3.18(a)). La mosaïcité autour de cette direction est estimée via la LMH du pic qui est de 165 arcsec. Cette valeur est très proche de celle mesurée dans le cas des germes de GaN désorientés (cf. section 3.3.1.2). Pour sonder l’alignement dans le plan, un balayage en Φ , selon une direction asymétrique du GaN ($[10\bar{1}3]$), est effectué. Le résultat de cette expérience est présenté sur la figure 3.18(b). Six pics espacés de 60° apparaissent et attestent de l’orientation commune adoptée par les germes de GaN. Une relation d’épitaxie gouverne alors la germination du GaN sur le graphène.

Les cristaux obtenus sont d’une qualité cristalline remarquable. La figure 3.19(a) reprend le graphe présenté précédemment, illustrant le niveau de contrainte dans le GaN en fonction de la mosaïcité autour de l’axe c du GaN. Les caractéristiques des germes de GaN sont extrêmement proches de celles mesurées dans le cas des cristaux de GaN désorientés dans le plan. L’alignement des germes ne génère donc ni une dégradation de la qualité du matériau, ni une contrainte résiduelle. Une interaction faible semble alors gouverner la relation d’épitaxie entre le substrat et le GaN puisque l’alignement des germes ne génère aucune contrainte résiduelle et n’altère pas la qualité des cristaux. Les propriétés optiques de ces germes de GaN sont également testées par μ -PL. Un spectre représentatif, mesuré à basse température ($T = 6K$), est présenté sur la figure 3.19(b). Les transitions excitoniques sont caractérisées par un pic unique qui apparaît à 3.474 eV ± 0.8 meV. Cette énergie est très proche de celle souvent prise comme référence dans la littérature pour le GaN wurtzite relaxé : 3.472 eV [12,13]. Ce pic est également caractérisé par une LMH de 4 meV qui témoigne d’un GaN de bonne cristallinité. La mesure PL confirme donc à la fois la relaxation de contrainte et la bonne qualité cristalline du GaN épitaxié dans sa forme wurtzite.

L’expérience de déplacement des cristaux de GaN sur la surface du graphène est répétée dans les mêmes conditions. Le résultat de cette expérience est exposé sur la figure 3.20. Comme dans le cas où les germes étaient désorientés dans le plan, tous les cristaux de GaN sont balayés pendant

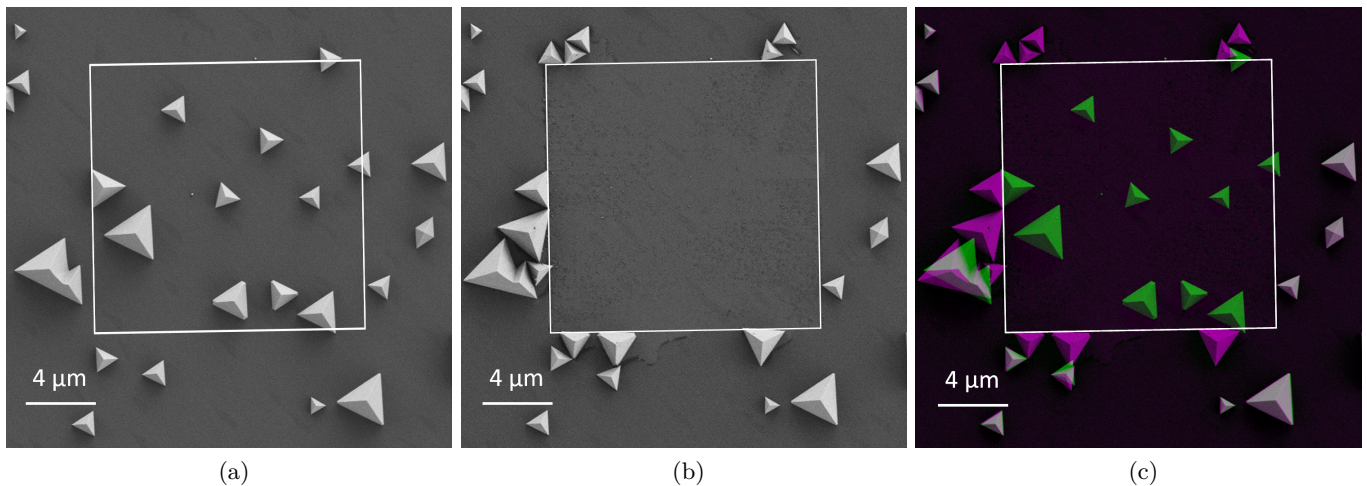


FIGURE 3.20 – Les images MEB présentées illustrent la répartition des germes de GaN (a) avant et (b) après l’expérience de déplacement des germes de GaN. Le balayage de la surface par une pointe AFM est opéré dans la zone encadrée en blanc sur les images. La figure (c) est une superposition des images (a) et (b) préalablement recolorées respectivement du noir au vert et du noir au magenta.

l’expérience. Les germes se déplacent très aisément sur la surface du graphène. L’orientation commune des cristaux de GaN n’est donc pas le signe d’une adhésion plus forte à l’interface graphène / GaN. La relation d’épitaxie semble ainsi être gouvernée par des interactions faibles entre substrat et matériau déposé.

Deux images TEM permettent de bien visualiser cette interface faible. Les figures 3.21 présentent les trois matériaux qui entrent en jeu dans l’étude, selon deux modes d’acquisition (HAADF et BF). Le substrat de 6H-SiC, sa reconstruction de surface ainsi que le graphène sont très bien visibles. Le GaN apparaît juste au dessus, séparé du graphène par un espace dit de VdW. Cet intervalle, caractérisé par une distance d’environ $3.7 \text{ \AA}$ prouve l’absence de liaisons fortes à l’interface. La combinaison des images obtenues selon les modes HAADF et BF permet même la visualisation de la position relative des atomes de gallium et d’azote. La structure et la polarité du GaN peuvent alors être discriminées. Le GaN qui résulte de l’épitaxie VdW apparaît dans sa structure wurtzite avec la polarité Ga (cf figure 3.21(d)). Dès les premiers plans d’atomes, l’arrangement cristallin semble parfait. On peut s’attendre à ce que la première bicouche de GaN présente une reconstruction spécifique puisqu’elle est en contact direct avec un matériau 2D. Malheureusement les observations que nous avons faites ne nous ont pas permis une analyse assez fine pour alimenter cette discussion. Une manipulation des cristaux, pour permettre l’observation de la face qui est en contact avec le graphène, pourrait probablement fournir des éléments de réponse.

L’injection d’ammoniac au cours de la préparation de surface ne détériore pas le graphène. Une étude Raman le prouve. La figure 3.22(a) présente les spectres caractéristiques du graphène avant et après croissance du GaN. De manière très globale, ces spectres sont très similaires. Plus finement on peut observer un faible élargissement des pics G et 2D ainsi qu’un décalage vers les hautes fréquences du mode 2D, pendant le procédé de germination du GaN. Dans le même temps, le pic D, relatif aux défauts dans le graphène, ne semble pas évoluer et reste invisible. Le

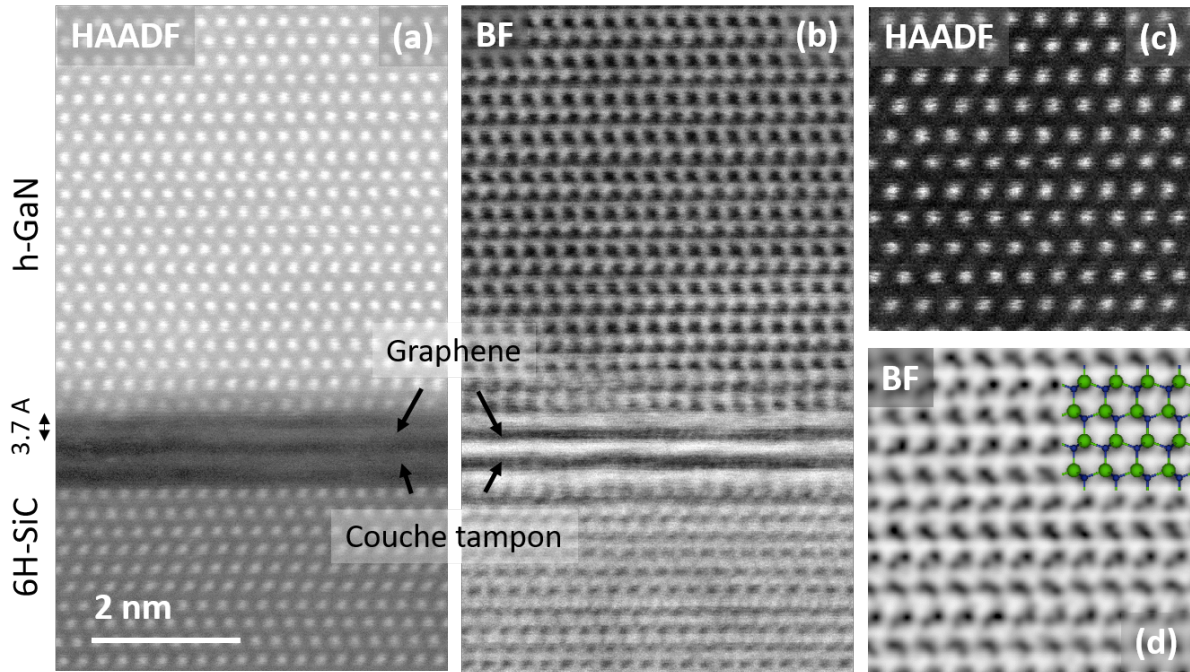


FIGURE 3.21 – (a) et (b) Images STEM des interfaces SiC / graphène / GaN respectivement acquises dans les modes HAADF et BF. (c) et (d) Images de la structure typique du GaN crû sur graphène par épitaxie VdW, obtenues dans les deux modes d’acquisition. Une représentation schématique du GaN dans sa structure wurtzite est superposée, en haut à droite, sur l’image (d) (Ga en vert et N en bleu).

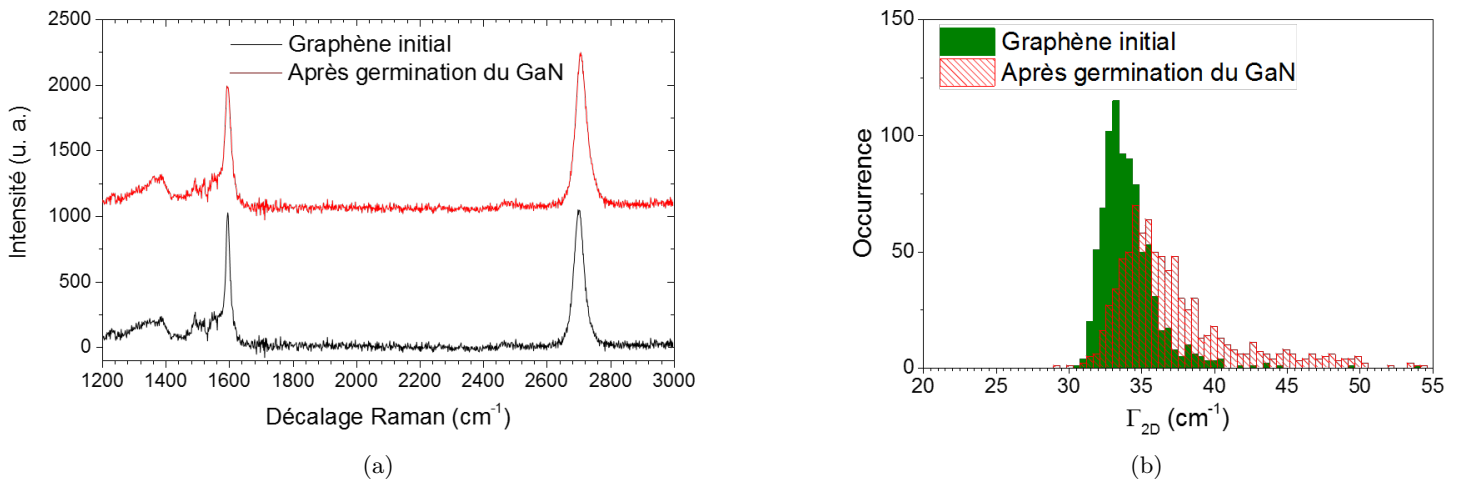


FIGURE 3.22 – (a) Comparaison des spectres Raman du graphène initial et du graphène après germination du GaN. (b) Comparaison des distributions de la LMH du pic 2D (I_{2D}).

signal de la couche tampon empêche une étude plus fine de ce pic. La distribution du paramètre Γ_{2D} (LMH du pic 2D) est, quant à elle, étudiée en détail. L'élargissement du pic 2D au cours du procédé de germination du GaN est confirmé. La distribution de Γ_{2D} s'élargit en effet vers les grandes valeurs jusque vers 50 cm^{-1} . De plus le pic 2D devient légèrement dissymétrique. Ces modifications (élargissement et modification de la forme) ne sont pas attribuées à une dégradation du graphène mais plutôt à la transformation de la couche tampon sous-jacente au graphène. Il est bien connu qu'un recuit sous hydrogène de la couche tampon peut permettre sa transformation en seconde couche de graphène par une hydrogénation de l'interface SiC / couche tampon [14, 15]. Les liaisons covalentes qui existent entre la couche tampon et le SiC sont alors cassées et les liaisons pendantes du SiC saturées par des atomes d'hydrogène. La couche tampon, quant à elle, se réarrange pour ne former que des liaisons C-C de type sp^2 et ainsi se transformer en graphène. Ce processus requiert la présence d'hydrogène atomique à une température supérieure à 700°C . Tous les ingrédients nécessaires à cette transformation semblent être réunis au cours de l'étape de "préparation de surface" utilisée ici. Elle consiste en effet en un recuit vers 1070°C avec injection d'ammoniac dont la décomposition est source d'hydrogène réactif. L'élargissement et la modification de la forme du pic 2D sont donc attribués à l'amorçage du processus de transformation de la couche tampon. La modification de cette couche s'opère dans des petits domaines (inférieurs à la taille du faisceau laser Raman ($\approx 500 \text{ nm}$)) et est ainsi responsable des différences observées entre les spectres Raman du graphène avant et après germination du GaN. Aucun défaut de structure n'est cependant observé dans le graphène qui joue le rôle de substrat pour la germination du GaN.

Cette étape de "préparation de surface" apparaît comme essentielle pour la croissance de cristaux de GaN. L'injection d'ammoniac pendant ce palier permet même l'orientation des germes. Cependant aucune cause physique n'explique l'influence de cette étape préliminaire à la germination. L'étude par spectroscopie Raman n'indique aucune variation de la qualité structurale du graphène. Seules des modifications mineures de la couche tampon sont rapportées. Les mesures par XPS (spectres non présentés) sont cohérentes avec ces observations et aucune incorporation d'azote n'est constatée. L'effet de cette étape sur la surface du graphène reste donc inconnue à ce jour. Nous pouvons simplement proposer une interprétation. Cette étape permet peut être un nettoyage plus efficace de la surface du graphène. Ce très bon état de propreté de la surface pourrait être requis pour que les interactions faibles entre le substrat et le matériau à déposer gouvernent intégralement la formation et l'orientation cristallographique des germes.

La nature des centres de germination est une autre question à laquelle nous ne savons répondre. Où le GaN germe-t-il sur cette surface de très basse énergie? La germination est aussi bien observée sur les bords des marches que sur les terrasses qui les séparent. Nous pensons qu'elle peut suivre un mécanisme de germination homogène au cours duquel les atomes diffusent sur la surface et s'incorporent jusqu'à former un germe stable, sans influence réelle de la topographie de surface du substrat [9]. Pour que ce procédé soit mis en place, la surface de graphène doit être d'une extrême propreté.

Les germes de GaN présentés dans cette étude sont tétraédraux. Il est à noter qu'une autre morphologie de cristaux coexistent en minorité. Quelques germes apparaissent en effet sous la forme de pyramides à base hexagonale (cf. figure 3.23). Cette forme est celle habituellement

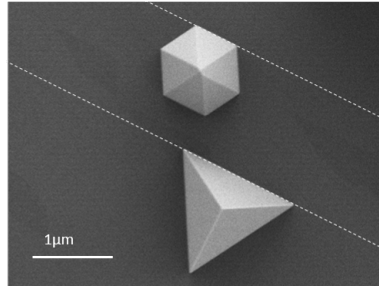


FIGURE 3.23 – Image MEB, en vue de dessus, illustrant deux germes aux morphologies différentes : tétraédrale et pyramidale à base hexagonale.

adoptée par les germes de GaN de polarité Ga crûs par épitaxie conventionnelle [16]. Ces germes sont associés à une croissance sélective du GaN sur SiC via des ouvertures dans le graphène. Une étude TEM démontre cette affirmation. La figure 3.24 présente les caractéristiques de deux germes de GaN crûs sur un même échantillon. L'un a la morphologie tétraédrale omniprésente dans cette étude (figures 3.24 (a-c)) et l'autre apparaît selon la forme classiquement observée : la pyramide à base hexagonale (figures 3.24 (d-f)). Les images TEM présentent des vues en coupe permettant la visualisation de l'interface SiC / couche tampon / graphène / GaN à différents grossissements. Les figures 3.24 (a) et (d) montrent des vues globales des deux germes de GaN étudiés. Pour chacun d'entre eux, deux images de l'interface sont présentées, l'une prise à l'aplomb de l'apex (figures 3.24 (c) et (f)) et l'autre ailleurs, excentré par rapport à ce point de référence (figures 3.24 (b) et (e)). Il semble raisonnable de penser que les images 3.24 (c) et (f) représentent l'interface là où la germination a débuté puisqu'elles sont prises au centre des germes étudiés. À partir de toutes ces images, les mécanismes de nucléation peuvent être comparés. Dans le cas de la pyramide à base hexagonale, la croissance débute directement sur le SiC via une perforation dans le graphène. Ce mécanisme est bien visible sur la figure 3.24 (f). Le graphène joue ensuite le rôle de masque et la croissance latérale du GaN s'ensuit. Loin de ce centre de germination, l'interface graphène / GaN est très distincte. Un espace de VdW est bien visible alors que l'épitaxie n'est pas de type VdW mais simplement sélective. Une simple image TEM de l'interface, prouvant l'existence de l'espace de VdW à l'échelle nanométrique, ne suffit donc pas à prouver l'épitaxie VdW. À l'échelle du cristal de GaN, un cône au contraste différent est remarqué au dessus du point de germination (cf. figure 3.24 (d)). Il correspond à un domaine où le GaN est contraint et défectueux, résultant de l'épitaxie conventionnelle aux premiers instants dans une ouverture du graphène. Des défauts montants, causés par l'hétéroépitaxie de GaN sur SiC, sont en effet visibles. Ainsi, un germe crû par épitaxie sélective est caractérisé par une zone où le GaN est très défectueux prenant pied là où l'épitaxie débute. La vue globale du germe tétraédral ne présente pas ce genre de contraste (cf. figure 3.24 (a)). À l'aplomb de l'apex, l'espace de VdW est présent à l'interface graphène / GaN (cf. figure 3.24 (c)). Un balayage complet permet même l'observation de la continuité de cet espace de VdW tout au long de l'interface. Ces deux arguments (absence de zone hautement défectueuse dans le germe de GaN et continuité de l'espace de VdW) permettent de certifier l'épitaxie VdW de ce cristal de GaN.

La forme tétraédrale que prennent les germes de GaN issus de l'épitaxie VdW n'est pas communément observée. Revenons alors sur cette morphologie particulière que les cristaux ob-

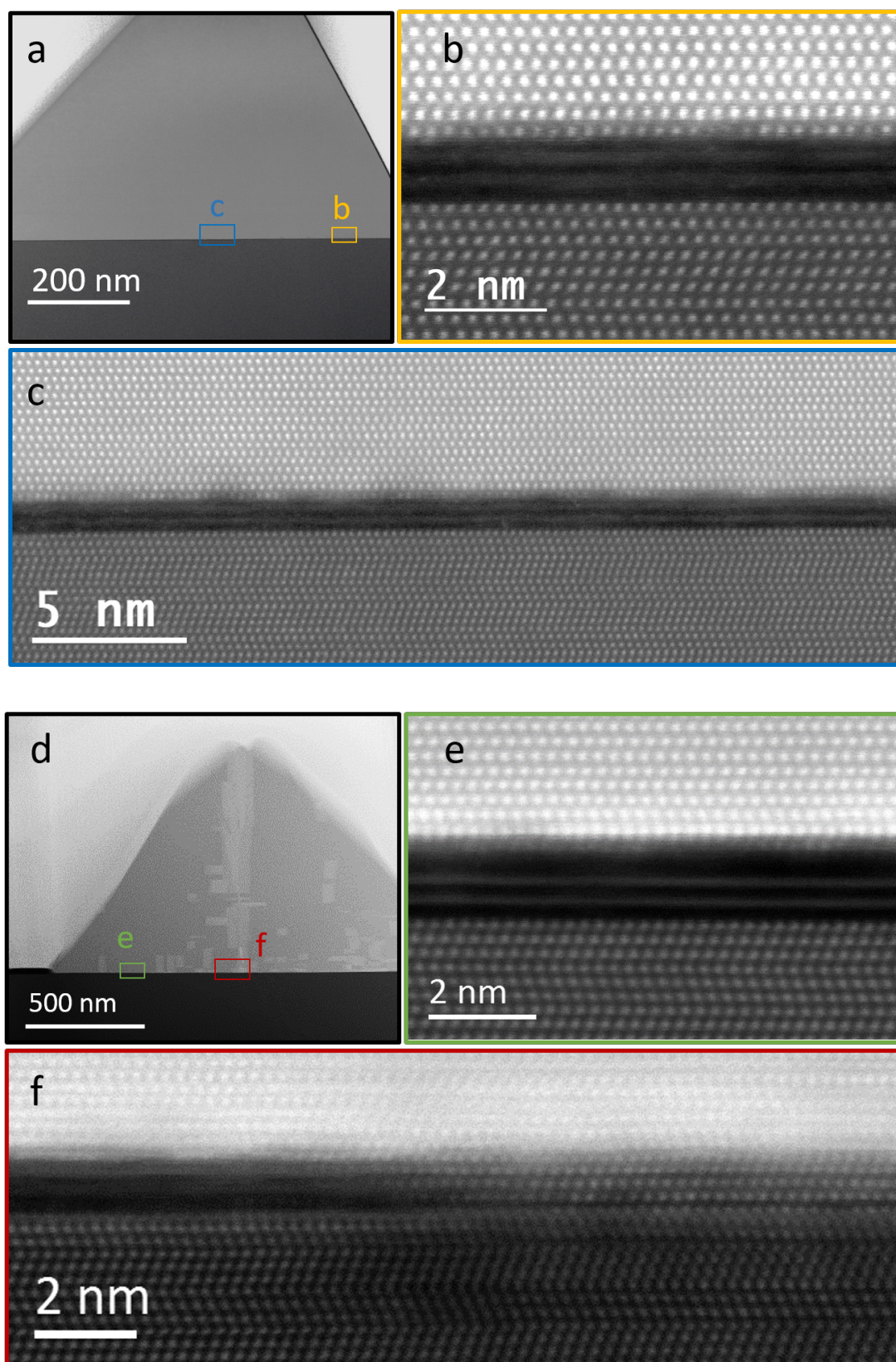


FIGURE 3.24 – Images STEM en coupe de deux cristaux de GaN aux morphologies différentes et crûs sur le même échantillon (cf. figure 3.23). (a-c) Images en coupe d'un tétraèdre de GaN et (d-f) d'une pyramide à base hexagonale. Les images (b) (c) et (e) (f) sont faites dans les zones indiquées sur (a) et (d) respectivement. Toutes les images sont obtenues selon le mode HAADF et présentent, de bas en haut, le 6H-SiC, la couche tampon, le graphène et le GaN.

servent pour tenter de comprendre son origine. Les îlots forment des pyramides dont les trois facettes sont inclinées à 62° par rapport au plan basal et correspondent donc aux plans r du GaN ($\{10\bar{1}1\}$) [17]. Trois facteurs principaux peuvent être la source d’une telle modification de la morphologie des cristaux de GaN.

- Premièrement la morphologie peut être liée à la structure cristallographique du substrat. L’architecture cristalline du substrat gouverne en effet l’agencement du matériau déposé sur sa surface. Dans notre étude, cette forme particulière de cristaux a déjà été constatée alors qu’aucun alignement dans le plan n’avait été observé (cf. paragraphe 3.3.1.2). Ainsi, la relation d’épitaxie ne semble pas être responsable de cette morphologie tétraédrale. Dans la littérature, cette morphologie a également été attribuée à la prédominance de la structure cubique dans le GaN [18]. Dans notre cas, les analyses par DRX, PL et TEM (présentées précédemment) n’ont montré aucune trace de GaN dans sa structure zincblende. La forme des îlots de GaN ne semble donc pas liée à l’interaction avec le substrat ni à une structure interne du GaN différente de la wurtzite.
- La forme des germes peut également être liée au procédé de croissance. En fonction des conditions utilisées pour le dépôt (température, pression et flux des différents gaz), les cinétiques de croissance des différents plans cristallographiques peuvent être modifiées. Il en résulte des cristaux aux formes variées [19]. Dans notre cas d’étude, deux morphologies sont observées sur le même échantillon. L’une, minoritaire, correspond à la forme classique des germes de GaN : pyramide à base hexagonale. Elle est associée à la croissance sélective du GaN sur le SiC via des nano-ouvertures dans le graphène. L’autre est la forme majoritaire : le tétraèdre. Ainsi, la cinétique de croissance liée aux paramètres de dépôt ne peut expliquer la morphologie particulière qu’observent les germes de GaN.
- Enfin le type de surface utilisé pour supporter le dépôt peut sans doute avoir un impact important sur la forme des cristaux de GaN. Il semble raisonnable de penser que l’interaction entre les atomes à déposer et la surface du substrat, aux premiers instants, est extrêmement différente suivant que l’on utilise un substrat 3D ou 2D (respectivement avec ou sans liaisons pendantes). Les mécanismes de diffusion, d’adsorption et de germination doivent ainsi être très distincts. On remarque que la morphologie tétraédrale des cristaux de GaN a également été constatée sur quelques germes, lors des essais de croissance de GaN sur le graphène issu de la CVD sur cuivre (cf. figures 3.3(b) et 3.3(c)). Cette forme pourrait ainsi être intimement liée à la nature de la surface du substrat. Dans la littérature, la formation de tels cristaux a été observée au cours de la cristallisation du GaN sur des domaines de SiN_x [20]. Les auteurs expliquent alors que la forme tétraédrale observée est directement liée à la diffusion élevée des espèces sur ce type de surface passivée. Cette mobilité accrue des espèces actives permet la révélation de l’anisotropie de croissance entre les directions $(1\bar{1}00)$ et $(10\bar{1}0)$ du GaN. Cet exemple est en fait assez proche de nos travaux puisque la cristallisation du GaN se fait sur une surface passivée, le SiN_x . Une corrélation forte liant la forme des germes de GaN à leur type d’interface de germination (avec ou sans liaison forte) semble alors apparaître. Nous pensons ainsi que la morphologie tétraédrale des germes est un témoin de l’absence de liaisons fortes à l’interface entre le GaN et le graphène. Une explication physique précise de l’origine de

cette divergence de morphologie, liée au type d'interface de croissance, reste spéculative. La forme tétraédrale des germes de GaN crûs sur graphène par épitaxie VdW peut en effet avoir différentes origines (diffusion accrue des espèces en surface du substrat, absence de contrainte résiduelle dans les germes de GaN, etc). Trop peu d'éléments de réponse sont cependant en notre possession pour proposer une explication censée et rigoureuse.

L'étude de la croissance de GaN sur le graphène crû sur SiC (avec couche tampon) a permis de prouver la faisabilité de l'épitaxie VdW. Il est ainsi possible de faire croître des cristaux de GaN dans une orientation commune sans qu'ils soient fortement liés avec leur substrat de croissance. L'approche prouvant, en détail, la faisabilité de l'épitaxie VdW et l'absence de liaison forte à l'hétérointerface qui s'ensuit est pionnière. Dans la littérature, l'épitaxie VdW est très souvent justifiée par des arguments incomplets. Cette section illustre la rigueur nécessaire à la qualification de la nature de l'interface d'épitaxie. Les cristaux de GaN qui résultent de l'épitaxie VdW sont d'une très grande qualité. Ils sont en effet intégralement relaxés et présentent une cristallinité remarquable. Le graphène crû sur SiC avec couche tampon est quant à lui une surface adaptée à cette étude. Il apparait en effet très stable dans les conditions, pourtant très agressives, requises à la germination de GaN. La faisabilité de l'épitaxie VdW d'un matériau 3D sur un 2D ainsi démontrée, il convient d'investiguer la question de la relation d'épitaxie. Qu'est ce qui régit l'orientation du matériau que l'on dépose ? Des éléments de réponse seront discutés à la fin de ce chapitre. Avant cela, l'étude de la croissance de GaN sur le graphène crû sur SiC sans couche tampon est développée.

3.3.2 Graphène sur SiC sans couche tampon

Nous venons de voir que l'épitaxie VdW de GaN est possible sur le graphène crû sur SiC avec couche tampon. Quand est-il sur le graphène crû sur SiC sans couche tampon ? Le procédé de germination précédemment exposé et développé pour la croissance de GaN sur graphène avec couche tampon (cf. figure 3.9) est dans un premier temps testé. Le graphène sans couche tampon ne résiste pas à cette recette ; il est intégralement gravé. Dans le chapitre précédent (section 2.4.3.2), il a été montré que ce graphène est de moins bonne cristallinité que celui avec couche tampon. Il est donc logique qu'il soit plus vulnérable lorsqu'il est soumis à des atmosphères agressives. Une autre stratégie de croissance est alors adoptée. Sur ce type de graphène, une germination en une seule étape permet la synthèse de germes cristallins. Le résultat de la nucléation à $T = 975^{\circ}\text{C}$, $P = 800$ mbar sous N_2 pendant 450 s est présenté sur la figure 3.25(a). En majorité les germes de GaN observent la morphologie tétraédrale largement discutée dans le paragraphe précédent. Nous pensons donc que ces cristaux de GaN sont crûs par épitaxie VdW sur le graphène. Certains germes apparaissent avec des morphologies différentes proches de la forme pyramidale à base hexagonale. Ces îlots sont attribués soit à la coalescence de plusieurs îlots tétraédraux, soit à la croissance sélective dans des ouvertures du graphène. Même si leur densité est plus élevée que celle de ceux crûs sur graphène avec couche tampon, ces germes restent minoritaires sur la surface.

L'orientation cristallographique des cristaux de GaN crûs sur graphène est unique. Une étude par DRX le prouve. Comme dans le cas du graphène avec couche tampon, un balayage en Φ selon une direction cristallographique asymétrique ($[10\bar{1}3]$) permet de sonder à l'échelle millimétrique

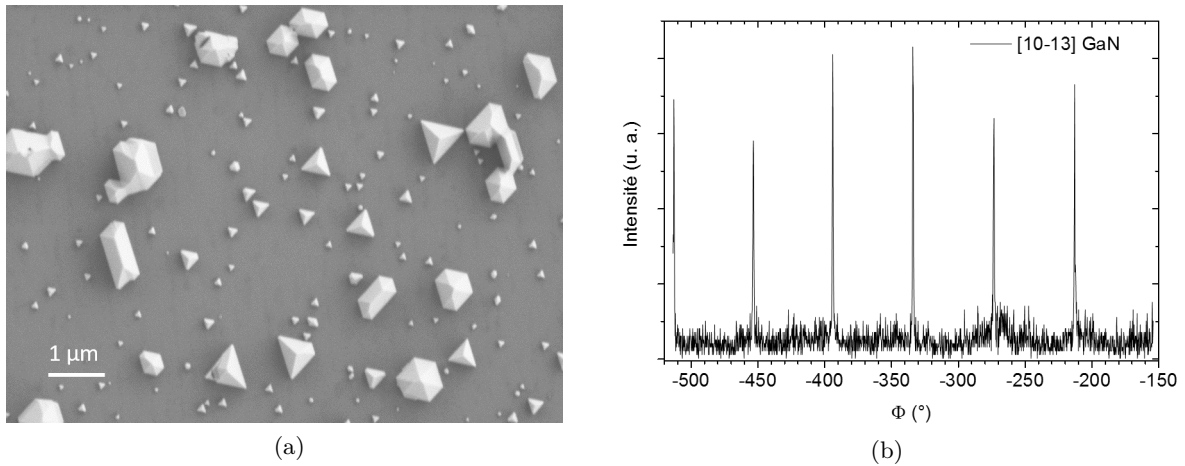


FIGURE 3.25 – (a) Image MEB présentant, en vue de dessus, la morphologie des cristaux de GaN crûs sur le graphène sans couche tampon. (b) Résultat du balayage en Φ selon la direction $[10\bar{1}3]$ du GaN par DRX.

l'orientation des germes. Le résultat de cette expérience est présenté sur la figure 3.25(b). Le spectre est composé de six pics espacés de 60° . Un alignement commun des germes est alors constaté. La croissance de GaN sur graphène sans couche tampon semble ainsi se faire dans un schéma d'épitaxie VdW.

Comme nous l'avons évoqué au début de ce paragraphe, le graphène sans couche tampon est moins résistant que son homologue avec couche tampon. Une étude Raman permet de qualifier la dégradation qu'il subit au cours du procédé de germination. La figure 3.26 montre trois spectres Raman, l'un est caractéristique du graphène initial tandis que les deux autres représentent le graphène après croissance. Dans ce dernier cas, la réponse Raman est différente suivant que le graphène se situe entre ou sous les germes de GaN. Deux spectres sont alors nécessaires pour caractériser ces deux nuances. En comparant ces trois spectres, on constate que le procédé utilisé pour la germination du GaN endommage le graphène. Après croissance, les pic D et D' caractéristiques des défauts apparaissent et deviennent même très intenses. Dans le même temps, un élargissement du pic 2D confirme la dégradation du graphène au cours de la synthèse du GaN. Ces modifications du spectre Raman sont encore plus prononcées lorsque l'on considère le graphène présent sous les germes de GaN. Une cartographie de l'aire intégrée du pic D est présentée sur la figure 3.27(a). Cette image se superpose parfaitement à l'image MEB correspondante (cf. figures 3.27). Les zones où l'aire du pic D est très intense correspondent parfaitement avec les positions des plus gros cristaux de GaN, qu'importe leur morphologie. La détermination du type de défauts créés est possible en utilisant la méthodologie exposée dans le chapitre précédent (paragraphe 2.2.3.2). L'étude est menée à partir des caractéristiques des spectres présentés sur la figure 3.26 (aires des pics D et G et LMH du pic G). Les points représentant le graphène initial (0), le graphène après croissance entre (1) et sous (2) les germes de GaN sont alors placés dans les abaques permettant l'étude des défauts (cf. figure 3.28). Le premier graphe expose l'effet de la taille des grains (L_a). Les trois points qui représentent le graphène de notre étude restent sur la même courbe. La taille de grains reste donc constante ($L_a \approx 50$ nm) et le procédé ne crée pas de défauts 1D dans le réseau du graphène. En revanche, le taux de défauts ponctuels

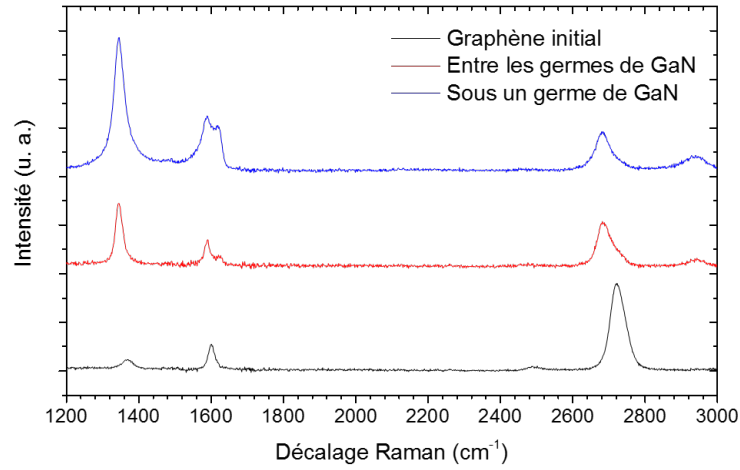


FIGURE 3.26 – Evolution du spectre Raman au cours du procédé utilisé pour la germination du GaN.

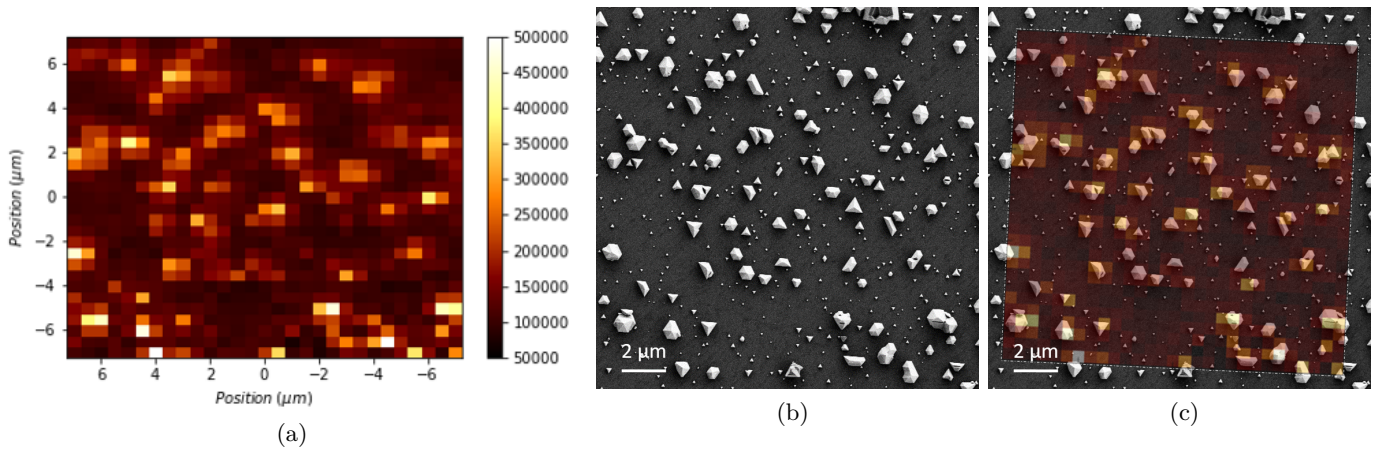


FIGURE 3.27 – (a) Cartographie de l'aire intégrée du pic D du spectre Raman du graphène après germination du GaN. (b) Image MEB de la zone observée en Raman. (c) Superposition de l'image MEB et de la cartographie Raman de l'aire intégrée du pic D.

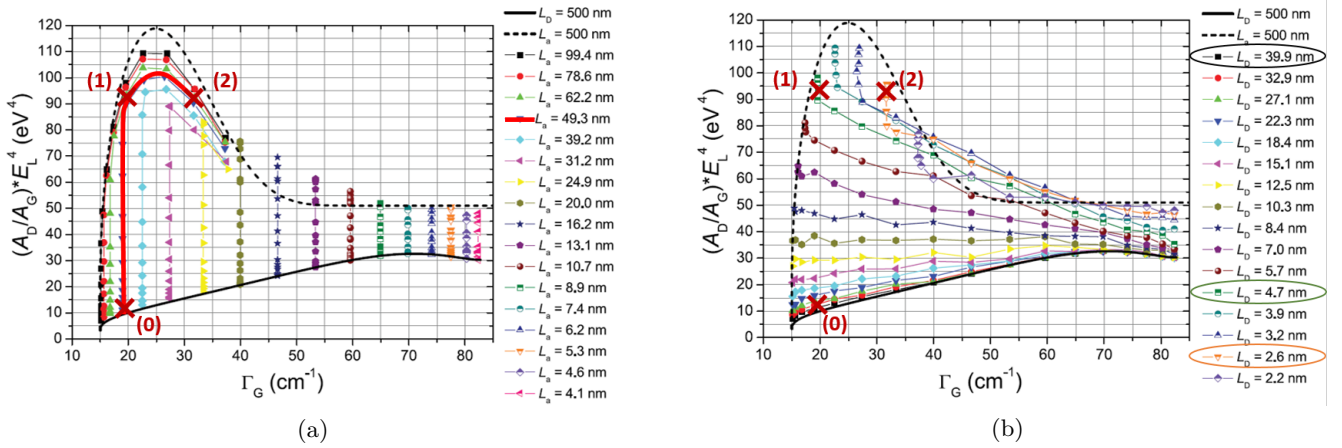


FIGURE 3.28 – Abaques permettant la discrimination du type de défauts (1D ou 0D) et l'estimation de leur densité [21]. Les défauts 1D sont caractérisés par la taille des domaines L_a (a) et les défauts 0D par L_D , la distance moyenne entre deux défauts ponctuels (b). Les points représentent le graphène initial (0) et après croissance respectivement entre (1) et sous (2) les germes de GaN.

(0D) évolue 3.28(b). Cette densité est caractérisée par la distance moyenne entre deux défauts ponctuels (L_D). Initialement elle est (très) supérieure à 40 nm et passe à environ 4 nm après nucléation du GaN. Sous les germes, L_D est même évaluée à 2.5 nm. Le procédé utilisé pour la germination du GaN crée donc un très grand nombre de défauts ponctuels dans le réseau du graphène. Une détermination plus précise de la nature de ces défauts ponctuels est très complexe et n'a pas été menée.

La croissance de GaN sur ce graphène est donc différente de celle développée dans le paragraphe précédent. Un procédé en une seule étape permet la nucléation de cristaux de GaN avec une orientation cristallographique commune. Ce type de graphène apparaît bien moins stable dans les conditions requises pour la croissance de GaN. La courte étape de germination (450 s) a en effet généré beaucoup de défauts dans le réseau du graphène. Cela explique pourquoi l'étude de la faisabilité de l'épitaxie VdW n'a pas été menée en détail sur ce type de substrat. Cependant, la forme tétraédrale adoptée en majorité par ces germes nous laissent à penser que l'épitaxie VdW de GaN sur ce graphène est possible. Le fort taux de défauts ponctuels n'apparaîtrait ainsi pas comme un élément rédhibitoire pour laisser au graphène son rôle de substrat pour l'épitaxie VdW.

3.4 La relation d'épitaxie

Dans ce chapitre, la faisabilité de l'épitaxie VdW a été démontrée. La croissance de cristaux de GaN observant une orientation unique, sans liaisons fortes à l'interface a en effet été justifiée. En revanche, la question de l'origine de cet alignement collectif n'a pas été abordée. Cette interrogation est pourtant au centre de ce travail. Comment l'orientation commune prise par les atomes déposés est-elle gouvernée? Quels sont les paramètres clés permettant l'épitaxie à distance, à travers l'espace de VdW? Une compréhension des mécanismes d'interaction entre le matériau 2D, son substrat et le matériau épitaxié permettra de définir les limites et les

opportunités offertes par l'épitaxie VdW de matériaux 3D sur matériaux 2D.

Dans la littérature, deux équipes exposent leurs arguments à ce sujet. Kumaresan et al. rapportent la croissance de fils de GaN par MBE sur du graphène reporté sur un substrat de SiO₂(amorphe) [22]. Le graphène utilisé est issu de la croissance par CVD sur cuivre et est donc polycristallin. L'équipe observe alors que l'orientation cristallographique des fils de GaN est dictée par celle du graphène. Dans ce premier cas, la relation d'épitaxie est régie par le matériau 2D lui-même. Kim et al. présentent une configuration différente [23]. Cette équipe décrit la croissance de GaAs sur du graphène reporté sur un substrat monocristallin de GaAs. Le graphène utilisé est également issu de la CVD sur cuivre et donc polycristallin. Ces travaux montrent que le GaAs croît en épitaxie par rapport au substrat de GaAs sous-jacent au graphène. L'orientation cristalline du graphène n'a alors aucune influence. Des calculs DFT accompagnent ces travaux expérimentaux et confirment la possibilité d'une épitaxie à distance, à travers le graphène (*remote epitaxy* en anglais). Dans ce cas, le substrat sous-jacent au graphène prédomine et donne l'orientation au matériau à épitaxier.

Ce procédé d'épitaxie à distance pourrait expliquer l'alignement entre les germes de GaN et le substrat de saphir sous-jacent au graphène qui a été constaté (cf. section 3.2.3). Une étude plus détaillée de l'interface graphène / GaN est cependant nécessaire pour s'assurer que l'épitaxie est bien de type VdW et non sélective.

L'interface faible entre le GaN et le graphène sur SiC a, quant à elle, été rigoureusement démontrée. Cependant, la configuration ne nous permet pas de connaître de qui du graphène ou du substrat gouverne l'orientation des germes de GaN. Le graphène présente en effet une relation d'épitaxie avec le SiC et la discrimination n'est donc pas permise. Plus précisément, lorsque le GaN est épitaxié sur SiC la relation d'épitaxie est connue (les deux mailles sont alignées [25, 26]) tandis que lorsque le GaN est épitaxié sur graphène, différentes relations d'orientation ont été rapportées [22, 27, 28]. Dans notre cas, une étude par DRX en incidence rasante (GI-XRD de l'anglais *Grazing Incidence X-Ray Diffraction*) a été menée pour déterminer la relation d'orientation qui a été observée expérimentalement entre ces trois matériaux (SiC, graphène et GaN). Dans cette configuration de mesure, les faisceaux X incident et diffracté sont tous deux caractérisés par un angle très faible par rapport à la surface de l'échantillon ($\approx 0.3^\circ$ cf. figure 3.29(a)). Dans cette géométrie, les familles de plans en condition de diffraction sont ainsi celles qui sont orthogonales à la surface. Cette technique permet la caractérisation de films minces dans le plan et notamment l'étude par diffraction X des matériaux 2D. La figure 3.29(b) présente une cartographie $2\theta_\chi - \phi$ d'un de nos échantillons. Ce mode d'acquisition signifie que pour chaque angle ϕ les familles de plans en condition de diffraction sont observées par un balayage en $2\theta_\chi$ (cf. figure 3.29(a)). L'image résultante permet l'observation des orientations relatives des différents axes cristallographiques de chacun des matériaux, à l'échelle de l'échantillon (5x5 mm²). Les plans (100) du graphène sont alignés avec les (110) du SiC. La désorientation de 30° du graphène par rapport au substrat de SiC, décrite dans le chapitre 2, est confirmée par cette mesure. L'apparition du pic associé au graphène dans cette figure est un témoin de sa haute qualité cristalline. Les directions cristallographiques dans le plan du GaN sont, quant à elles, alignées avec celles du SiC et, par conséquent, tournées de 30° par rapport à celles du graphène. La dispersion en ϕ des pics du GaN confirme la présence de germes désorientés dans le plan

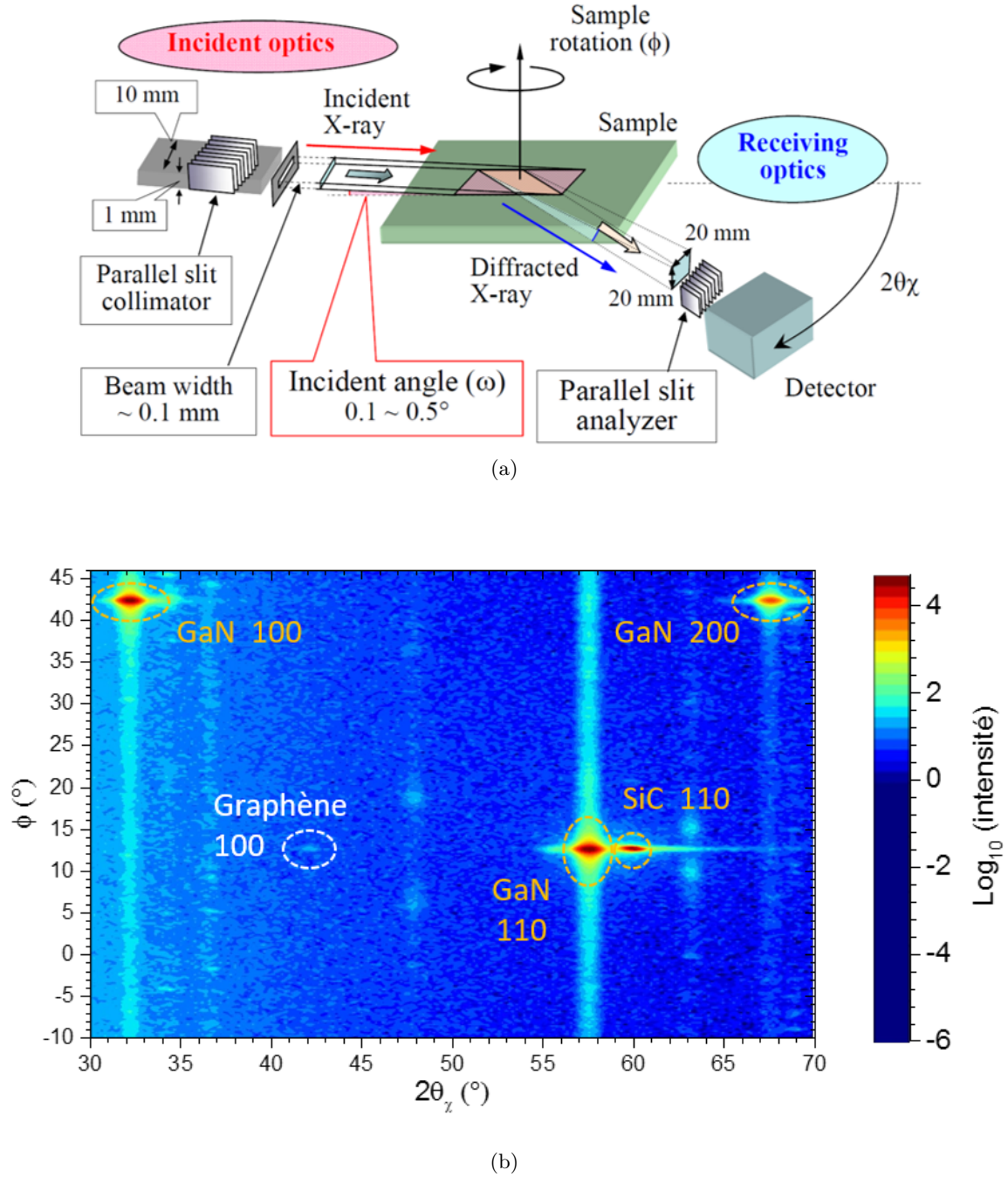


FIGURE 3.29 – (a) Schéma de la configuration de mesure utilisée pour les mesures de GI-XRD [24]. (b) Cartographie $2\theta_\chi - \phi$ obtenue par diffraction X en incidence rasante (configuration présentée en (a)) d'un échantillon de cristaux de GaN en épitaxie VdW sur SiC / graphène (semblable à celui présenté sur la figure 3.17).

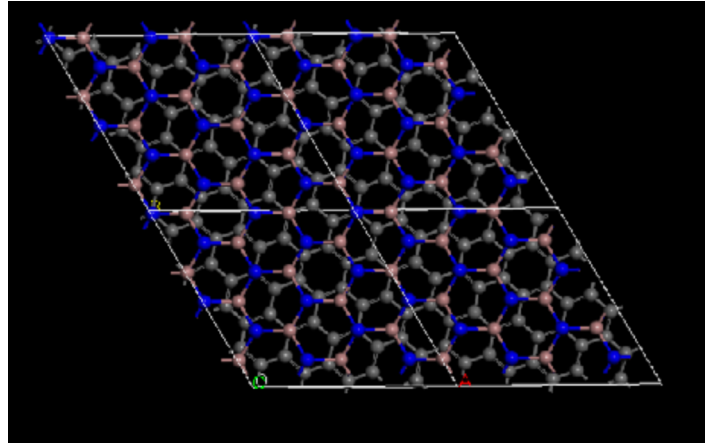


FIGURE 3.30 – Construction d'un réseau périodique constitué d'une couche de graphène surmonté d'une MC de GaN. Une désorientation d'environ 11° des deux mailles permet l'obtention d'une supercellule de taille raisonnable [29]. Couleurs des atomes : bleu N, rose Ga et gris C.

(comme nous l'avions déjà remarqué sur la figure 3.17). La LMH du pic associé aux plans (110) du GaN (mesurée sur la coupe à $2\theta_\chi \approx 58^\circ$) est estimée à 0.3° . Une optimisation de l'étape de préparation de surface pourra très certainement permettre une diminution de cette valeur. La présence de ce pic, d'ores et déjà très intense, confirme la possibilité d'une relation d'orientation, à travers une interface faible. D'autres pics de faible intensité apparaissent à $2\theta_\chi \approx 37, 48$ et 63° et pourraient respectivement être associés aux plans (101), (102) et (103) du GaN. Ils pourraient ainsi caractériser une autre famille de cristaux épitaxiés dans une toute autre orientation. Des observations complémentaires doivent être menées pour confirmer ce point.

Nous avons précédemment vu qu'en fonction du traitement de préparation de surface utilisé, l'orientation cristallographique des cristaux de GaN peut être maîtrisée. Avec le premier traitement, les germes sont désorientés dans le plan mais observent un alignement unique hors plan. Avec le second traitement les cristaux présentent, en revanche, une orientation unique. L'alignement cristallographique hors plan des cristaux de GaN, constaté dans les deux configurations, apparaît alors plus stable que celui dans le plan. Cette observation nous laisse penser que le substrat sous-jacent au graphène doit très probablement joué un rôle important dans la relation qui gouverne l'orientation des cristaux de GaN. Plus précisément, nous pensons que la polarité des matériaux GaN et SiC est particulièrement critique dans ce procédé. Les germes de GaN croissent selon la direction [0001] (polarité Ga) sur le graphène qui est sur la face Si ((0001)) du substrat de SiC. Cet alignement des directions de polarisation du GaN et du SiC est peut être crucial pour que le dépôt se fasse en épitaxie. Cela expliquerait alors pourquoi il apparaît moins énergétiquement défavorable d'avoir une désorientation des cristaux dans le plan plutôt que hors plan.

Pour évaluer la pertinence de cette hypothèse, des calculs ab-initio ont été menés en parallèle du travail expérimental, dans le cadre d'une collaboration avec Prof. A. Kolobov (AIST). L'objectif de ce travail étant de comprendre l'interaction qui peut exister entre le substrat sous-jacent au graphène et le GaN déposé, un grand nombre de structure a été étudié. Nous ne présenterons ici que l'essentiel des résultats qui ont été obtenus à ce jour et qui devraient très prochainement être publiés. Il a été précédemment démontré que la structure stable de quelques monocouches

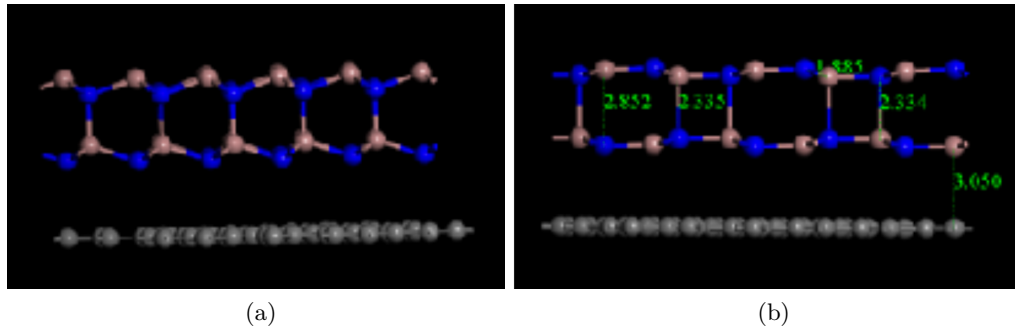


FIGURE 3.31 – Vues de côté de la structure étudiée (a) avant et (b) après relaxation. Avant relaxation le GaN est dans sa structure wurtzite tandis qu’après il adopte la structure haeckelite. Couleurs des atomes : bleu N, rose Ga, et gris C.

(MC) (inférieur à 5) de GaN, considérées autonomes, n’est plus la wurtzite mais s’apparente à une forme planaire de type graphitique ou à une structure de type haeckelite [30]. L’interaction entre le graphène, son substrat et 2 MC de GaN peut alors être estimée suffisante pour imposer une relation d’épitaxie si elle a la capacité à stabiliser les 2 MC de GaN dans la structure wurtzite.

Dans un premier temps la relaxation de deux MC de GaN sur un feuillet de graphène a été étudiée. Pour ce faire, un arrangement périodique entre le GaN et le graphène a d’abord dû être construit pour satisfaire la périodicité nécessaire au calcul (cf. figure 3.30). La figure 3.31 présente le résultat de cette première étude. Les 2 MC de GaN relaxent à la surface du graphène dans la structure haeckelite. L’interaction graphène / GaN n’est donc pas suffisante pour stabiliser le GaN dans sa forme wurtzite.

Le substrat sous-jacent au graphène est maintenant pris en compte dans le calcul. La structure étudiée est donc la suivante : GaN massif (6 MC) / graphène / 2 MC GaN. Le GaN a été choisi ici comme matériau substrat pour que la construction de la cellule périodique soit simplifiée. Après relaxation de cette architecture, les 2 MC de GaN conservent la structure wurtzite et n’évolue pas vers la structure haeckelite (cf. figure 3.32(a)). Plusieurs configurations faisant varier le paramètre de maille du GaN ont été testées pour vérifier que la stabilité de la phase wurtzite des 2 MC n’est pas uniquement liée à un effet de contrainte. Les phases wurtzite, haeckelite et graphitique selon lesquelles quelques MC de GaN peuvent se stabiliser n’ont en effet pas toutes le même paramètre de maille. Il s’avère cependant que, dans tous les cas de figures considérés, les 2 MC relaxent dans la structure wurtzite démontrant ainsi l’influence du substrat sous-jacent au graphène sur les 2 MC de GaN. L’étude de la relation d’épitaxie doit donc prendre en compte le substrat qui supporte le graphène. Ceci constitue une preuve théorique de la faisabilité de l’épitaxie à distance, à travers le feuillet de graphène.

Nous avons précédemment supposé que la polarité du matériau sous-jacent au graphène tient une place importante dans la relation d’épitaxie observée au cours de nos croissances. Pour tenter de confirmer ou d’infirmer cette hypothèse la relaxation de différentes structures a été étudiée. Un matériau virtuel est dans un premier temps choisi et modélisé comme substrat sous-jacent au graphène ; il s’agit du silicium dans une structure hexagonale similaire à celle du GaN. Son paramètre de maille est choisi égal à celui du GaN dans sa phase graphitique. Les 2 MC au dessus

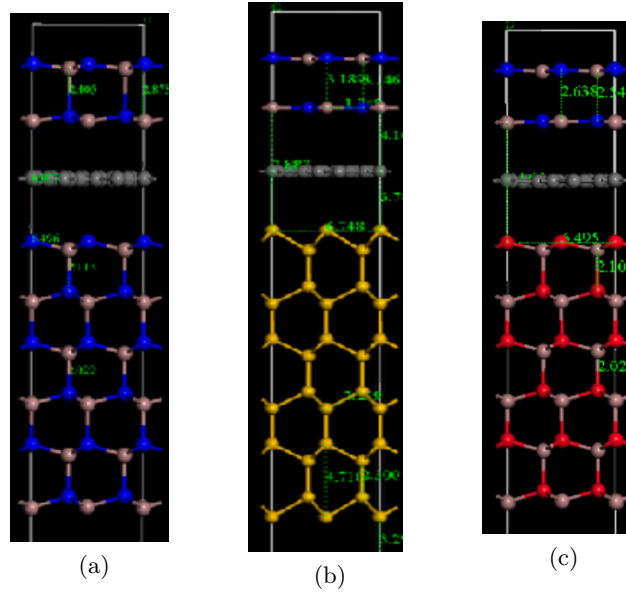


FIGURE 3.32 – Vues latérales de trois structures étudiées après relaxation : (a) 6 MC de GaN / graphène / 2 MC GaN (massif), (b) 6 MC Si hexagonal / graphène / 2 MC GaN et (c) 6 MC GaAs / graphène / 2 MC GaN . Dans l'état initial les 2 MC de GaN ont été placées dans la structure wurtzite. Après relaxation, seul l'empilement (a) stabilise cette structure. Couleurs des atomes : bleu N, rose Ga, jaune Si, rouge Ga, et gris C.

du graphène ne relaxent cette fois-ci plus dans la structure wurtzite. La polarité du substrat sous-jacent au graphène est donc un paramètre essentiel pour qu'une interaction avec les 2 MC existe. Dans la dernière configuration, le GaAs hexagonal est choisi comme substrat en adaptant également son paramètre de maille à celui du GaN graphitique, comme dans le cas précédent. Ce matériau a été choisi car il présente une polarisation spontanée plus faible que le GaN d'un ordre de grandeur ($P_{sp}^{GaAs} \approx 0.003 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ [31] alors que $P_{sp}^{GaN} \approx 0.03 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ [32]). La relaxation des 2 MC ne se fait pas non plus en wurtzite dans cette configuration. La polarité du matériau substrat doit alors atteindre une valeur minimale pour qu'une interaction à distance, à travers le graphène, puisse être constatée. Ces premiers calculs confirment donc les hypothèses que nous avons faites face à nos résultats expérimentaux.

Dans la configuration expérimentale étudiée dans ce chapitre, le SiC est utilisé comme substrat sous-jacent au graphène. Sa polarisation spontanée ($P_{sp}^{SiC} \approx 0.015 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ [33]) est supérieure à celle du GaAs mais reste inférieure à celle du GaN. Les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre prouvent cependant que la polarité du SiC est suffisante pour garantir l'interaction entre le GaN et le substrat sous-jacent au graphène. La distance entre les deux matériaux qui interagissent apparaît alors comme un paramètre important. On s'attend en effet à ce que plus la distance entre la couche à déposer et le substrat est élevée, plus l'interaction est faible. Pour tenter de définir les limites de l'épitaxie à distance, un dernier calcul a été fait. Deux blocs de 4 MC de GaN chacun ont été modélisés et l'espace les séparant a été modulé (depuis la longueur de la liaison Ga-N jusqu'à environ 20 Å (cf. figures 3.33(a) et 3.33(b))). L'énergie du système en fonction de la distance entre ces deux blocs a alors été calculée (cf. figure 3.33(c)). Cette énergie augmente très rapidement avec l'augmentation de la distance inter

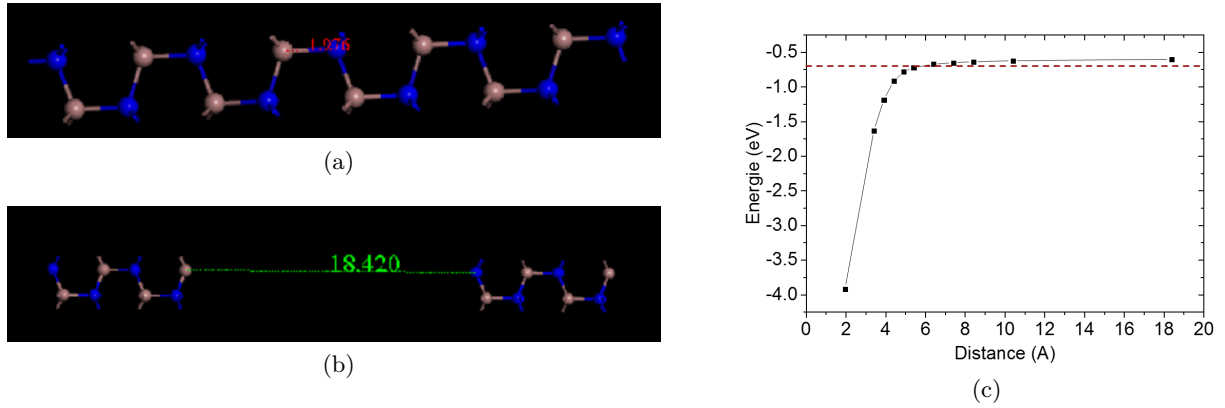


FIGURE 3.33 – (a) et (b) Vues latérales des deux blocs de 4 MC de GaN utilisés pour l’étude de l’interaction de deux couches de GaN en fonction de la distance d qui les sépare. (a) d est égal à la longueur de la liaison Ga-N. (b) d est égal à 18.420 Å. (c) Graphe représentant la variation d’énergie du système en fonction de la distance d qui sépare les deux blocs. Couleurs des atomes : bleu N et rose Ga.

blocs, en quelques Ångström, puis se stabilise. Sur le plateau, les deux couches de GaN n’interagissent plus puisque l’énergie du système reste invariante. Grâce à cette courbe on peut estimer grossièrement une distance limite à partir de laquelle deux couches de GaN n’auront plus aucune interaction. Pour définir cette valeur nous avons choisi la distance pour laquelle l’énergie est égale à celle du plateau moins l’énergie d’agitation thermique ($\frac{3}{2}kT$) des atomes qui arrivent sur la surface du substrat pendant le dépôt (cf. segment rouge sur la figure 3.33(c)). Ce calcul théorique estime cette distance limite d’interaction à 5.5 Å. L’épitaxie à distance semble donc théoriquement possible au travers d’une couche de graphène (≈ 3.3 Å). En revanche, dans le cas du graphène sur SiC avec couche tampon, la distance SiC / GaN, estimée à 9 Å, dépasse ce seuil. Pourtant, nous avons démontré expérimentalement la possibilité de l’épitaxie à distance dans cette configuration. La relation d’orientation qui lie à la fois la couche tampon et le graphène au substrat de SiC permet peut être une augmentation de cette distance seuil, dans ce cas précis. Cette distance limite d’interaction, calculée théoriquement, résulte d’une configuration simplifiée et n’est donc à prendre en compte qu’à titre indicatif. Les configurations expérimentales sont en effet beaucoup plus complexes et requièrent chacune une étude théorique complète.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre la question de la faisabilité de l’épitaxie VdW de GaN sur graphène a été étudiée. Les différents types de graphène qui avaient été identifiés dans le chapitre précédent comme des candidats potentiels pour supporter l’épitaxie VdW ont été testés. Leur résistance face aux atmosphères requises pour la croissance de cristaux de GaN par EPVOM diffère. Le graphène issu de la CVD sur SiC, avec couche tampon à l’interface, s’impose comme le candidat le plus favorable. En comparaison avec les autres types de graphène, il est en effet beaucoup plus stable dans les atmosphères de croissance du GaN.

La stratégie de croissance développée de longue date pour la synthèse de films minces de GaN sur saphir n’est pas réutilisable pour la synthèse de GaN sur graphène. Un nouveau schéma

de croissance a alors été développé. Pour étudier la faisabilité de l'épitaxie VdW, l'étude de germes suffit. Tous nos efforts ont donc été focalisés sur la germination du GaN sur le graphène. Dans tout procédé de synthèse de matériaux cristallins, cette étape tient une place particulière puisqu'elle en est bien souvent la clé de voute. Le procédé en trois étapes que nous avons développé permet la synthèse de cristaux de GaN à la surface du graphène (issu de la CVD sur SiC, avec couche tampon). Les germes, constitués de GaN wurtzite de polarité Ga, sont d'une très bonne cristallinité et entièrement relaxés. En fonction du procédé utilisé, leur orientation cristallographique peut même être commune ; un phénomène d'épitaxie est alors constaté. Dans le même temps, l'interface graphène / GaN est uniquement régie par des forces faibles. Un espace de VdW est, en effet, observé tout au long de l'interface graphène / GaN. Les cristaux de GaN croissent donc sans liaison forte avec le substrat et présentent une orientation cristallographique commune. L'épitaxie VdW de GaN sur graphène est alors rigoureusement démontrée.

La croissance d'un film mince de GaN par épitaxie VdW n'a cependant pas été démontrée. La densité de germes crûs sur graphène est faible, en cause la faible énergie de surface du matériau 2D. La distance moyenne élevée (plusieurs μm) qui sépare les plus proches cristaux de GaN complexifie la coalescence. Différentes stratégies existent dans la littérature pour favoriser la croissance latérale et ainsi former une couche complète de GaN à partir de germes éloignés (dopage Mg [34], croissance pulsée [35, 36], etc). De nombreuses pistes restent à explorer pour faire croître latéralement les germes et ainsi obtenir une couche de GaN rigoureusement en épitaxie VdW sur le graphène. Dans ce travail, nous avons privilégié l'étude détaillée de l'interface au détriment du développement d'un procédé de coalescence. Il nous est en effet apparu prioritaire de confirmer la faisabilité de l'épitaxie VdW avant de s'atteler au développement complet du procédé.

L'orientation commune prise par les cristaux de GaN est régie par une relation d'épitaxie avec le substrat de croissance. La compréhension de ces mécanismes d'interaction sans liaison forte aux interfaces entre les matériaux (substrat, graphène et GaN déposé) est capitale pour précisément définir les limites et les opportunités offertes par l'épitaxie VdW. Dans ces travaux, nous avons mis en avant l'importance de l'interaction entre le substrat sous-jacent au graphène et le matériau déposé dans la relation d'épitaxie. Plus exactement, le fait que ces deux matériaux soient polaires semble essentiel pour qu'une interaction suffisante s'opère à travers le feuillet de graphène et pour que l'orientation des atomes déposés soit contrôlée. Les calculs théoriques confirment cette observation et illustrent la faible interaction qui s'opère entre le substrat et le matériau épitaxié.

Les germes de GaN crûs par épitaxie VdW sur graphène présentent une morphologie très particulière. Ils apparaissent sous forme de tétraèdre alors qu'habituellement le GaN wurtzite apparaît plutôt soit sous forme de pyramide à base hexagonale, soit sous forme de prisme hexagonal. D'après nos observations, la morphologie tétraédrale pourrait donc directement témoigner de l'interface faible à l'interface d'épitaxie. La forme des cristaux serait alors étroitement liée au mécanisme de germination (épitaxie VdW ou épitaxie conventionnelle).

Dans ce chapitre nous avons vu, qu'en minorité, des germes de GaN croissent par épitaxie conventionnelle dans des ouvertures du graphène. La capacité de ce matériau 2D à jouer le rôle de masque pour l'épitaxie sélective est garantie par sa très faible énergie de surface. Des atmosphères

très proches de celles nécessaires à la croissance de GaN peuvent générer des ouvertures dans le graphène et ainsi créer des centres de nucléation pour l'épitaxie sélective de GaN. Dans ce chapitre, tout a été mis en œuvre pour limiter ce phénomène et étudier la faisabilité de l'épitaxie VdW. A l'inverse, le prochain chapitre s'attèle à l'étude de l'utilisation du graphène comme masque pour la croissance sélective de GaN.

Références du chapitre 3

- [1] S. Nakamura, “GaN Growth Using GaN Buffer Layer,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 30, p. L1705, Oct. 1991.
- [2] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, “Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer,” *Applied Physics Letters*, vol. 48, pp. 353–355, Feb. 1986.
- [3] J. Kim, C. Bayram, H. Park, C.-W. Cheng, C. Dimitrakopoulos, J. A. Ott, K. B. Reuter, S. W. Bedell, and D. K. Sadana, “Principle of direct van der Waals epitaxy of single-crystalline films on epitaxial graphene,” *Nature Communications*, vol. 5, p. 4836, Sept. 2014.
- [4] E. R. Dobrovinskaya, L. A. Lytvynov, and V. Pishchik, “Properties of Sapphire,” in *Sapphire, Micro- and Opto-Electronic Materials, Structures, and Systems*, pp. 55–176, Springer US, 2009.
- [5] S. Wang, Y. Zhang, N. Abidi, and L. Cabrales, “Wettability and Surface Free Energy of Graphene Films,” *Langmuir*, vol. 25, pp. 11078–11081, Sept. 2009.
- [6] U. Haboeck, H. Siegle, A. Hoffmann, and C. Thomsen, “Lattice dynamics in GaN and AlN probed with first- and second-order Raman spectroscopy,” *physica status solidi (c)*, vol. 0, pp. 1710–1731, Sept. 2003.
- [7] Z. Han, A. Kimouche, D. Kalita, A. Allain, H. Arjmandi-Tash, A. Reserbat-Plantey, L. Marty, S. Pairis, V. Reita, N. Bendiab, J. Coraux, and V. Bouchiat, “Homogeneous Optical and Electronic Properties of Graphene Due to the Suppression of Multilayer Patches During CVD on Copper Foils,” *Advanced Functional Materials*, vol. 24, pp. 964–970, Feb. 2014.
- [8] K. Nakada and A. Ishii, “Migration of adatom adsorption on graphene using DFT calculation,” *Solid State Communications*, vol. 151, pp. 13–16, Jan. 2011.
- [9] D.-H. Mun, H. Bae, S. Bae, H. Lee, J.-S. Ha, and S. Lee, “Stress relaxation of GaN microstructures on a graphene-buffered Al₂O₃ substrate,” *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*, vol. 8, no. 4, pp. 341–344, 2014.
- [10] D. G. Zhao, S. J. Xu, M. H. Xie, S. Y. Tong, and H. Yang, “Stress and its effect on optical properties of GaN epilayers grown on Si(111), 6h-SiC(0001), and c-plane sapphire,” *Applied Physics Letters*, vol. 83, pp. 677–679, July 2003.
- [11] H. Geng, A. A. Yamaguchi, H. Sunakawa, N. Sumi, K. Yamamoto, and A. Usui, “Residual Strain Evaluation by Cross-Sectional Micro-Reflectance Spectroscopy of Freestanding GaN Grown by Hydride Vapor Phase Epitaxy,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 50, p. 01AC01, Jan. 2011.
- [12] B. Gil, O. Briot, and R.-L. Aulombard, “Valence-band physics and the optical properties of GaN epilayers grown onto sapphire with wurtzite symmetry,” *Physical Review B*, vol. 52, pp. R17028–R17031, Dec. 1995.

- [13] D. Gogova, E. Talik, I. G. Ivanov, and B. Monemar, “Large-area free-standing GaN substrate grown by hydride vapor phase epitaxy on epitaxial lateral overgrown GaN template,” *Physica B : Condensed Matter*, vol. 371, pp. 133–139, Jan. 2006.
- [14] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. A. Zakharov, and U. Starke, “Quasi-free Standing Epitaxial Graphene on SiC by Hydrogen Intercalation,” *Physical Review Letters*, vol. 103, Dec. 2009. arXiv : 0911.1953.
- [15] C. Yu, X. Chen, F. Zhang, L. Sun, T. Li, X. Xu, and X. Zhao, “Uniform coverage of quasi-free standing monolayer graphene on SiC by hydrogen intercalation,” *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, vol. 28, pp. 3884–3890, Feb. 2017.
- [16] X. J. Chen, G. Perillat-Merceroz, D. Sam-Giao, C. Durand, and J. Eymery, “Homoepitaxial growth of catalyst-free GaN wires on N-polar substrates,” *Applied Physics Letters*, vol. 97, p. 151909, Oct. 2010.
- [17] V. N. Bessolov, E. V. Konenkova, S. A. Kukushkin, A. V. Osipov, and S. N. Rodin, “Semipolar Gallium Nitride on Silicon : Technology and Properties,” *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 38, pp. 75–93, Sept. 2014.
- [18] R. Puybaret, G. Patriarche, M. B. Jordan, S. Sundaram, Y. E. Gmili, J.-P. Salvestrini, P. L. Voss, W. A. de Heer, C. Berger, and A. Ougazzaden, “Nano selective area growth of GaN by MOVPE on 4h-SiC using epitaxial graphene as a mask : towards integrated III-nitride / graphene / SiC electronics and optoelectronics,” *arXiv :1510.04513 [cond-mat]*, Oct. 2015. arXiv : 1510.04513.
- [19] K. Hiramatsu, K. Nishiyama, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, and T. Maeda, “Recent Progress in Selective Area Growth and Epitaxial Lateral Overgrowth of III-Nitrides : Effects of Reactor Pressure in MOVPE Growth,” *physica status solidi (a)*, vol. 176, no. 1, pp. 535–543.
- [20] Z. Fang and J. Kang, “Self-Organization of 3d Triangular GaN Nanoislands and the Shape Variation to Hexagonal,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, pp. 7889–7892, June 2007.
- [21] L. G. Cançado, M. G. d. Silva, E. H. M. Ferreira, F. Hof, Katerina Kampioti, K. Huang, A. Pénicaud, C. A. Achete, R. B. Capaz, and A. Jorio, “Disentangling contributions of point and line defects in the Raman spectra of graphene-related materials,” *2D Materials*, vol. 4, no. 2, p. 025039, 2017.
- [22] V. Kumaresan, L. Largeau, A. Madouri, F. Glas, H. Zhang, F. Oehler, A. Cavanna, A. Babichev, L. Travers, N. Gogneau, M. Tchernycheva, and J.-C. Harmand, “Epitaxy of GaN Nanowires on Graphene,” *Nano Letters*, vol. 16, pp. 4895–4902, Aug. 2016.
- [23] Y. Kim, S. S. Cruz, K. Lee, B. O. Alawode, C. Choi, Y. Song, J. M. Johnson, C. Heidelberg, W. Kong, S. Choi, K. Qiao, I. Almansouri, E. A. Fitzgerald, J. Kong, A. M. Kolpak, J. Hwang, and J. Kim, “Remote epitaxy through graphene enables two-dimensional material-based layer transfer,” *Nature*, vol. 544, pp. 340–343, Apr. 2017.
- [24] K. Inaba, S. Kobayashi, K. Uehara, A. Okada, S. L. Reddy, and T. Endo, “High Resolution X-Ray Diffraction Analyses of (La,Sr)MnO₃/ZnO/Sapphire(0001) Double Heteroepitaxial Films,” vol. 2013, Apr. 2013.

- [25] L. Liu and J. H. Edgar, “Substrates for gallium nitride epitaxy,” *Materials Science and Engineering : R : Reports*, vol. 37, pp. 61–127, Apr. 2002.
- [26] K. Barghout and J. Chaudhuri, “Calculation of residual thermal stress in GaN epitaxial layers grown on technologically important substrates,” *Journal of Materials Science*, vol. 39, pp. 5817–5823, Sept. 2004.
- [27] M. Heilmann, A. M. Munshi, G. Sarau, M. Göbelt, C. Tessarek, V. T. Fauske, A. T. J. van Helvoort, J. Yang, M. Latzel, B. Hoffmann, G. Conibeer, H. Weman, and S. Christiansen, “Vertically Oriented Growth of GaN Nanorods on Si Using Graphene as an Atomically Thin Buffer Layer,” *Nano Letters*, Apr. 2016.
- [28] A. M. Munshi, D. L. Dheeraj, V. T. Fauske, D.-C. Kim, A. T. J. van Helvoort, B.-O. Fimland, and H. Weman, “Vertically Aligned GaAs Nanowires on Graphite and Few-Layer Graphene : Generic Model and Epitaxial Growth,” *Nano Letters*, vol. 12, pp. 4570–4576, Sept. 2012.
- [29] A. M. Munshi and H. Weman, “Advances in semiconductor nanowire growth on graphene,” *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, vol. 7, no. 10, pp. 713–726, 2013.
- [30] A. V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga, B. Hyot, and B. André, “Instability and Spontaneous Reconstruction of Few-Monolayer Thick GaN Graphitic Structures,” *Nano Letters*, vol. 16, pp. 4849–4856, Aug. 2016.
- [31] B. Bauer, J. Hubmann, M. Lohr, E. Reiger, D. Bougeard, and J. Zweck, “Direct detection of spontaneous polarization in wurtzite GaAs nanowires,” *Applied Physics Letters*, vol. 104, p. 211902, May 2014.
- [32] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, “Band parameters for nitrogen-containing semiconductors,” *Journal of Applied Physics*, vol. 94, pp. 3675–3696, Aug. 2003.
- [33] S. Y. Davydov, “Estimates of the spontaneous polarization and permittivities of AlN, GaN, InN, and SiC crystals,” *Physics of the Solid State*, vol. 51, pp. 1231–1235, June 2009.
- [34] B. Beaumont, S. Haffouz, and P. Gibart, “Magnesium induced changes in the selective growth of GaN by metalorganic vapor phase epitaxy,” *Applied Physics Letters*, vol. 72, pp. 921–923, Feb. 1998.
- [35] X. Zhang, P. D. Dapkus, and D. H. Rich, “Lateral epitaxy overgrowth of GaN with NH₃ flow rate modulation,” *Applied Physics Letters*, vol. 77, pp. 1496–1498, Aug. 2000.
- [36] R. S. Qhalid Fareed, J. W. Yang, J. Zhang, V. Adivarahan, V. Chaturvedi, and M. Asif Khan, “Vertically faceted lateral overgrowth of GaN on SiC with conducting buffer layers using pulsed metalorganic chemical vapor deposition,” *Applied Physics Letters*, vol. 77, pp. 2343–2345, Oct. 2000.

4

Hétéroépitaxie sélective de GaN sur SiC en utilisant le graphène comme masque

L'hétéroépitaxie sélective est une technique de croissance épitaxiale utilisée pour réduire la densité de défauts dans le matériau déposé. Comme nous l'avons vu précédemment (cf. paragraphe 1.3.5.2), les ouvertures créées dans un masque recouvrant la surface du substrat permettent la localisation des centres de germination. La croissance latérale des germes ainsi formés rend possible la synthèse d'une couche épitaxiée moins défectueuse. Au cours de la croissance latérale, les dislocations dues à la différence de paramètres de maille sont courbées [1]. Les dislocations sont alors confinées à l'interface d'épitaxie. Dans le cas des nitrures, la densité de dislocations dans le matériau issu de l'hétéroépitaxie est très élevée ($\approx 10^8 - 10^9 \text{ cm}^{-2}$ dans le cas du GaN sur saphir). La croissance sélective est donc une alternative intéressante.

L'épitaxie sélective requiert l'utilisation d'un masque. Pour la croissance des nitrures, le SiO_2 et le SiN sont les deux matériaux communément utilisés puisqu'ils présentent une très bonne sélectivité. Le dépôt ainsi que les étapes de lithographie nécessaires à la formation du masque sont faits de manière indépendante à la croissance [2]. Une technique alternative consiste à déposer directement une couche de SiN recouvrant partiellement le substrat dans le réacteur de croissance, juste avant la nucléation du GaN. Ces petites nappes de SiN jouent alors le rôle de masque et le GaN germe entre elles [3, 4].

Nous avons vu dans le chapitre précédent que certains îlots de GaN germaient dans des ouvertures du graphène. Il fait nul doute qu'en tant que matériau 2D le graphène peut être judicieusement utilisé comme masque pour l'épitaxie sélective. Mais quels sont les avantages liés à son utilisation ? Ce matériau dispose de propriétés remarquables tant en terme de conductivité électrique que de conductivité thermique qui peuvent largement le différencier des diélectriques utilisés (SiO_2 et le SiN). Le graphène peut, par exemple, être exploité comme contact arrière avec une très bonne diffusion du courant. Nous verrons également dans ce chapitre que les ouvertures dans le graphène peuvent être faites in-situ, dans le réacteur de croissance. Cela permet de supprimer avantageusement toutes les étapes technologiques préalables de préparation du substrat. Dans ce chapitre, nous allons nous atteler à l'étude de ce procédé : **l'hétéroépitaxie sélective de GaN avec préparation in-situ (dans le réacteur d'EVPOM) des ouvertures dans le graphène**. La germination du GaN par épitaxie VdW sur le graphène génère une faible densité de cristaux. La coalescence et l'obtention d'un film mince de GaN nécessite donc la mise en place d'une stratégie de croissance latérale de ces cristaux initiaux. L'hétéroépitaxie

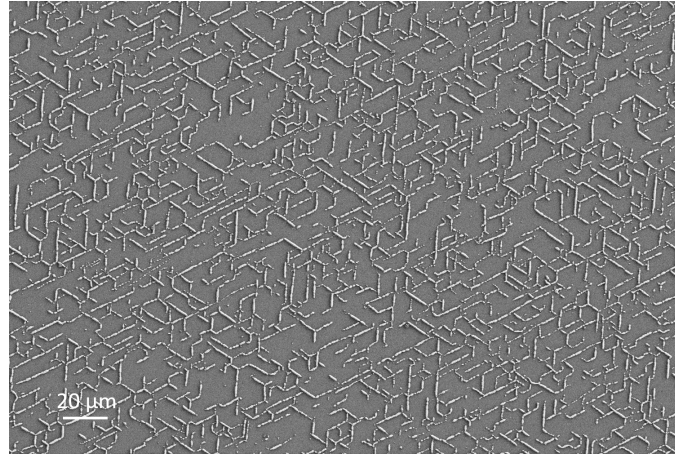


FIGURE 4.1 – Image MEB, en vue de dessus, de la germination sélective du GaN là où les joints de grains du graphène ont été gravés.

sélective peut alors être une alternative attrayante pour augmenter la densité de germes et ainsi faciliter la synthèse d'un film mince de GaN.

4.1 Sélectivité du graphène

Le graphène est un matériau 2D qui, par définition, ne comporte aucune liaison pendante en surface. Il en résulte une énergie de surface très faible ($\approx 50 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ [5]), la diffusion des espèces actives sur sa surface est alors très grande. Nous avons d'ailleurs évoqué précédemment la très faible valeur d'énergie de migration théorique des adatoms de Ga sur la surface du graphène ($\approx 30 \text{ meV}$). Le graphène et les matériaux 2D de manière générale apparaissent donc comme des plateformes judicieuses pour jouer le rôle de masque pour la croissance sélective.

Dans le cas de la croissance du GaN, nous avons pu constater cette spécificité au cours de l'étude de la germination sur le graphène crû sur SiC. Sur un échantillon particulier, les germes de GaN présentent la morphologie de surface exposée sur la figure 4.1. La nucléation du GaN a eu lieu selon des lignes qui ont une orientation commune modulo 60° et où le graphène est absent. De par leur densité et leur orientation, on peut raisonnablement penser que ces lignes correspondent en fait aux joints de grains du feuillet de graphène initial. L'échantillon dont il est question présentait sans doute une fragilité importante aux joints de grains qui ont alors été gravés au cours du procédé de croissance du GaN. Ces ouvertures ont ensuite joué le rôle de centre de germination pour l'épitaxie sélective. Entre ces lignes, aucun germe de GaN n'est visible, témoignant de la sélectivité remarquable du graphène.

Dans la littérature, la sélectivité du graphène a été comparée à celle des masques traditionnellement utilisés pour la croissance de GaAs (SiO_2 et Ti) [6]. Le graphène apparaît comme le masque le plus efficace et présente une sélectivité totale dès 600°C dans les atmosphères standards de croissance de ce matériau III-V. Le graphène peut ainsi être utilisé comme un masque efficace pour la croissance sélective. Il présente également l'avantage de pouvoir être très simplement reporté sur une gamme très large de matériaux.

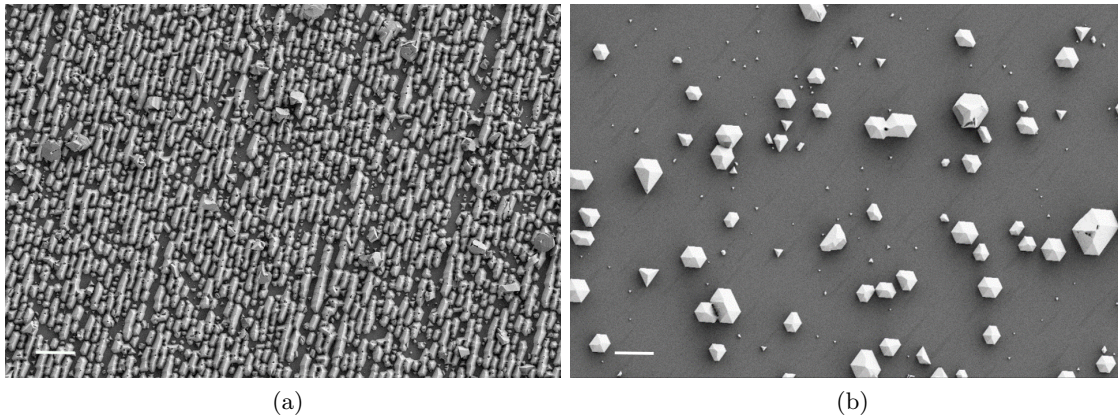


FIGURE 4.2 – Images MEB de cristaux de GaN crûs par épitaxie sélective sur SiC. Les ouvertures sont créées dans deux échantillons (1 et 2) de graphène (provenant de plaques différentes) en les exposant à une même atmosphère agressive pendant 300 s, dans le réacteur, avant la nucléation. (a) Germination du GaN sur le graphène 1 et (b) sur le graphène 2. Barres d'échelle : 4 μm .

4.2 Préparation in-situ des ouvertures dans le graphène

4.2.1 Conditions de préparation des ouvertures dans le graphène

Pour que l'épitaxie sélective débute, des ouvertures doivent être créées dans le réseau du graphène. La première solution est d'utiliser une lithographie e-beam suivie d'un plasma oxygène pour structurer le graphène [7]. Cette technique est à la fois couteuse et contaminante pour la surface du graphène. La seconde, que nous allons analyser dans ce chapitre, consiste à créer des perforations auto-organisées dans le graphène, en le soumettant à des conditions agressives juste avant d'entamer le dépôt de GaN. Pour mener cette étude, **nous avons choisi de travailler avec le graphène sur SiC avec couche tampon**. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, ce graphène apparaît comme le plus résistant dans les atmosphères accessibles dans le réacteur de croissance du GaN. Il peut paraître contradictoire de choisir le graphène le plus robuste pour tenter de le dégrader. Bien au contraire, nous cherchons dans cette section à créer des perforations tout en conservant les propriétés du graphène entre ces dernières. Nous avons jugé la dégradation des autres types de graphène trop rapide et difficilement contrôlable pour qu'ils soient utilisés dans cette étude.

Reprenons le procédé de croissance développé pour l'épitaxie VdW de GaN sur graphène (cf. figure 3.9). L'étape dite de "préparation de surface" tient une place particulière. Elle est en effet extrêmement critique pour la synthèse de germes de GaN cristallins par épitaxie VdW. Nous avons vu que si l'agressivité de cette étape est diminuée (arrêt de l'injection d'ammoniac), la croissance ne se fait plus dans un schéma d'épitaxie mais reste de type VdW (désorientation dans le plan des cristaux, cf. paragraphe 3.3.1.2). Si au contraire l'agressivité de l'atmosphère de ce palier est accrue, un nombre suffisant de perforations est alors créé dans le réseau du graphène, le transformant ainsi en masque pour la croissance du GaN. Cette amplification de l'agressivité du recuit pré-croissance peut être faite de diverses manières ; l'augmentation du flux d'ammoniac, du temps d'exposition ou encore de la température en sont des exemples.

Il est crucial de comprendre que le comportement du graphène diffère en fonction de sa qualité structurale. Les deux échantillons de la figure 4.2 (dénotés graphène 1 et 2) l'illustre très bien. Ils ont subi le même procédé (préparation des ouvertures dans le graphène et germination) mais présentent des morphologies bien différentes. L'agressivité de l'étape pré-germination est donc à ajuster en fonction de l'échantillon de graphène considéré. Il est ainsi difficile de déterminer un procédé de référence unique, applicable à n'importe quel type de graphène. Dans ce chapitre, l'étape de préparation des ouvertures transformant le graphène en masque pour la croissance sélective du GaN sur SiC consiste en un palier aux alentours de 1090°C sous H_2 avec injection d'ammoniac. Les conditions seront précisées dans chacune des études présentées dans la suite de ce chapitre.

4.2.2 Impact du temps de préparation de surface

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que dans certaines atmosphères le graphène peut être dégradé, plus précisément, des ouvertures peuvent être créées dans son réseau. La compréhension du mécanisme de dégradation et d'un intérêt majeur pour envisager sa maîtrise et ainsi transformer le graphène en masque de manière in-situ, dans le réacteur de croissance. Les très nombreux paramètres qui entrent en compte dans cette étude la rendent complexe. L'agressivité de l'atmosphère utilisée pour la création des ouvertures est tout d'abord régie par un grand nombre de variables (température, pression, composition du gaz porteur, flux d'ammoniac, etc). La divergence de comportement en fonction de la plaque de graphène considérée est une seconde barrière de taille. Une étude exhaustive du comportement du graphène en fonction de l'agressivité de l'atmosphère n'aurait alors de sens qu'en ne considérant la même plaque de graphène, ce qui est impossible.

Seule une étude sur le temps d'exposition du graphène à une atmosphère agressive constante a été menée. Pour cette expérimentation des échantillons issus d'une même plaque de graphène ont été exposés au procédé en trois étapes développé précédemment. Après le recuit initial les échantillons subissent, pendant une durée variable, l'étape de préparation des ouvertures dans le graphène ($T = 1090^\circ\text{C}$, $P = 600$ mbar, 7300 sccm d' NH_3 , sous gaz porteur H_2). La germination du GaN est ensuite initiée ($T = 970^\circ\text{C}$, $t = 600$ s, $P = 300$ mbar, 2700 sccm d' NH_3 , $V/III = 1350$, sous gaz porteur : 10% H_2 / 90 % N_2). Elle permet une visualisation aisée du nombre d'ouvertures dans le graphène puisque c'est là que le GaN va préférentiellement germer. La figure 4.3 synthétise les résultats de cette étude. Lorsque le graphène est exposé à l'atmosphère agressive pendant 300 s seulement (cf. figure 4.3(a)), la densité de germination est faible. On remarque la présence de cristaux qui adoptent la morphologie tétraédrale largement discutée dans le chapitre précédent. Ces germes ne sont pas associés à la croissance sélective dans des ouvertures du graphène mais plutôt à l'épitaxie VdW. Leur présence témoigne de la très faible densité de trous dans le graphène. Lorsque le temps d'exposition augmente, la présence de ce type de germes (pyramides à base triangulaire) s'estompe pour laisser exclusivement la place aux germes crûs dans des ouvertures du graphène. La nucléation est alors purement sélective et les cristaux adoptent une morphologie pyramidale à base hexagonale.

Pour une qualité de graphène fixé, le nombre et la taille des perforations n'est pas linéaire avec le temps d'exposition. On aurait en effet pu penser que le nombre de perforations serait

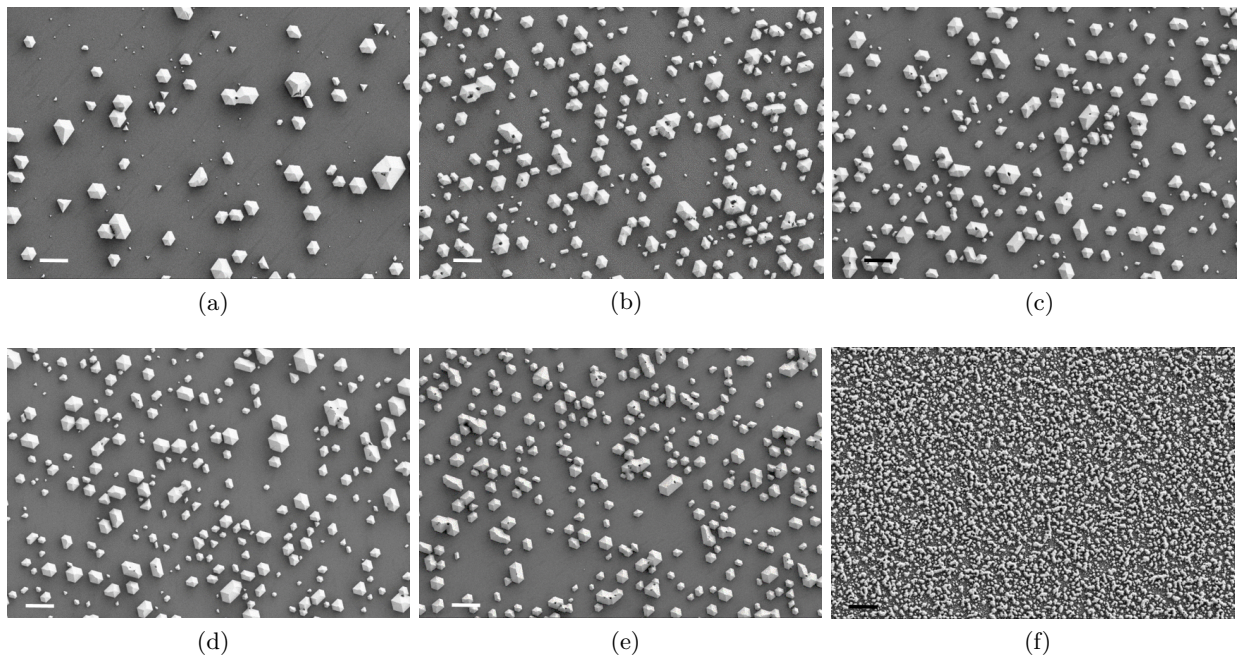


FIGURE 4.3 – Images MEB de cristaux de GaN crûs par épitaxie sélective sur SiC. Les ouvertures sont créées en exposant le graphène à une atmosphère agressive dans le réacteur de croissance pendant (a) 300 s, (b) 1500 s, (c) 3000 s, (d) 7200 s et (e) 10800 s. La dernière image (f) illustre le résultat de la germination directe sur un substrat de SiC. Barres d'échelle : 4 μm .

graduellement incrémenté avec le temps d'exposition du graphène à l'atmosphère agressive, jusqu'à sa désintégration totale. Au lieu de ça, le nombre d'ouvertures sature et leur taille ne semble que peu évoluer. En effet, entre 25 min (figure 4.3(b)) et 3 h (figure 4.3(e)) d'exposition, la densité de germes de GaN n'évolue quasiment pas. On pourrait par ailleurs penser qu'une ouverture est un point faible où le graphène va préférentiellement et très rapidement être gravé. En réalité, aucune absence de graphène n'est constatée entre les germes de GaN que ce soit après 25 min ou 3 h d'exposition. L'augmentation de la taille des ouvertures est donc relativement lente. Une quantification précise de la vitesse d'expansion de ces défauts est complexe puisque les perforations submicroniques dans le réseau du graphène sont difficiles à caractériser (STM, TEM, etc).

Pour comparaison, la figure 4.3(f) présente le résultat de la germination directe sur un substrat de SiC. La densité de germes y est beaucoup plus élevée. La coalescence et l'obtention d'un film mince de GaN y est alors beaucoup plus aisée puisque la distance moyenne entre les centres de nucléation du GaN est beaucoup plus faible. Avec le graphène utilisé dans cette étude, la distance inter-germes peut s'étendre jusqu'à la dizaine de microns. La coalescence devra alors être faite dans des atmosphères de croissance bien particulières, favorisant la croissance latérale, pour espérer obtenir un film de GaN recouvrant intégralement la surface (cf. section 4.3).

Il a été constaté dans le paragraphe précédent que les différentes plaques de graphène réagissent différemment aux conditions agressives utilisées pour la formation d'ouvertures dans le réseau du graphène. L'augmentation de la densité de centres de germination peut alors être atteinte en utilisant un graphène plus "vulnérable" (noté graphène 1 sur la figure 4.2). Sur ce

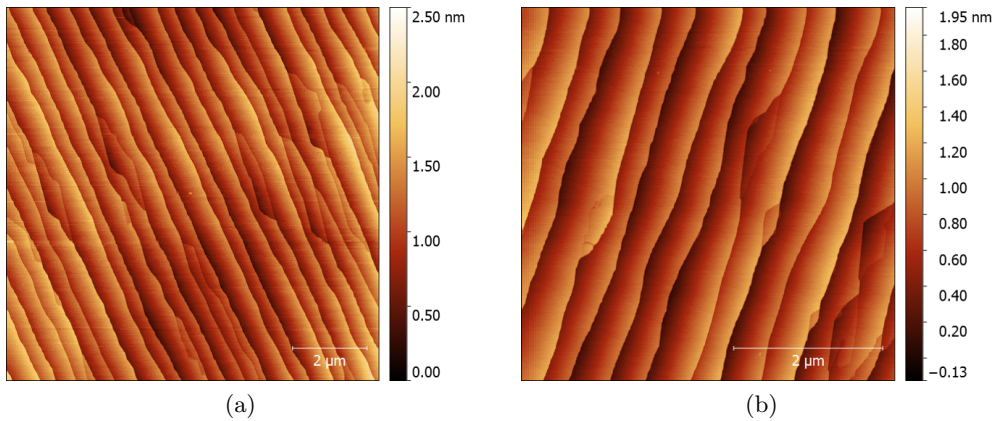


FIGURE 4.4 – Images AFM initiales des deux nuances de graphène utilisées pour la germination de GaN présentée sur la figure 4.2. (a) Graphène 1 et (b) graphène 2. Attention les échelles des deux images ne sont pas les mêmes.

type d'échantillon, les cristaux de GaN résultants sont allongés dans une direction commune qui correspond à celle des bords de marches du SiC que recouvre le graphène (cf. figure 4.2(a)). Sur cet échantillon, la gravure préférentielle de ces zones est sans doute le témoin d'une fragilité initiale du graphène aux bords de marches. Une telle densité de germes permettra l'obtention aisée d'une couche complète et lisse de GaN (cf. paragraphe 4.3).

Dans cette section nous avons d'abord observé que pour une nuance de graphène donnée, l'évolution du nombre d'ouvertures créées en fonction du temps d'exposition à une atmosphère agressive présente une saturation. Par ailleurs, la densité de perforations apparait très dépendante de l'échantillon de graphène considéré. Ces deux observations nous laissent penser que la formation des ouvertures est directement liée à la présence de défauts dans le réseau initial du graphène.

4.2.3 Mécanisme de création des ouvertures

Reprenons l'exemple précédent où deux nuances de graphène ont été soumises au même procédé (cf. figure 4.2) et étudions la qualité initiale de chaque échantillon. Nous avons supposé qu'une différence au niveau des réseaux du graphène est responsable de la divergence de comportement observée au cours du procédé de germination du GaN. Il convient donc d'investiguer dans le détail les deux échantillons de graphène considérés (graphène 1 et 2 de la figure 4.2) pour tenter de comprendre le mécanisme de formation des ouvertures dans le graphène.

Les images AFM donnent une idée de l'état de surface de ces deux échantillons de graphène (cf. figure 4.4). Aucune différence majeure n'est constatée et aucune ouverture dans les réseaux des deux types de graphène n'est observée. La morphologie de surface est la même, le graphène recouvre les marches et les terrasses qui, dans les deux cas, ont les mêmes dimensions (hauteur moyenne des marches : 0.75 nm et largeur moyenne des terrasses : 500 nm). L'observation par AFM de la surface ne permet donc pas l'identification des différences qui séparent ces deux nuances de graphène.

Pour sonder le réseau de chaque échantillon, des analyses par spectroscopie Raman ont été

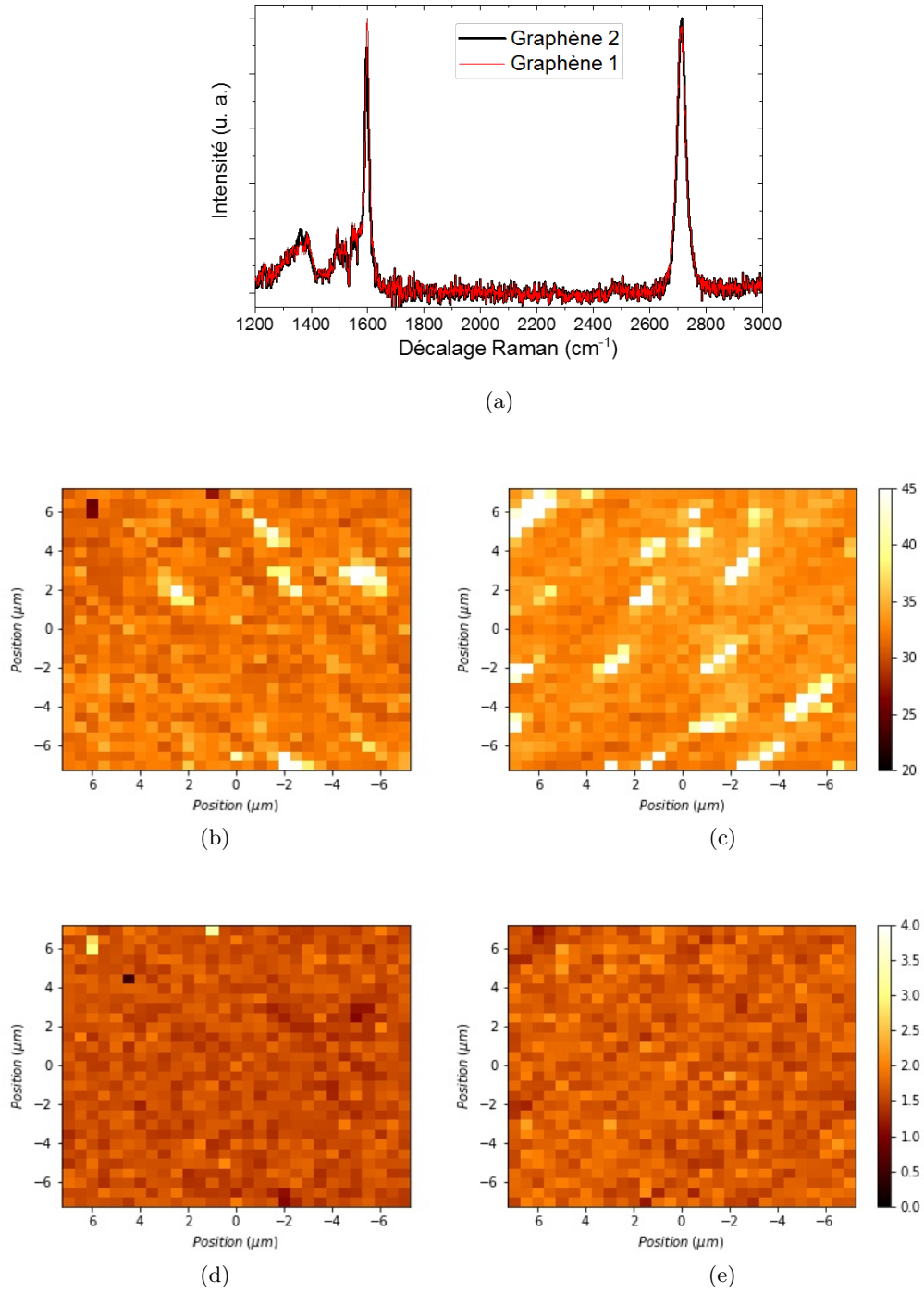


FIGURE 4.5 – (a) Spectres Raman moyens des deux types de graphène 1 et 2 (moyennés sur 841 spectres mesurés dans une zone de $14 \times 14 \mu\text{m}^2$). (b) et (c) Cartographies de la LMH du pic 2D respectivement des graphènes 1 et 2. L'échelle est exprimée en cm^{-1} . (d) et (e) Cartographie du rapport des aires des pics D et G respectivement des graphènes 1 et 2.

menées. Sur chaque échantillon 841 spectres sont mesurés dans une zone de $14 \times 14 \mu\text{m}^2$ (pas de mesure : $0.5 \mu\text{m}$). Cela permet à la fois d’avoir un résultat statistique mais également d’observer des phénomènes locaux. La figure 4.5(a) présente les spectres moyens, représentatifs des zones étudiées. Les deux spectres sont extrêmement semblables, quasiment confondus et témoignent de la similarité des échantillons de graphène étudiés. Des cartographies de la LMH du pic 2D (I_{2D}) ont également été comparées (cf. figures 4.5(b) et 4.5(c)). Pour rappel, cette grandeur est directement sensible à la qualité structurale du graphène. Ces images montrent bien entendu les domaines de bicouche de graphène où I_{2D} est très supérieure à sa valeur moyenne (cf. section 2.2) mais, hors de ces zones, aucune variation notable n’est remarquée. La répartition spatiale de I_{2D} ne laisse donc entrevoir aucune différence entre les deux échantillons de graphène analysés. Le graphène 1 qui apparaît plus vulnérable au cours de notre procédé, ne présente pas de domaines, dans son réseau initial, où la qualité structurale est réduite.

Le ratio des aires intégrées des pics D et G du spectre Raman du graphène est un paramètre performant pour la caractérisation des défauts présents dans son réseau (cf. section 2.2.3.2). Le signal provenant de la couche tampon sous-jacente au graphène se superpose au spectre du graphène au voisinage du pic D. Nous avons tout de même engagé l’étude de ce pic en faisant l’hypothèse que le signal caractéristique de cette couche tampon est constant sur la surface analysée. Si une analyse fine du type de défauts en jeu est proscrite, une observation comparative dans la zone analysée reste possible et cohérente. Un domaine où le graphène est plus défectueux apparaîtra en effet à $\frac{A_D}{A_G}$ plus élevé. Les cartographies 4.5(d) et 4.5(e) présentent les distributions spatiales de cette grandeur ($\frac{A_D}{A_G}$) sur les deux échantillons de graphène étudiés. De la même manière, les images sont très similaires. Aucun domaine où le graphène serait plus défectueux n’apparaît, que ce soit sur le graphène 1 ou 2.

Nous avons constaté que la densité de germes est beaucoup plus élevée sur le graphène 1 que sur le graphène 2. De plus, sur le graphène 1, les cristaux de GaN semblent localisés sur les bords de marches. Nous avons alors supposé que la présence de défauts dans le réseau initial du graphène était à la source de cette différence de comportement. L’analyse précise des deux types de graphène n’a pas permis de confirmer cette supposition. L’état de surface ainsi que la qualité structurale des deux graphènes initiaux sont extrêmement proches. Alors que la germination a lieu tout au long des bords de marches pour le graphène 1, la spectroscopie Raman ne fait pas ressortir ces zones comme des domaines plus défectueux. Les analyses que nous avons menées pour tenter de confirmer ou d’infirmer notre conjecture ne sont donc pas suffisantes puisqu’elles ne permettent pas de discriminer ces deux échantillons de graphène qui, pourtant, réagissent différemment aux conditions de germination du GaN. Notre analyse permet seulement de confirmer que ni l’état de propreté des surfaces ni la présence de zones microniques très défectueuses dans le graphène sont responsables des différences constatées en terme de densité d’ouvertures créées. La conjecture initiale n’est cependant pas remise en cause. Une très faible densité de défauts, d’un type particulier, dans le réseau du graphène, peut à la fois rester silencieux en spectroscopie Raman et jouer un rôle prépondérant dans la formation des ouvertures. Pour alimenter cette discussion, une analyse ayant à la fois une résolution spatiale importante, pour statistiquement observer une zone où une ouverture sera créer, et une sensibilité très élevée, pour être capable de détecter de faibles densités de défauts, est requise. Au cours

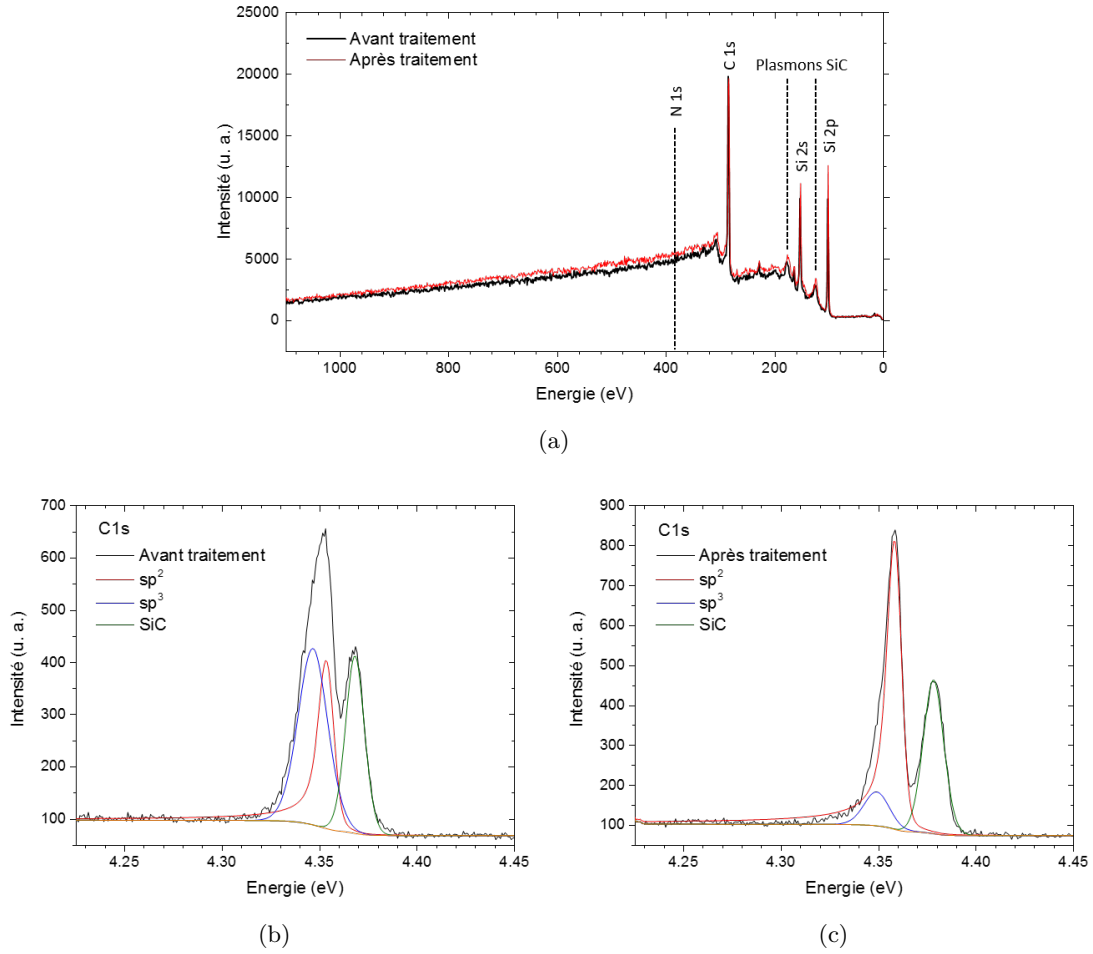


FIGURE 4.6 – (a) Spectres XPS en large gamme d'énergie des échantillons avant et après exposition à l'atmosphère agressive. (b) et (c) Spectres XPS à haute résolution au niveau de coeur C 1s respectivement pour le graphène avant et après exposition. Sur chacun de ces spectres une déconvolution est proposée.

de ces travaux, nous n'avons pas pu aller plus loin dans cette étude mais nous pensons que le mécanisme de formation des ouvertures est intimement lié aux défauts initialement présents dans le réseau du graphène. Quel type de défauts est concerné, comment sont-ils dégradés ; ces questions centrales restent ouvertes.

4.2.4 Modification du graphène et de la couche tampon pendant le traitement pré-croissance

Pour pouvoir utiliser le graphène comme masque pour la croissance sélective d'une couche complète de GaN, il est capital qu'il reste intègre entre les perforations. Dans le cas contraire, l'épitaxie devient conventionnelle et n'est plus sélective. Il est d'autant plus intéressant de connaître l'évolution de la qualité du masque si l'on veut par la suite utiliser ses propriétés notamment électronique ou thermique. Dans cette section, les modifications du graphène et de ses propriétés sont étudiées. Pour des raisons de disponibilité, le graphène de type 2 est utilisé dans cette partie.

Les ouvertures sont créées dans le réseau du graphène en le plaçant dans une atmosphère particulière : $T = 1090^\circ\text{C}$, $P = 600 \text{ mbar}$, $\text{NH}_3 = 7300 \text{ sccm}$ avec H_2 comme gaz porteur. Cet environnement est donc caractérisé par la présence d'azote et d'hydrogène atomiques issus de la décomposition des gaz injectés. L'effet de ce traitement sur le graphène est dans un premier temps analysé par XPS sur un échantillon exposé 1500 s (cf. figure 4.6). Les spectres en large gamme d'énergie de l'échantillon avant et après exposition à cette atmosphère, présentent les mêmes pics (cf. figure 4.6(a)). Ils correspondent au substrat de SiC et au carbone présents en surface. Dans la limite de détection (0.1%), aucune incorporation d'azote n'est donc constatée au cours de ce traitement. L'évolution du graphène et de la couche tampon sous-jacente est quant à elle étudiée à partir des spectres de cœur C 1s présentés sur les figures 4.6(b) et 4.6(c). Le graphène initial présente un double pic que l'on peut déconvoluer en utilisant trois gaussiennes. En partant des hautes énergies, la première est attribuée au carbone lié aux atomes de silicium dans le substrat de SiC. La seconde reflète le carbone hybridé sp^2 caractéristique du graphène tandis que la dernière est affectée au carbone sp^3 de la couche tampon. Ces trois gaussiennes permettent également d'ajuster le spectre de cœur C 1s de l'échantillon après traitement (cf. figure 4.6(c)) mais dans des proportions différentes. Le pic haute énergie du spectre, affilié au SiC, est toujours ajustable avec une seule gaussienne. Le pic basse énergie est quant à lui beaucoup plus fin. Les deux composantes qui le constituent (carbone sp^2 et carbone sp^3) ont des intensités bien différentes. La contribution du carbone sp^2 s'est considérablement élargie au détriment de celle du carbone sp^3 qui est désormais très faible. La transformation de la couche tampon en seconde couche de graphène peut expliquer cette observation. Comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, les liaisons fortes qui lient la couche tampon au substrat de SiC peuvent être cassée par un recuit sous hydrogène [8,9]. Les liaisons pendantes du SiC sont alors saturées par des atomes d'hydrogène. La couche tampon est ainsi libérée et se transforme en seconde couche de graphène. Les mécanismes de diffusion de l'hydrogène atomique jusqu'à l'interface SiC / couche tampon restent une question sans réponse dans la littérature. Deux mécanismes sont proposés : soit la diffusion est initiée dans les défauts et les joints de grains du graphène, soit l'hydrogène atomique, dans les conditions de température et de pression utilisées, peut traverser le feuillet de graphène [8,10]. Il est à noter que ce mécanisme d'intercalation à l'interface est réversible. Nous avons observé les prémices de ce phénomène dans le chapitre précédent lorsque de l'ammoniac était injecté pendant l'étape initiale, avant germination (cf. section 3.3.1.3). Dans notre cas, l'étape de pré-croissance est faite à plus haute température, il est donc cohérent que l'on observe une transformation plus importante de la couche tampon. L'évolution des contributions sp^2 et sp^3 témoigne d'une conversion quasi-intégrale de la couche tampon en seconde couche de graphène au cours du traitement.

Les observations MEB sont en accord avec cette analyse. La figure 4.7(a) présente une image caractéristique du graphène avec couche tampon élaborée sur SiC. Ce dernier y apparaît très homogène et quelques domaines de bicouches apparaissent en contraste foncé (cf. section 2.4.3.1). Après 500 s d'exposition, un troisième contraste (clair) apparaît et surligne les bords de marches (cf. figure 4.7(b)). En augmentant encore le temps d'exposition, ce contraste devient dominant (cf. figure 4.7(c)). Cette modification du contraste majoritaire est associée à la transformation de la couche tampon en graphène qui engendre une variation du travail de sortie de la surface.

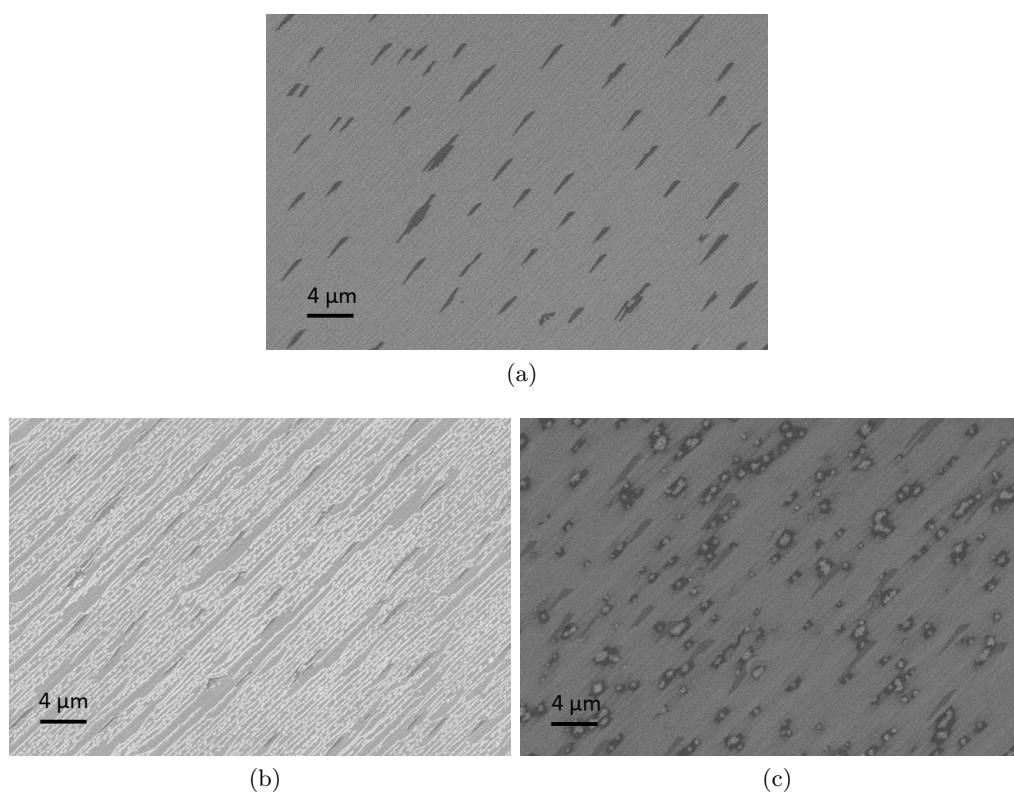


FIGURE 4.7 – (a) Images MEB, en vue de dessus (avec le détecteur à l'intérieur de la colonne), du graphène initial (a) et du graphène respectivement exposé 500 s (b) et 1500 s (c) au traitement pré-croissance.

La transformation de la couche tampon est donc visible sur les images MEB (en particulier en utilisant un mode de détection des électrons rétrodiffusés). On remarque par ailleurs qu'au bout de 1500 s d'exposition, des domaines au contraste foncé apparaissent avec, en leur centre, un contraste plus clair (figure 4.7(c)). Ces motifs ne correspondent pas aux zones de bicouche de graphène initialement visible sur le graphène avant traitement.

Pour comprendre la nature de ces domaines une étude Raman-MEB colocalisée a été menée. L'image MEB figure 4.8(a) présente la zone d'intérêt où l'espace cartographié par microspectroscopie Raman est encadré en noir. Une comparaison des spectres caractéristiques des différents contrastes observés sur l'image MEB est proposée sur la figure 4.8(b). L'endroit où chaque spectre a été mesuré est indiqué sur l'image MEB par un cercle, avec correspondance de couleur. Dans un premier temps, arrêtons nous sur le spectre (rouge) qui représente le graphène dans son contraste majoritaire. En comparaison avec le spectre (noir) du graphène initial, plusieurs modifications peuvent être notées. Le signal provenant de la couche tampon qui apparaît sur le spectre du graphène initial entre 1200 et 1550 cm^{-1} n'est plus visible. Un élargissement et une dissymétrie du pic 2D sont également constatés après traitement. Ces deux éléments sont en parfait accord avec les analyses XPS qui ont prouvées la transformation de la couche tampon en seconde couche de graphène. La figure 4.8(c) présente les distributions des LMH des pics 2D du graphène avant et après traitement. L'élargissement de ce pic est très clair dans toute la zone sondée ($14 \times 14 \mu\text{m}^2$) et reflète la conversion de la couche tampon sur l'intégralité de la surface. La réponse Raman du graphène confirme donc la conversion, sur toute la surface, de la couche tampon au cours du traitement.

Revenons sur le spectre étudié (rouge), le pic D qui peut apparaître vers 1350 cm^{-1} n'est pas visible. Son absence témoigne d'une très faible densité de défauts dans la bicouche de graphène. Après traitement, l'échantillon de SiC est donc majoritairement recouvert d'une bicouche de graphène très peu défectueuse. Cependant, les spectres vert et bleu présentent, quant à eux, un pic D marqué. Les motifs identifiés sur les images MEB correspondent donc à des zones où la dégradation du graphène est initiée. Pour confirmer cette association entre contraste MEB et taux de défauts dans le graphène, la répartition spatiale du pic D a été étudiée. L'aire intégrée du pic D a été cartographiée dans la zone d'étude (cf. figure 4.8(d)). La répartition spatiale de ce paramètre est très hétérogène. Des zones caractérisées par un très important pic D sont entrecoupées par d'autres où il reste silencieux. La superposition de cette cartographie avec l'image MEB de la zone concernée fait apparaître une très forte corrélation (cf. figure 4.8(e)). On remarque en effet que les domaines dans lesquels le pic D est intense correspondent aux motifs identifiés sur l'image MEB et qui apparaissent pendant le traitement. L'analyse par spectroscopie Raman révèle donc la dégradation sélective du graphène. Le traitement permettant la création d'ouvertures n'agit pas uniformément sur la surface : tandis que la dégradation du graphène est initiée dans certains domaines, il reste intègre sur la majorité de la surface. Les perforations se forment très probablement dans ces zones très défectueuses mais la résolution spatiale de cette technique de caractérisation ($\approx 500 \text{ nm}$) ne nous a pas permis leur observation. Nous avons pourtant vu que la germination du GaN sur ce type d'échantillon se fait sur le SiC via des ouvertures dans le graphène.

Pour avoir une résolution suffisante et accéder à l'observation des perforations, l'échantillon

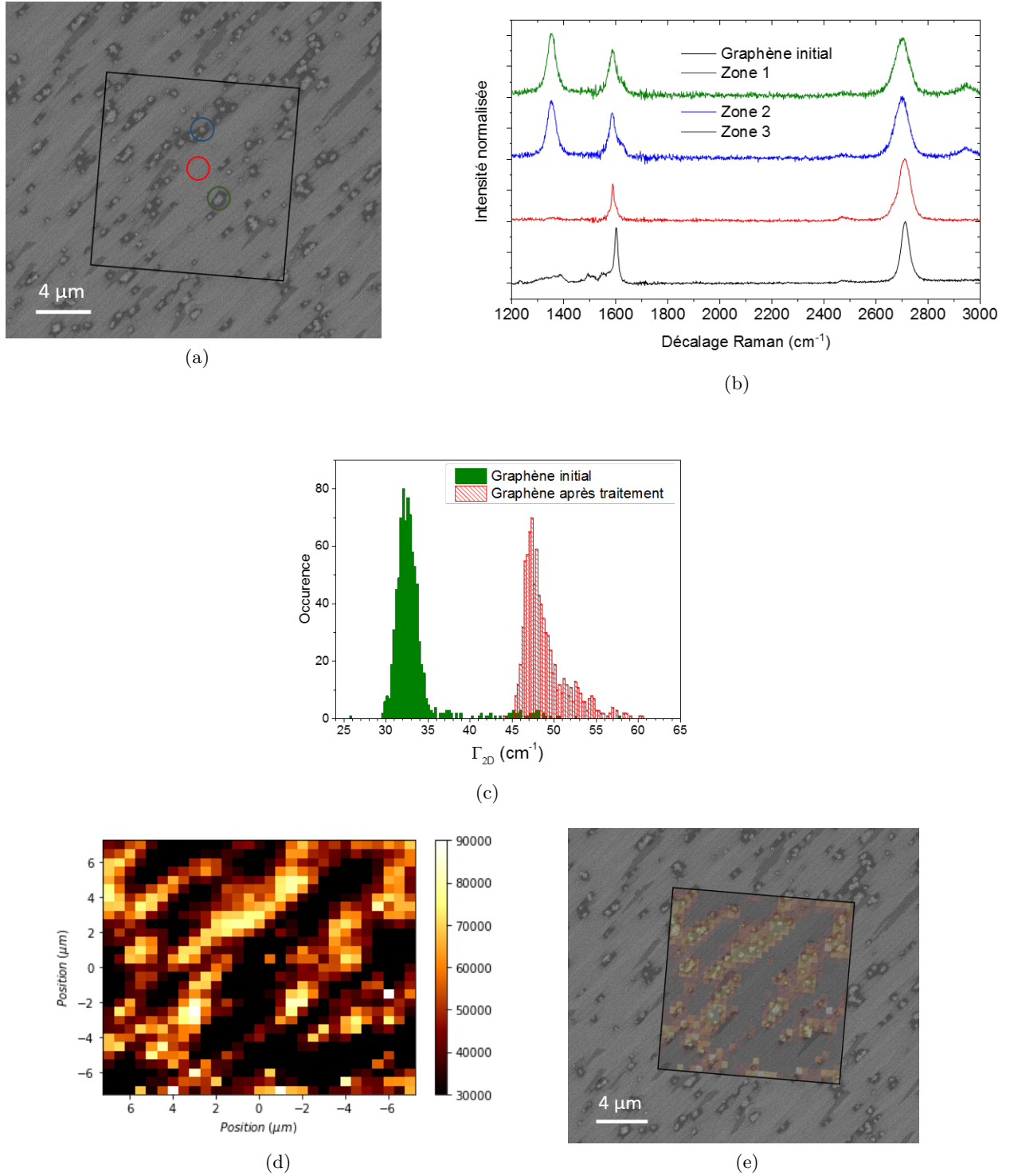


FIGURE 4.8 – (a) Image MEB (avec le détecteur à l’intérieur de la colonne), en vue de dessus, de la surface du graphène exposée au traitement permettant la formation des ouvertures. (b) Spectres Raman du graphène dans les différentes zones identifiées avec des cercles sur l’image (a) (avec correspondance des couleurs). Pour comparaison, le spectre du graphène initial est également présenté. Une cartographie Raman de la zone encadrée sur (a) a été faite. La distribution de la LMH du pic 2D (Γ_{2D}) ainsi que l’image de l’aire du pic D sont respectivement présentées sur les figures (c) et (d). (e) Superposition de (a) et (d).

a été caractérisé par STM. Cette technique de microscopie en champ proche est basée sur l'effet tunnel, un phénomène quantique. Un courant tunnel apparaît lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre une pointe métallique et une surface (métallique ou semi-conductrice) alors que ces deux éléments sont séparés soit par de l'air, soit par du vide. Cette technique de caractérisation permet à la fois des analyses de la morphologie et de la densité d'états électroniques de surface des matériaux, avec une résolution spatiale atomique. Deux configurations de mesure coexistent. Soit la hauteur de la pointe est fixée et le courant tunnel est mesuré, soit la hauteur de pointe est mesurée alors qu'elle est asservie de manière à ce que le courant tunnel reste constant. Dans le premier cas, la surface doit être parfaitement plane pour éviter un endommagement de la pointe, limitant ainsi l'utilisation de ce mode de fonctionnement. Les images présentées dans ce paragraphe ont toutes été obtenues avec le second mode d'acquisition. La boucle d'asservissement, utilisée pour régir la hauteur de la pointe, n'est expérimentalement jamais parfaite. Il convient donc d'observer l'image dite de "topographie" qui présente l'évolution de la hauteur de la pointe au cours du balayage mais aussi celle dite de "courant". Cette dernière est en fait la cartographie du courant tunnel qui devrait, en théorie, rester constant. Elle image donc la déviation due à la réactivité de la boucle d'asservissement. Ces deux types d'image sont complémentaires dans l'analyse des surfaces observées.

Les résultats des mesures réalisées sur l'échantillon de graphène traité sont résumés sur les figures 4.9 et 4.10. La figure 4.9(a) présente une image en courant de la surface du graphène. Deux zones se distinguent, la première apparaît très homogène et est dominante. Sur certains bords de marches, des domaines se distinguent en faisant apparaître un Moiré, c'est ce que l'on appellera la zone 2. Des images plus détaillées de chacune de ces zones, avec en insert leur transformée de Fourier, sont présentées sur les figures 4.9(c) et 4.9(d). Une différence claire apparaît entre ces deux domaines et peut être interprétée en analysant les transformées de Fourier [11]. Dans la zone 1, la transformée de Fourier est similaire à celle du graphite. Ce résultat est cohérent avec la transformation de la couche tampon en seconde couche de graphène que nous avons précédemment confirmée par XPS et par spectroscopie Raman. La transformée de Fourier caractéristique de la seconde zone fait apparaître des points supplémentaires attribués à la couche tampon. Quelques domaines n'ont donc pas été modifiés et présentent encore la couche tampon initiale prouvant que l'intercalation d'hydrogène à son interface avec le SiC n'est pas intégrale. Ce résultat est confirmé par les courbes dI/dV de chacune de ces deux zones. La conductance tunnel, définie comme la dérivée du courant tunnel par rapport à la tension appliquée, est directement liée à la densité d'états électroniques à la surface. La différence de structures électroniques qui existe entre le graphène et le graphène bicouche peut alors être observée sur ces courbes [12]. La forme de la courbe représentant la zone 1 est caractéristique d'une bicouche de graphène, tandis que celle de la zone 2 correspond à celle du graphène monocouche.

En balayant différentes zones de l'échantillon, des motifs particuliers ont été visualisés. L'un d'eux est décrit sur la figure 4.10. Sur une terrasse du graphène, un défaut apparaît et une perforation semble se dessiner en son centre, sur l'image de topographie (cf. figure 4.10(a)). Sur l'image en courant correspondante (figure 4.10(b)), on remarque à cet endroit une chute du courant. Une coupe permet la visualisation du profil de courant au centre du défaut (cf. figure 4.10(c)). Le signal fluctue beaucoup et tombe à zéro au centre, la surface n'est donc plus

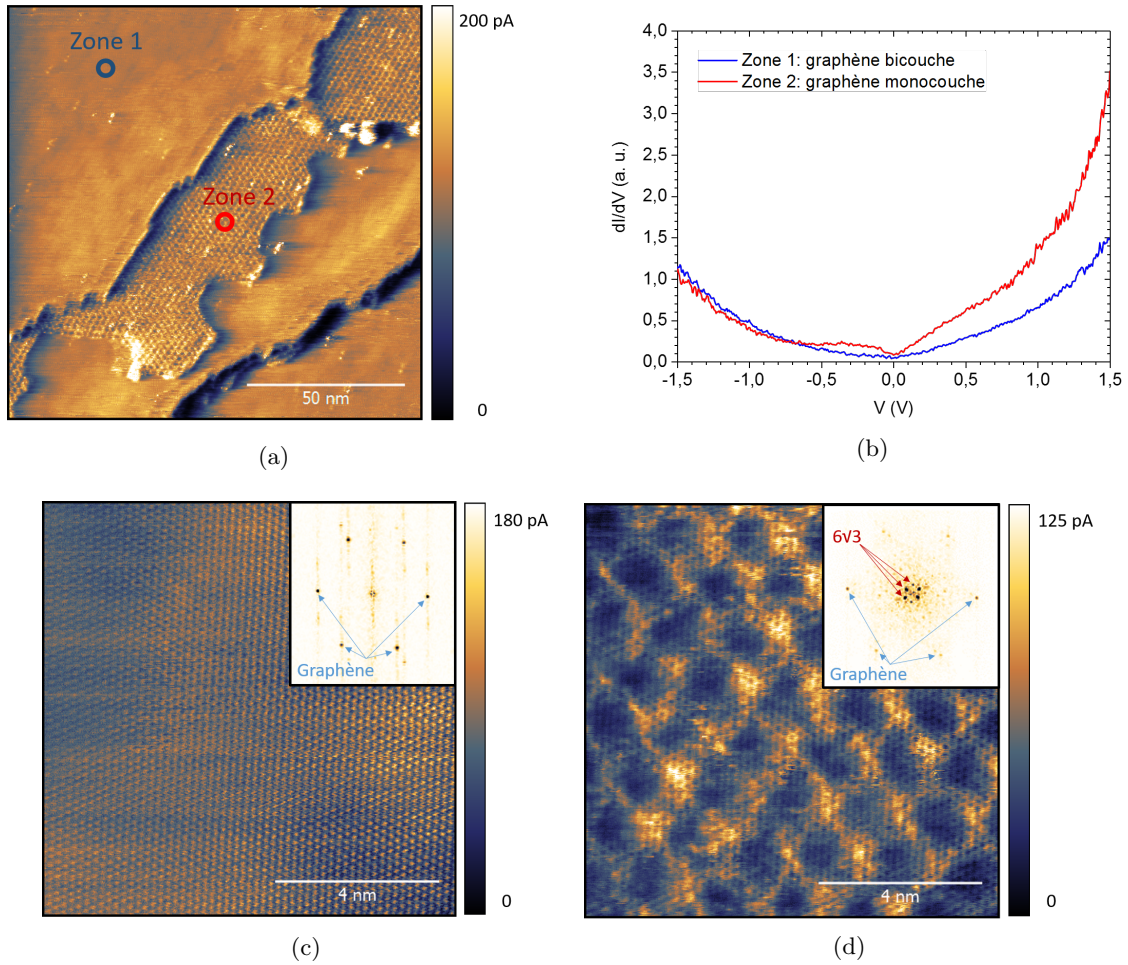


FIGURE 4.9 – (a) Image STM, en courant, centrée sur un bord de marche du SiC. Deux zones se distinguent : l’une fait apparaître un Moiré (zone 2) et l’autre (zone 1) est majoritaire à la surface de l’échantillon. (b) Courbes I-V caractéristiques de chacune des deux zones distinguées sur l’image (a). (c) et (d) Images STM en courant plus détaillée de chacune des zones (respectivement zone 1 et zone 2). En insert, les transformées de Fourier 2D permettent une interprétation du Moiré.

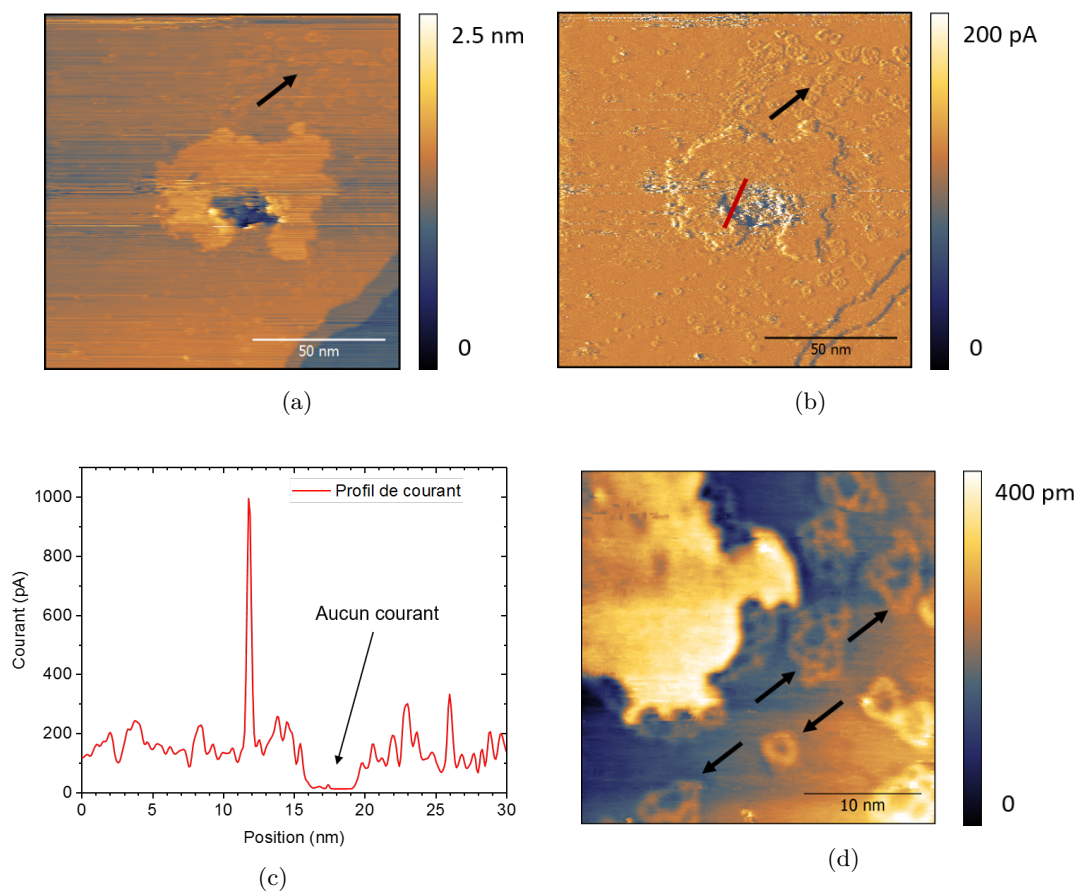


FIGURE 4.10 – Images STM de topographie (a) et de courant (b) d’une zone proche d’une perforation dans le réseau du graphène. Les flèches noires sur ces figures indiquent les défauts annulaires qui entourent cette zone et qui sont détaillés sur l’image (d). (c) Profil de courant selon la ligne rouge tracée sur la figure (b).

conductrice. Une perforation dans le feuillet de graphène est alors observée. Pour acquérir ces images la tension entre la pointe et la surface utilisée est de -1.5 V, rendant ainsi la couche tampon conductrice [13]. Que la couche de carbone sous-jacente au graphène soit transformée en graphène ou non, la perforation s'étend donc au travers des deux couches de carbone de surface et le substrat de SiC est alors à nu dans ces ouvertures. Les perforations créées pendant le traitement pré-germination du GaN, d'une taille caractéristique de quelques nanomètres, sont alors observées. Ce sont elles qui vont jouer le rôle de centres de germination au cours du procédé de synthèse du GaN.

Au voisinage de ces ouvertures, des structures annulaires apparaissent (cf. flèches noires sur les figures 4.10(a) et 4.10(b)). Leur forme est particulièrement visible sur l'image de topographie présentée sur la figure 4.10(d). Une observation similaire a été faite dans la littérature après croissance de feuillets de graphène par graphitisation du SiC [14]. La présence de ces anneaux a alors été attribuée à la présence de défauts dans le réseau d'un des feuillets de graphène inférieur (sous la couche de surface). Les perforations créées dans le réseau du graphène sont donc bien entourées par une zone où la bicouche de graphène est défectueuse, comme nous l'avions supposé après caractérisation de la surface par spectroscopie Raman.

Finalement, ce traitement pré-croissance remplit ses fonctions. La dégradation sélective qu'il engendre prépare le graphène pour qu'il soit utilisé comme masque pour la croissance sélective du GaN sur le SiC. Entre les perforations, le graphène n'est pas dégradé et conserve donc toutes ses propriétés physiques. La transformation quasi-intégrale de la couche tampon en seconde couche de graphène, observée au cours de ce traitement, n'a aucune influence dans l'étude de la croissance sélective du GaN. La transformation in-situ (dans le réacteur d'EVPOM) du graphène en masque de croissance apparaît alors comme une alternative intéressante à l'utilisation des masques traditionnels pour l'hétéroépitaxie sélective.

4.3 Coalescence, vers un film mince de GaN

Les germes de GaN formés au cours de l'étape de nucléation doivent alors grossir jusqu'à coalescer et former un film mince lisse. Comme nous l'avons précédemment évoqué, le procédé utilisé dans ce chapitre pour la germination du GaN dans les ouvertures du graphène est un procédé en trois étapes (recuit, préparation des ouvertures dans le graphène et germination). La nucléation est faite à $T = 970\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 300\text{ mbar}$, 2700 sccm d' NH_3 et $V/\text{III} = 1350$ dans une atmosphère 10 % H_2 90% N_2 . Ces conditions permettent l'obtention de pyramides à base hexagonale dont la densité dépend grandement de l'échantillon de graphène considéré. Pour former une couche lisse de GaN recouvrant toute la surface de l'échantillon il convient, dans un premier temps, d'essayer d'augmenter simplement le temps de croissance.

Une série d'échantillons de graphène provenant de la même plaque a été utilisée pour observer le comportement des germes de GaN en fonction du temps de germination. La figure 4.11 illustre les morphologies du GaN qui en résultent. Plus précisément, les échantillons des figures 4.11(a), 4.11(b), 4.11(c) et 4.11(d) ont subi des procédés similaires avec un temps de germination respectivement de 150, 600, 3600 et 7200 s. L'augmentation du temps de nucléation entraîne bien évidemment un agrandissement de la taille des germes par l'apport en matière pendant le dépôt mais également par la coalescence des îlots initiaux. Au bout de deux heures, les germes sont

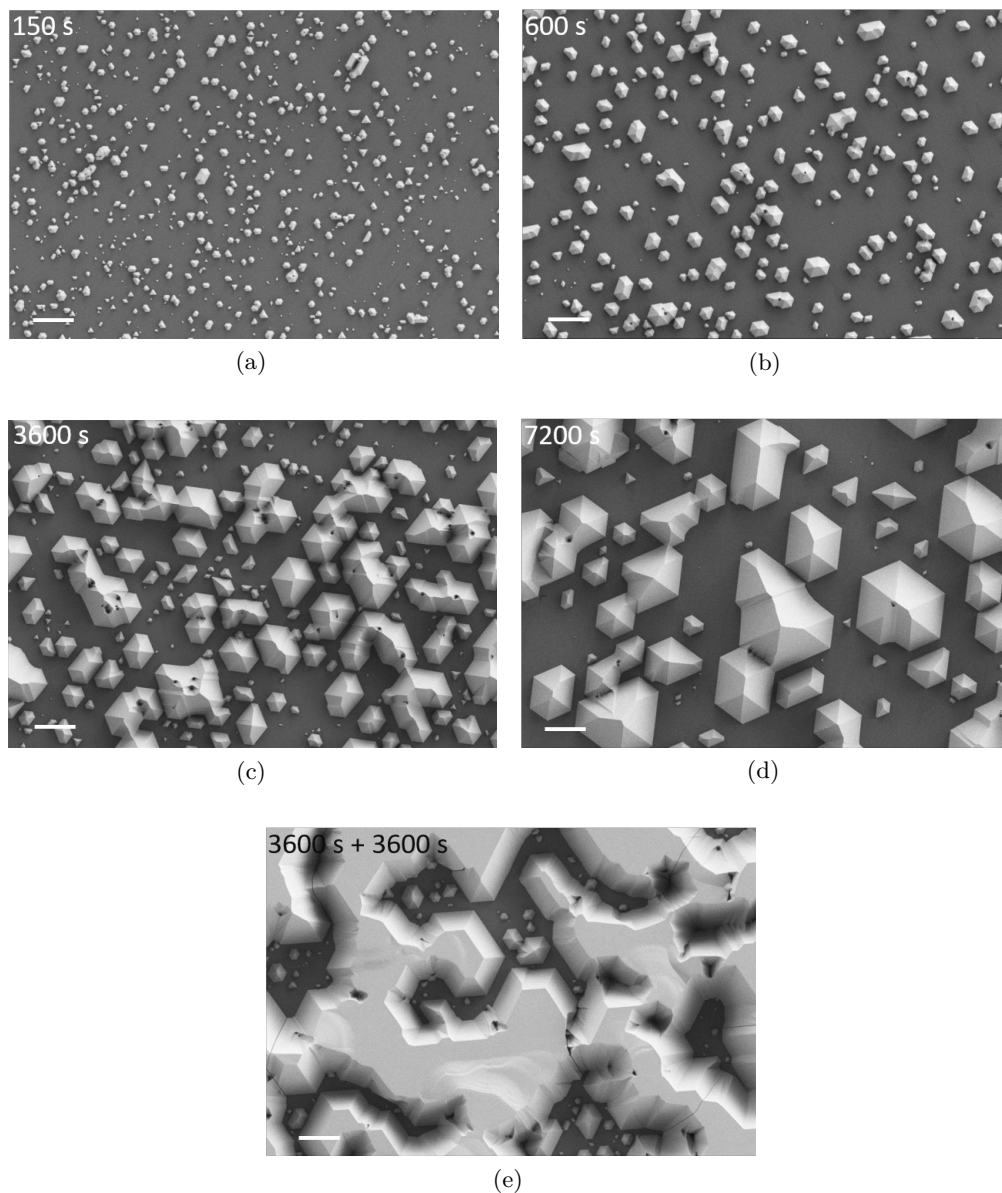


FIGURE 4.11 – Images MEB, en vue de dessus, présentant la morphologie du GaN issu du procédé de croissance développé pour l'hétéroépitaxie sélective. Les échantillons présentés sur les images (a-d) sont caractérisés par des temps de germination différents, respectivement 150, 600, 3600 et 7200 s. Le GaN présenté sur la figure (e) est issu du procédé en 3 étapes auquel a été ajouté une étape favorisant la croissance latérale. Barres d'échelle : 5 μm .

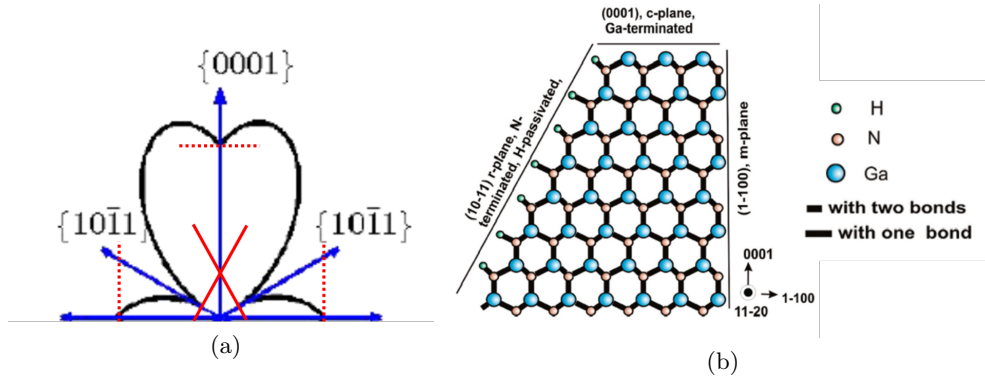


FIGURE 4.12 – (a) Diagramme cinétique de Wulff dans le plan $(11\bar{2}0)$ [15]. (b) Schéma en coupe dans le plan $(11\bar{2}0)$ de la structure atomique du GaN faisant apparaître les plans m, c et r [16].

ainsi microniques mais le GaN ne recouvre pas encore l'intégralité de la surface. Des domaines de plusieurs microns séparent encore, par endroit, les îlots. L'obtention d'une couche lisse de GaN en augmentant simplement le temps de nucléation semble alors compromis dans ces conditions de croissance.

La morphologie pyramidale des germes reste constante peu importe le temps de germination considéré. Elle est bien connue et communément observée lors de l'épitaxie sélective du GaN [2, 17]. Les facettes qui définissent les îlots correspondent aux plans r du GaN ($\{10\bar{1}1\}$) qui sont très stables dans les atmosphères utilisées pour la croissance par EVPOM. Le diagramme cinétique de Wulff dans le plan $(11\bar{2}0)$ confirme cette stabilité de la forme pyramidale qu'adopte les îlots de GaN (cf. figure 4.12(a)). Cette construction représente, en coordonnée polaire, les vitesses de croissance (représentées par la longueur r) des différentes directions cristallographiques (définie par l'angle θ par rapport à une direction de référence). Elle permet une visualisation aisée des plans pour lesquels la vitesse de croissance est minimale. Le polyèdre le plus petit, défini par les intersections des tangentes à la courbe, donne la forme stable du cristal, ici un triangle (dans le plan $(11\bar{2}0)$). La vitesse de croissance très faible des plans r du GaN donne donc la forme pyramidale aux cristaux de GaN. Ce diagramme n'est bien entendu valide que dans une gamme de conditions de croissance qui n'est malheureusement pas précisée dans l'article le présentant. La forme prédite des îlots est cependant en parfait accord avec les observations expérimentales que nous avons faites.

Les plans r du GaN sont terminés par des atomes d'azote et peuvent donc être passivés par la formation de liaisons N-H en présence d'hydrogène atomique (cf. figure 4.12(b)) [16, 18, 19]. Or, la présence de cette dernière espèce dans le réacteur est assurée par les décompositions de l'ammoniac et du dihydrogène quelque soit les conditions de croissance utilisées. La morphologie pyramidale des germes de GaN est donc directement liée à la forte stabilité des plans r passivés par l'hydrogène. La vitesse de croissance latérale des îlots de GaN est ainsi limitée.

Elle peut cependant être légèrement modifiée en ajustant les conditions de croissance. Nous avons alors essayé d'ajouter une quatrième étape au procédé présenté dans ce chapitre pour favoriser la croissance latérale des îlots de GaN. Cette étape dite de "coalescence" est un palier à $T = 1050^\circ\text{C}$, $P = 300 \text{ mbar}$, 7300 sccm NH_3 , $V/\text{III} = 1180$ avec un gaz porteur 10% H_2

90% N₂. La figure 4.11(e) présente la morphologie du GaN obtenue sur le même échantillon de graphène avec ce procédé où les étapes de nucléation et de coalescence ont chacune duré 3600 s. Le temps total de croissance de GaN sur les échantillons présentés sur les figures 4.11(d) et 4.11(e) est le même, l'influence de l'étape de coalescence peut alors être directement observée. Le taux de couverture de la surface du graphène par le GaN est beaucoup plus important avec cette étape supplémentaire. Les îlots apparaissent désormais non plus sous forme de pyramides isolées mais plutôt sous forme de domaines plans délimités par les facettes stables correspondant toujours aux plans r du GaN. L'apparition du plan c ($\{0001\}$) comme facette stable est due à l'augmentation de la température de croissance qui accroît à la fois la mobilité des espèces et leur vitesse de désorption sur ces plans [20,21]. La vitesse de croissance des facettes c est réduite ce qui entraîne leur apparition dans la forme finale des germes. Bien que nous n'ayons réussi à trouver les conditions de croissance optimales pour atteindre la coalescence complète des germes sur ce type de substrat, cette modification de la morphologie donne espoir pour la synthèse d'une couche complète et lisse de GaN. Dans certaines zones, les domaines restent cependant séparés de plusieurs microns. Une stratégie de synthèse favorisant davantage la croissance latérale doit alors être mise en place en ajoutant une dernière étape au procédé développé dans ce travail. Différentes solutions existent pour pallier ce problème (dopage magnésium [22] ou croissance pulsée [23] par exemple) et sont rapportées dans la littérature. Elles n'ont cependant pas été testées au cours de ce travail. Le développement de cette dernière étape du procédé permettra sans doute l'obtention d'un film de GaN sur graphène par hétéroépitaxie sélective.

Le GaN peut alors être caractérisé aux différents stades de la coalescence atteints sur ce type de graphène. La figure 4.13 présente les résultats des caractérisations par DRX et par spectroscopie Raman. L'étude par DRX dans la direction $[0002]$ du GaN donne à la fois la mosaïcité à travers la LMH de la rocking curve et la contrainte résiduelle dans le matériau grâce à la position 2θ du pic. L'étude du mode de vibration $E_2(\text{high})$ du GaN par spectroscopie Raman permet, elle aussi, une comparaison de la contrainte (position du pic) et de la qualité cristalline (LMH du pic) des matériaux aux différents stades de la coalescence [24–26]. L'estimation de l'état de contrainte y est certes moins précise que celle qui est faite par DRX, mais permet une confrontation des résultats. Quelque soit la technique de caractérisation utilisée, le GaN résultant de l'hétéroépitaxie sélective sur SiC (où le graphène joue le rôle de masque) apparaît relaxé ou tout au plus très légèrement contraint en tension. Pourtant, au travers de l'étude TEM présentée dans le paragraphe 3.3.1.3, nous avons vu que les germes de GaN issus de l'épitaxie sélective sont constitués d'une zone où le GaN est défectueux et contraint, juste au dessus de là où l'épitaxie débute (figure 3.24). Ces domaines résultent de l'épitaxie conventionnelle du GaN sur SiC qui advient aux premiers instants, dans les perforations du graphène, directement sur le SiC. Une contrainte en tension est alors attendue dans ces domaines comme dans le cas de l'épitaxie conventionnelle de GaN sur SiC. La coalescence des îlots ne semble pas générer de la contrainte bien que les germes originels les constituant aient chacun un point d'ancrage sur le SiC. Les points représentant les échantillons aux différents stades de la coalescence se révèlent très proches des valeurs caractéristiques du GaN relaxé. La contrainte mesurée est donc similaire que l'on observe les germes originels (échantillon a) ou des îlots microniques. Il est cependant à garder en tête que les bords libres de ces structures de GaN sont encore très nombreux et peuvent

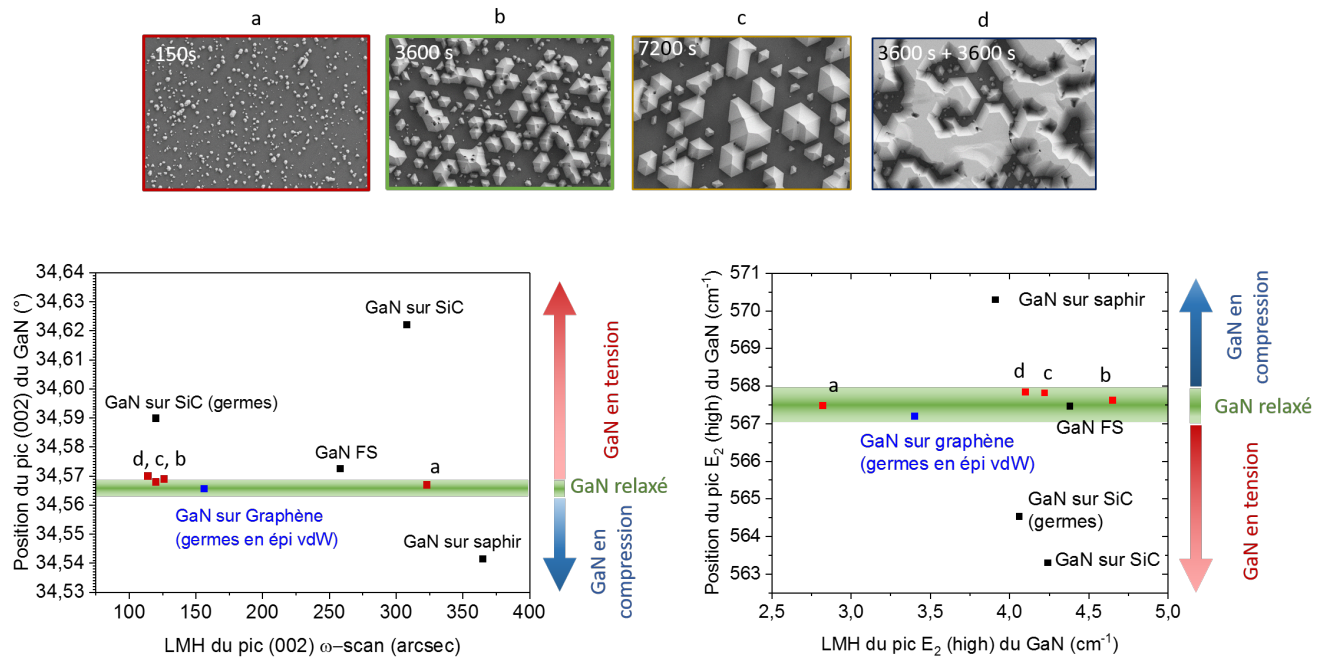


FIGURE 4.13 – Résultats des caractérisations des échantillons de GaN, aux différents stades de la coalescence, par DRX et par spectroscopie Raman. En haut la morphologie du GaN des échantillons observés est rappelée. Le graphe en bas à gauche résume les résultats de DRX : position 2θ du pic [0002] en ordonnée et LMH de la rocking curve en abscisse. De la même manière en bas à droite sont résumés les résultats obtenus par spectroscopie Raman : position et LMH du mode $E_2(\text{high})$ respectivement en ordonnée et en abscisse.

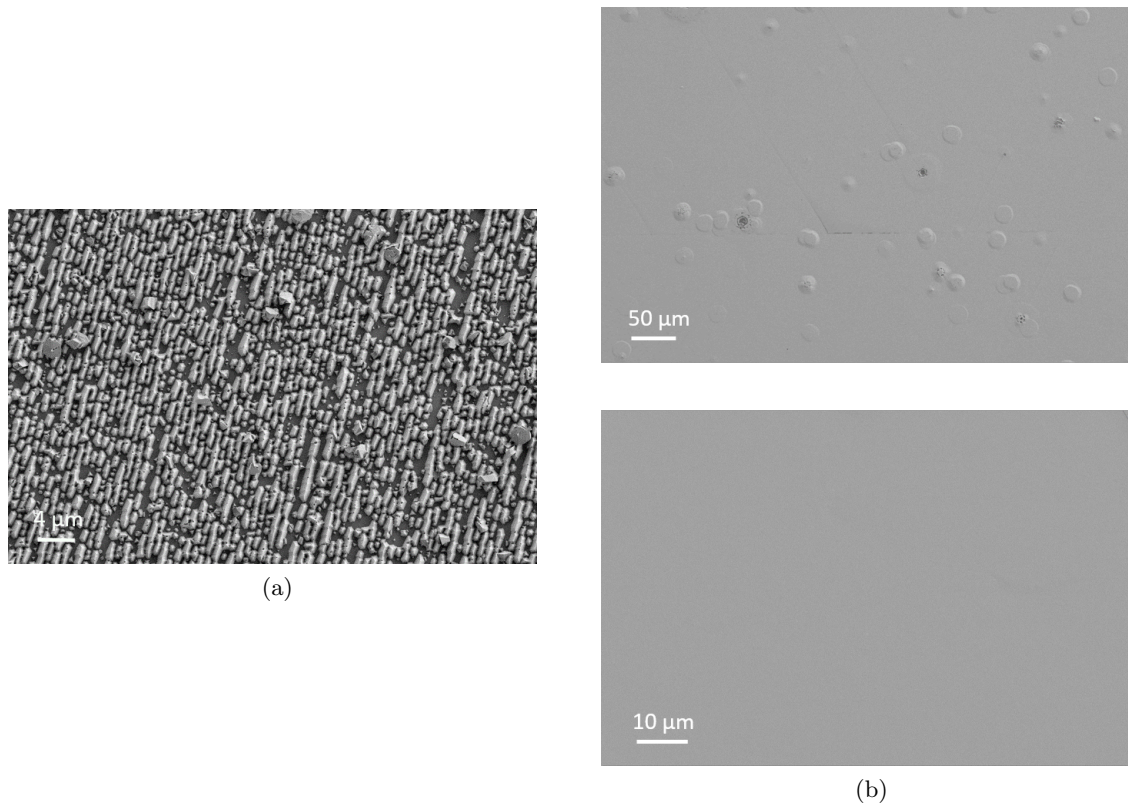


FIGURE 4.14 – (a) Images MEB, en vue de dessus, de la germination (a) et de la coalescence complète (b) du GaN en utilisant une densité élevée d’ouvertures dans le graphène.

donc largement contribuer à la relaxation des contraintes notamment liées à la coalescence des germes.

La mosaïcité autour de la direction $[0002]$ du GaN varie pendant la coalescence. Une évolution importante de LMH de la rocking curve est en effet observée sur les échantillons avant (échantillon a) et après démarrage des phénomènes de coalescence (échantillons b, c et d). La fusion des germes entraîne une diminution remarquable de la mosaïcité qui passe de 320 à environ 120 arcsec. Dans le même temps, la coalescence semble provoquer une diminution de la qualité cristalline du GaN, se traduisant par un élargissement du pic associé au mode de vibration $E_2(\text{high})$ en spectroscopie Raman. Cette observation est très certainement liée à la création des joints de grains au cours de la rencontre des germes originels. En somme, la coalescence des îlots de GaN engendre à la fois une diminution de la mosaïcité dans la direction $[0002]$ mais également une dégradation de la qualité cristalline. L’échantillon le plus avancé dans la coalescence présente tout de même des propriétés honorables qui sont similaires, voire supérieures à celle du GaN freestanding.

Comme nous l’avons vu dans ce paragraphe, la coalescence des germes isolés de GaN est un véritable défi. La croissance latérale des pyramides pour l’obtention d’un film mince n’est en effet pas immédiat. Nous avons précédemment évoqué les différentes pistes qui, d’un point de vue procédé de croissance, peuvent peut être permettre de résoudre ce problème. L’augmentation de la densité de germes est une seconde alternative. La coalescence se trouve facilitée par la

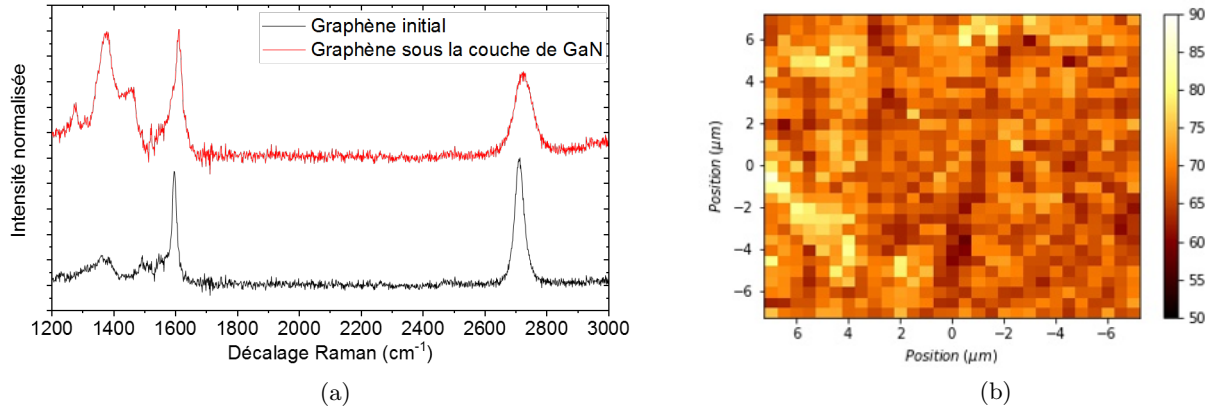


FIGURE 4.15 – (a) Spectres Raman avant et après croissance de la couche de GaN. Ces spectres sont moyennés sur 841 spectres acquis dans une zone de $14 \times 14 \mu\text{m}^2$. (b) Cartographie de la LMH du pic 2D du graphène (I_{2D}). L'échelle est exprimée en cm^{-1} .

réduction de l'espace à combler entre les îlots de GaN. La croissance par hétéroépitaxie sélective a alors été étudiée sur une autre nuance de graphène où le nombre de perforations créées pendant la première étape du procédé est beaucoup plus élevé (graphène dénommé de type 1 dans la section 4.2.3). La figure 4.14(a) rappelle la morphologie et la répartition des îlots de GaN crûs sur ce graphène en utilisant le procédé de nucléation décrit dans ce chapitre (recuit, préparation des ouvertures dans le graphène et germination). En ajoutant l'étape de coalescence, on obtient alors une couche lisse et continue de GaN (cf. figure 4.14(b)).

Sous la couche de GaN, le graphène est toujours présent entre les centres de germination. Les spectres Raman du graphène avant et après croissance sont présentés sur la figure 4.15(a). Une modification prononcée de la forme des pics G et 2D apparaît. L'analyse fine du pic D est compromise par la présence des seconds ordres des modes de vibrations du GaN. Les caractéristiques du pic 2D ne sont quant à elles pas affectées que ce soit par le signal du SiC qui a été déconvolué ou par le signal du GaN. Nous avons donc choisi dans cette étude de concentrer notre attention sur ce pic.

La figure 4.15(b) présente une cartographie de la LMH du pic 2D (I_{2D}) du spectre Raman du graphène acquise à travers la couche de GaN. La présence de ce pic est caractéristique de l'existence du graphène. Les ouvertures créées dans le réseau du graphène ne se sont pas considérablement élargies au cours de la croissance du GaN puisqu'avec la résolution spatiale offerte par la micro-spectroscopie Raman ($\approx 500 \text{ nm}$) aucune perforation n'est observée. La coalescence des germes initiaux de GaN se fait donc bel et bien à la surface du graphène. La très importante largeur du pic 2D observée sur cette échantillon (entre 60 et 85 cm^{-1}) ne peut pas être uniquement associée à la transformation de la couche tampon en seconde couche de graphène. Une bicouche de graphène sur SiC est plutôt caractérisée par $I_{2D} \approx 50 \text{ cm}^{-1}$. Les couches de graphène présentes sous la couche de GaN ne sont donc pas parfaites et contiennent très certainement une densité de défauts importante.

Dans ce paragraphe nous avons décrit les défis liés à la coalescence des pyramides initialement formées par hétéroépitaxie sélective. Différentes stratégies peuvent être abordées pour parvenir à

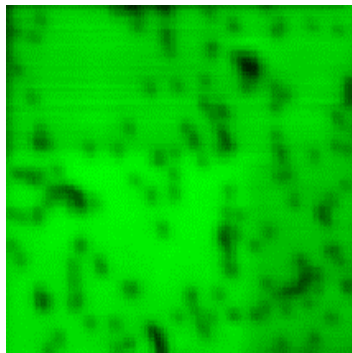


FIGURE 4.16 – Cartographie de la surface d’une couche de GaN ($4.5 \times 4.5 \mu\text{m}^2$) obtenue par cathodoluminescence à température ambiante et à une tension d’accélération des électrons de 5 keV (ce qui donne une profondeur de pénétration d’environ 150 nm).

la synthèse d’un film continu de GaN par ce processus tout en transformant le graphène comme masque pour la croissance sélective de manière in-situ, dans le réacteur d’EVPOM. Au cours de ces travaux, l’obtention d’une couche continue de GaN a été démontrée en jouant sur la densité de germes et donc sur la densité d’ouvertures créées dans le graphène au cours de la première étape du procédé que nous avons développé.

4.4 La qualité cristalline du GaN

La qualité des couches de GaN obtenues par cette technique de croissance doit alors être caractérisée pour comparer ses propriétés à celles du matériau traditionnellement utilisé (GaN sur saphir, GaN FS, etc). Dans un premier temps, il convient d’analyser en détail les images MEB présentées sur la figure 4.14(b). Des domaines de plusieurs dizaines de microns apparaissent parfaitement lisses. Des défauts de surface sont également visibles et pourraient sans doute être éliminés en ajustant les conditions de croissance. Des éléments plus discrets mais beaucoup plus problématiques sont également observés : des fissures. Elles semblent être alignées selon les directions cristallographiques du GaN puisqu’elles sont toutes orientées de la même manière modulo 60° . Elles témoignent d’une contrainte en tension de la couche déposée par hétéroépitaxie sélective due aux différences de paramètres de maille et de dilatation thermique entre le GaN et le substrat de SiC.

La densité de dislocations traversantes dans la couche de GaN est grossièrement estimée par cathodoluminescence. Ces défauts dans la couche déposée sont des centres de recombinaison non radiatifs et apparaissent donc clairement par des points noirs sur les cartographies (cf. figure 4.16). A partir de ces images, la densité de dislocations traversantes est estimée à 10^9 cm^{-2} dans la couche de GaN issue de l’hétéroépitaxie sélective sur SiC (en utilisant le graphène comme masque). L’ordre de grandeur de cette densité est similaire à celle communément associée au GaN directement crû sur saphir. Les premiers essais de croissance de GaN par cette technique donnent d’ores et déjà une très bonne qualité de matériau.

Reprenons la figure qui résume les résultats de caractérisation du GaN par DRX et spectroscopie Raman présentée précédemment et ajoutons les points représentatifs de la couche de GaN coalescée (points rouges sur les figures 4.17(a) et 4.17(b)). Les deux techniques confirment

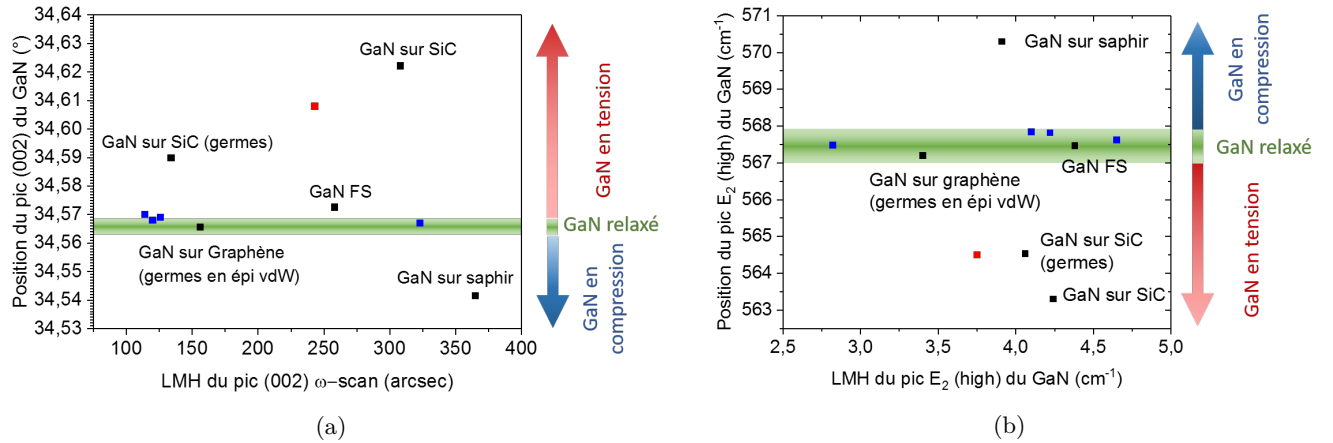


FIGURE 4.17 – (a) Résultats de DRX dans la direction $[0002]$ du GaN : position 2θ du pic en ordonnée et LMH de la rocking curve en abscisse. (b) Résultats obtenus par spectroscopie Raman en étudiant le mode $E_2(\text{high})$ du GaN : la position et la LMH du pic associé sont respectivement en ordonnée et en abscisse du graphe. Sur ces deux figures, les points bleus rappellent les échantillons précédents où la coalescence des germes n'était que partielle. Les points rouges sont caractéristiques de la couche de GaN crûe par hétéroépitaxie sélective sur SiC avec le graphène comme masque.

la contrainte résiduelle en tension qui réside dans la couche de GaN. L'apparition de fissures, conséquence de cette contrainte, est rédhibitoire pour l'utilisation de la couche. Pourtant, la qualité cristalline qu'elle présente (en terme de LMH de la rocking curve) est tout au moins comparable à celle du saphir / GaN ou du GaN FS alors que le procédé de croissance n'a pas encore été optimisé.

Enfin les caractéristiques optiques de ces couches de GaN issues de l'hétéroépitaxie sélective sont mesurées par PL à basse température (cf. figure 4.18). Le bord de bande du spectre présente un pic unique centré à 3.465 eV ce qui confirme l'état de contrainte (dans le plan) en tension du GaN. Les pics à 3.205 eV et 3.400 eV sont quant à eux associés à des défauts cristallins présents dans le matériau. Nous avons associé le premier à l'interaction des excitons avec les défauts ponctuels [27] tandis que le second est attribué à la présence de fautes d'empilement (BSF) [27, 28]. La nature du pic observé à 3.257 eV est quant à elle source de questionnement et nous préférons ici ne pas nous avancer. A basse énergie, vers 2.2 eV, aucune bande jaune n'est observée. Bien que les couches de GaN présentées dans ce chapitre contiennent des défauts structuraux (BSF, défauts ponctuels et dislocations), sa qualité cristalline semble d'ores et déjà similaire à celle des couches de GaN épitaxiées sur saphir dont le procédé de croissance a été longuement optimisé.

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, l'utilisation du graphène comme masque pour la croissance sélective de GaN sur SiC a été investiguée. Sa très faible énergie de surface confère au graphène une sélectivité remarquable et en fait un candidat potentiel pour jouer le rôle de masque. Sa nature mais aussi

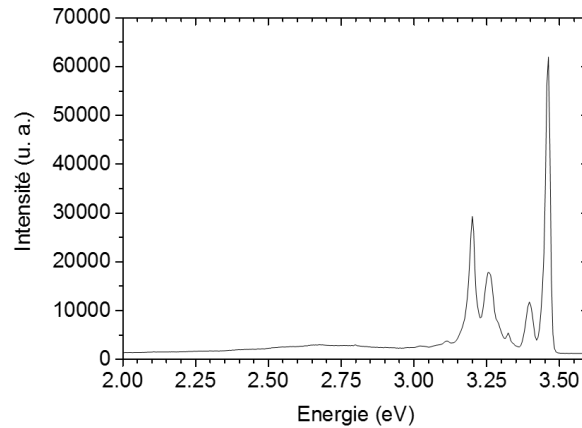


FIGURE 4.18 – Spectre PL caractéristique des couches de GaN issues de l’hétéroépitaxie sélective. Les conditions de mesures sont les suivantes : $T = 20\text{ K}$, $P_{laser} = 3.4\text{ mW}$, $\lambda_{laser} = 325\text{ nm}$.

ses propriétés électroniques et thermiques le différencient clairement des matériaux diélectriques classiquement utilisés (SiN ou SiO₂). L’intégration du graphène comme masque de croissance peut alors avoir un intérêt technologique.

Nous avons également démontré dans ce chapitre que la création des ouvertures dans le graphène peut être faite in-situ, dans le réacteur d’EVPOM, juste avant d’entamer la croissance. L’utilisation du graphène comme masque est alors un moyen de s’affranchir de toutes les étapes technologiques nécessaires à la préparation du masque sur le substrat de croissance. Le mécanisme de dégradation qui conduit à la formation des ouvertures dans le réseau du graphène n’est pas complètement compris. Les comportements de plaques de graphène élaborées dans les mêmes conditions varient. Différentes densités de perforations peuvent alors être atteintes. Nous pensons que la dégradation sélective du graphène est intimement liée à la présence de défauts dans son réseau initial mais n’avons réussi à le démontrer. Entre les ouvertures, le graphène reste intègre. Il peut donc être directement transformé en masque pour la croissance sélective du GaN dans le réacteur d’EVPOM.

La germination du GaN débute ensuite dans ces ouvertures, directement sur le SiC. Les îlots ainsi formés présentent une morphologie pyramidale définie par les plans r du GaN. Ces facettes sont très stables en présence d’hydrogène atomique car passivées par des liaisons N-H. Cette dernière espèce étant présente dans le réacteur suite aux décompositions de l’ammoniac et/ou du dihydrogène, la croissance latérale des germes de GaN est extrêmement lente. Deux voies sont alors possibles pour pallier ce problème et aller vers la synthèse d’un film mince continu. La première solution consiste à optimiser les conditions de croissance du GaN pour favoriser la croissance latérale et ainsi obtenir une couche mince uniforme. La réduction de l’espace inter germes est une seconde solution. La proximité des îlots facilite en effet leur coalescence. En travaillant sur cette seconde stratégie, nous avons ainsi montré qu’un film mince de GaN pouvait être élaboré par épitaxie sélective en utilisant le graphène comme masque.

La qualité cristalline du matériau déposé est déjà tout au moins comparable à celles des couches de GaN usuelles (saphir / GaN, GaN FS) alors que le procédé de coalescence n’a pas été

intensivement étudié. Malheureusement, la contrainte en tension générée par l'épitaxie sélective du GaN sur SiC fait apparaître des fissures dans la couche déposée. Les centres de germination (ouvertures dans le réseau du graphène) se révèlent être des points d'ancrage du GaN sur le substrat de SiC qui contraignent la couche déposée. La présence d'une interface de VdW entre le GaN et le graphène (en dehors des centres de germination) ne permet pas la relaxation complète des contraintes résiduelles. Une optimisation de la densité d'ouvertures créées dans le réseau du graphène peut peut-être permettre une réduction de la contrainte dans les couches et ainsi limiter la formation de fissures. On peut alors imaginer qu'il existe un compromis en terme de densité de perforations du masque permettant à la fois la synthèse d'un film mince complet et la réduction de la contrainte dans la couche déposée. Par ailleurs, le processus de transformation in-situ du graphène en masque pour la croissance sélective, décrit dans ce chapitre, peut peut-être être utilisé dans d'autres configurations où l'épitaxie du GaN génère une contrainte en compression dans le matériau (graphène sur saphir par exemple).

Références du chapitre 4

- [1] S. Gradečak, P. Stadelmann, V. Wagner, and M. Illegems, “Bending of dislocations in GaN during epitaxial lateral overgrowth,” *Applied Physics Letters*, vol. 85, pp. 4648–4650, Nov. 2004.
- [2] Y. Kato, S. Kitamura, K. Hiramatsu, and N. Sawaki, “Selective growth of wurtzite GaN and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ on GaN/sapphire substrates by metalorganic vapor phase epitaxy,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 144, pp. 133–140, Dec. 1994.
- [3] P. Vennéguès, B. Beaumont, S. Haffouz, M. Vaille, and P. Gibart, “Influence of in situ sapphire surface preparation and carrier gas on the growth mode of GaN in MOVPE,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 187, pp. 167–177, May 1998.
- [4] J. Hertkorn, F. Lipski, P. Brückner, T. Wunderer, S. B. Thapa, F. Scholz, A. Chuvilin, U. Kaiser, M. Beer, and J. Zweck, “Process optimization for the effective reduction of threading dislocations in MOVPE grown GaN using in situ deposited SiN_x masks,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, pp. 4867–4870, Nov. 2008.
- [5] S. Wang, Y. Zhang, N. Abidi, and L. Cabrales, “Wettability and Surface Free Energy of Graphene Films,” *Langmuir*, vol. 25, pp. 11078–11081, Sept. 2009.
- [6] Y. Hirota, Y. Shirai, H. Iha, Y. Kito, M. Suzuki, H. Kato, N. Yamamoto, T. Maruyama, and S. Naritsuka, “Selective growth of (001) GaAs using a patterned graphene mask,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 401, pp. 563–566, Sept. 2014.
- [7] R. Puybaret, G. Patriarche, M. B. Jordan, S. Sundaram, Y. E. Gmili, J.-P. Salvestrini, P. L. Voss, W. A. de Heer, C. Berger, and A. Ougazzaden, “Nano selective area growth of GaN by MOVPE on 4h-SiC using epitaxial graphene as a mask : towards integrated III-nitride / graphene / SiC electronics and optoelectronics,” *arXiv :1510.04513 [cond-mat]*, Oct. 2015. arXiv : 1510.04513.
- [8] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. A. Zakharov, and U. Starke, “Quasi-free Standing Epitaxial Graphene on SiC by Hydrogen Intercalation,” *Physical Review Letters*, vol. 103, Dec. 2009. arXiv : 0911.1953.
- [9] C. Yu, X. Chen, F. Zhang, L. Sun, T. Li, X. Xu, and X. Zhao, “Uniform coverage of quasi-free standing monolayer graphene on SiC by hydrogen intercalation,” *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, vol. 28, pp. 3884–3890, Feb. 2017.
- [10] J. Kunc, M. Rejhon, and P. Hlídek, “Hydrogen intercalation of epitaxial graphene and buffer layer probed by mid-infrared absorption and Raman spectroscopy,” *AIP Advances*, vol. 8, p. 045015, Apr. 2018.
- [11] F. Varchon, P. Mallet, J.-Y. Veillen, and L. Magaud, “Ripples in epitaxial graphene on the Si-terminated SiC(0001) surface,” *Physical Review B*, vol. 77, p. 235412, June 2008.
- [12] P. Lauffer, K. V. Emtsev, R. Graupner, T. Seyller, L. Ley, S. A. Reshanov, and H. B. Weber, “Atomic and electronic structure of few-layer graphene on SiC(0001) studied with scanning tunneling microscopy and spectroscopy,” *Physical Review B*, vol. 77, p. 155426, Apr. 2008.

- [13] S. Goler, C. Coletti, V. Piazza, P. Pingue, F. Colangelo, V. Pellegrini, K. V. Emtsev, S. Forti, U. Starke, F. Beltram, and S. Heun, “Revealing the atomic structure of the buffer layer between SiC(0001) and epitaxial graphene,” *Carbon*, vol. 51, pp. 249–254, Jan. 2013.
- [14] N. P. Guisinger, G. M. Rutter, J. N. Crain, C. Heiliger, P. N. First, and J. A. Stroscio, “Atomic-scale investigation of graphene formation on 6h-SiC(0001),” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 26, pp. 932–937, July 2008.
- [15] D. Du, D. J. Srolovitz, M. E. Coltrin, and C. C. Mitchell, “Systematic Prediction of Kinetically Limited Crystal Growth Morphologies,” *Physical Review Letters*, vol. 95, p. 155503, Oct. 2005.
- [16] S. F. Li, S. Fuendling, X. Wang, S. Merzsch, M. A. M. Al-Suleiman, J. D. Wei, H.-H. Wehmann, A. Waag, W. Bergbauer, and M. Strassburg, “Polarity and Its Influence on Growth Mechanism during MOVPE Growth of GaN Sub-micrometer Rods,” *Crystal Growth & Design*, vol. 11, pp. 1573–1577, May 2011.
- [17] X. J. Chen, G. Perillat-Merceroz, D. Sam-Giao, C. Durand, and J. Eymery, “Homoepitaxial growth of catalyst-free GaN wires on N-polar substrates,” *Applied Physics Letters*, vol. 97, p. 151909, Oct. 2010.
- [18] J. E. Northrup and J. Neugebauer, “Strong affinity of hydrogen for the GaN (000-1) surface : Implications for molecular beam epitaxy and metalorganic chemical vapor deposition,” *Applied Physics Letters*, vol. 85, pp. 3429–3431, Oct. 2004.
- [19] R. M. Feenstra, Y. Dong, C. D. Lee, and J. E. Northrup, “Recent developments in surface studies of GaN and AlN,” *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 23, pp. 1174–1180, May 2005.
- [20] K. Hiramatsu, K. Nishiyama, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, and T. Maeda, “Recent Progress in Selective Area Growth and Epitaxial Lateral Overgrowth of III-Nitrides : Effects of Reactor Pressure in MOVPE Growth,” *physica status solidi (a)*, vol. 176, no. 1, pp. 535–543.
- [21] S. Kitamura, K. Hiramatsu, and N. Sawaki, “Fabrication of GaN Hexagonal Pyramids on Dot-Patterned GaN/Sapphire Substrates via Selective Metalorganic Vapor Phase Epitaxy,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 34, p. L1184, Sept. 1995.
- [22] B. Beaumont, S. Haffouz, and P. Gibart, “Magnesium induced changes in the selective growth of GaN by metalorganic vapor phase epitaxy,” *Applied Physics Letters*, vol. 72, pp. 921–923, Feb. 1998.
- [23] X. Zhang, P. D. Dapkus, and D. H. Rich, “Lateral epitaxy overgrowth of GaN with NH₃ flow rate modulation,” *Applied Physics Letters*, vol. 77, pp. 1496–1498, Aug. 2000.
- [24] V. Y. Davydov, Y. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M. B. Smirnov, A. P. Mirgorodsky, and R. A. Evarestov, “Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN,” *Physical Review B*, vol. 58, pp. 12899–12907, Nov. 1998.

- [25] V. Y. Davydov, N. S. Averkiev, I. N. Goncharuk, D. K. Nelson, I. P. Nikitina, A. S. Polkovnikov, A. N. Smirnov, M. A. Jacobson, and O. K. Semchinova, “Raman and photoluminescence studies of biaxial strain in GaN epitaxial layers grown on 6h-SiC,” *Journal of Applied Physics*, vol. 82, pp. 5097–5102, Nov. 1997.
- [26] S. Tripathy, S. J. Chua, P. Chen, and Z. L. Miao, “Micro-Raman investigation of strain in GaN and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ /GaN heterostructures grown on Si(111),” *Journal of Applied Physics*, vol. 92, pp. 3503–3510, Sept. 2002.
- [27] M. A. Reshchikov and H. Morkoç, “Luminescence properties of defects in GaN,” *Journal of Applied Physics*, vol. 97, p. 061301, Mar. 2005.
- [28] J. Lähnemann, U. Jahn, O. Brandt, T. Flissikowski, P. Dogan, and H. T. Grahn, “Luminescence associated with stacking faults in GaN,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 47, no. 42, p. 423001, 2014.

5

La croissance de GaN sur graphène pour quelles applications ?

Dans ces travaux nous avons essayé d'illustrer les possibilités et les difficultés liées à la croissance épitaxiale de GaN sur graphène. Une attention particulière doit être portée sur le mécanisme de germination pour différencier les deux configurations que nous avons distinguées : l'hétéroépitaxie VdW sur graphène et l'hétéroépitaxie sélective lorsque le graphène joue le rôle de masque. Le GaN semble alors avoir des propriétés structurales différentes selon qu'il résulte d'un mécanisme de synthèse ou de l'autre. Dans le premier cas, les cristaux microniques de GaN apparaissent sans défauts et relaxés, tandis que dans le second, des gradients de contrainte apparaissent (cf. figure 3.24).

Conscient du mode de croissance employé, le GaN peut alors être utilisé pour différentes applications. Ces travaux se focalisent uniquement sur les applications en photonique pour rester en phase avec les thématiques du laboratoire. Nous verrons aussi qu'au delà de la simple utilisation du GaN, il est possible de tirer parti des propriétés électroniques du graphène pour utiliser l'interface d'épitaxie comme zone active et ainsi concevoir de nouveaux dispositifs. Le graphène est alors utilisé à la fois comme substrat pour l'épitaxie VdW et comme matériau actif.

Ce chapitre balaye quelques exemples illustrant les possibles applications offertes par cette structure graphène / GaN.

5.1 Croissance de structures émissives

5.1.1 Puits quantiques planaires

La croissance de structures émissives a dans un premier temps été étudiée. Des puits quantiques (MQW de l'anglais *multiple quantum wells*) InGaN / GaN ont été épitaxiés sur les différentes structures de GaN pour obtenir une émission dans le visible. Plus précisément, cinq puits d'InGaN sont déposés et séparés par des barrières de GaN.

Les conditions de croissance EPVOM utilisées pour la synthèse des MQW ont été préalablement mises au point sur des substrats plans de GaN sur saphir. Bien que fissurées, nous avons tenté d'utiliser les couches de GaN obtenues par hétéroépitaxie sélective (là où le graphène est utilisé comme masque de croissance) pour supporter l'épitaxie de ces puits quantiques (cf. section 4.4 et figure 4.14). Même si la présence de fissures semble compromettre l'utilisation de ces couches de GaN telles quelles, les réponses optiques des MQW déposés sur ces structures sont

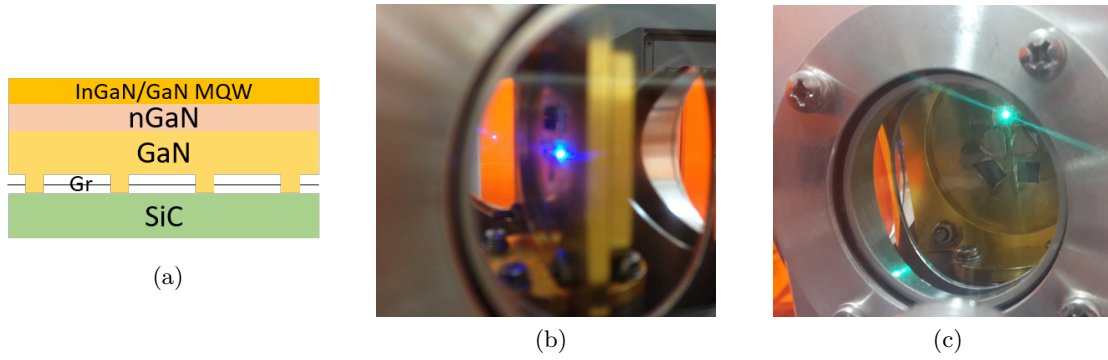


FIGURE 5.1 – (a) Schéma des structures émissives étudiées dans ce paragraphe. (a) et (b) Photographies présentant la photoluminescence des échantillons où des MQW respectivement bleus et verts ont été épitaxiés sur les couches de GaN sur graphène issues de l'épitaxie sélective (où le graphène est utilisé comme masque). Les échantillons sont portés à basse température (20 K) et sont excités optiquement avec un laser à 325 nm.

un juge de paix permettant d'évaluer la qualité du GaN. Des MQW émettant dans le bleu et dans le vert ont donc été épitaxiés sur les couches de GaN présentées dans le chapitre précédent. La figure 5.1 présente la photoluminescence de ces échantillons, largement visible à l'œil nu.

Analysons maintenant plus en détail les caractéristiques de l'échantillon sur lequel les MQW bleus ont été épitaxiés. Pour qualifier l'émission très prononcée de ces structures il convient de la comparer à une structure de référence. La figure 5.2 superpose les spectres caractéristiques des MQW bleus épitaxiés sur le GaN issu de l'hétéroépitaxie sélective sur SiC où le graphène est utilisé comme masque et sur le GaN template (issu de l'épitaxie conventionnelle sur saphir). Pour ces deux structures les cinq puits InGaN / GaN sont déposés en utilisant les mêmes conditions de croissance (alors que la couche de GaN qui les supporte est issue de deux procédés différents (cf. section 4)). Les spectres présentés sont acquis exactement dans les mêmes conditions ($T = 17$ K, $\lambda_{laser} = 325$ nm et $P_{optique} = 5$ mW). En premier lieu on peut s'attacher à l'intensité d'émission de ces deux échantillons. L'échantillon de référence (sur saphir) est seulement 2.5 fois plus intense que celui obtenu sur graphène alors que nos procédés d'hétéroépitaxie sélective sont bien loin d'être optimisés.

La position du maximum d'émission diffère. Un écart de 15 nm est en effet visible en comparant les spectres. Cette variation est associée à une concentration en indium différente dans les MQW d'InGaN des deux échantillons. Plusieurs facteurs peuvent expliquer cette observation. Le coefficient de distribution ($k = \frac{x}{X}$), ratio des concentrations en indium dans la phase solide (x) et dans la phase vapeur (X), n'est pas égal à 1 au cours de la croissance d'InGaN et est très sensible à la température (dans la gamme de températures où l'InGaN est généralement épitaxié) [1,2]. La synthèse des deux échantillons n'a pas été simultanée. Bien que les températures de consigne pour la croissance des MQW aient été similaires, un décalage peut exister. La température d'épitaxie de la zone active de la structure de référence est en effet plus élevée de 7°C. Cette variation de température peut être à l'origine de la variation d'incorporation d'indium et du décalage en longueur d'onde du maximum d'émission des deux structures.

Des effets de contrainte peuvent également jouer un rôle important dans la limitation de

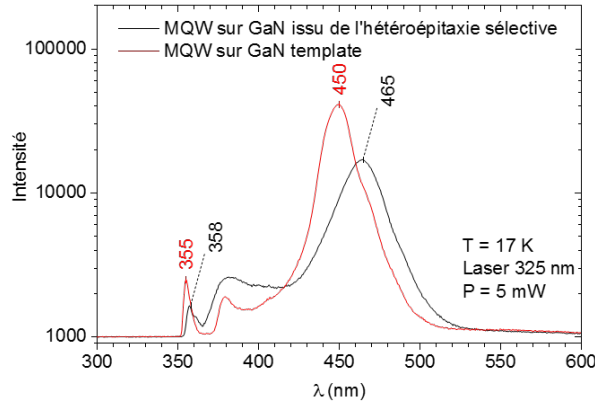


FIGURE 5.2 – Comparaison des spectres de photoluminescence de MQW épitaxiés sur du GaN template (référence) et sur du GaN issu de l’hétéroépitaxie sélective sur SiC où le graphène est utilisé comme masque.

l’incorporation de l’indium dans les MQW : *the composition pulling* en anglais [2]. Le paramètre de maille (dans le plan) de l’InN étant plus grand que celui du GaN ($a_{InN} = 3.538 \text{ \AA}$ et $a_{GaN} = 3.188 \text{ \AA}$), la croissance d’InGaN sur GaN génère une contrainte dans le film épitaxié. La minimisation de l’énergie du système tend alors à limiter l’incorporation d’indium dans la couche et provoque un phénomène de ségrégation de l’indium à l’interface d’épitaxie. Dans le cas de la figure 5.2, les MQW sont épitaxiés sur du saphir / GaN (GaN template) et sur du GaN issu de l’épitaxie sélective sur SiC. Nous avons précédemment vu que ces couches ne sont pas relaxées et qu’elles sont respectivement en compression et en tension dans le plan perpendiculaire à l’axe de croissance (cf. figure 4.17). Ce résultat est aussi visible sur les spectres de photoluminescence en observant la position des pics associés au bord de bande du GaN. L’énergie de la bande interdite du GaN (E_G^{GaN}) est en effet sensible à l’état de contrainte du matériau (cf. paragraphe 1.1.2.2). A basse température, si le GaN est relaxé $E_G^{GaN} \approx 357 \text{ nm}$ alors que s’il est en tension (respectivement en compression) un décalage de ce pic vers les grandes longueurs d’onde (respectivement vers les faibles longueurs d’onde) est visible. Dans notre cas on observe bien $E_G^{GaN \text{ template}} < E_G^{GaN \text{ relaxé}} < E_G^{GaN \text{ épi sélective sur SiC}}$. Le décalage en longueur d’onde de l’émission des MQW des deux structures présentées sur la figure 5.2 peut donc en partie être due à une différence de contrainte des couches de GaN qui supportent leur épitaxie.

Ces deux phénomènes expliquent, tout au moins en partie et dans des proportions qu’il est difficile d’évaluer, les variations d’incorporation d’indium qui sont observées entre deux échantillons où l’InGaN est soit épitaxié à des températures légèrement différentes ou soit sur des couches de GaN caractérisées par des états de contrainte distincts. On peut tout de même noter que la qualité cristalline des couches de GaN obtenues par épitaxie sélective sur SiC (où le graphène est utilisé comme masque) semble relativement bonne puisque l’intensité d’émission est proche de celle de la structure de référence optimisée.

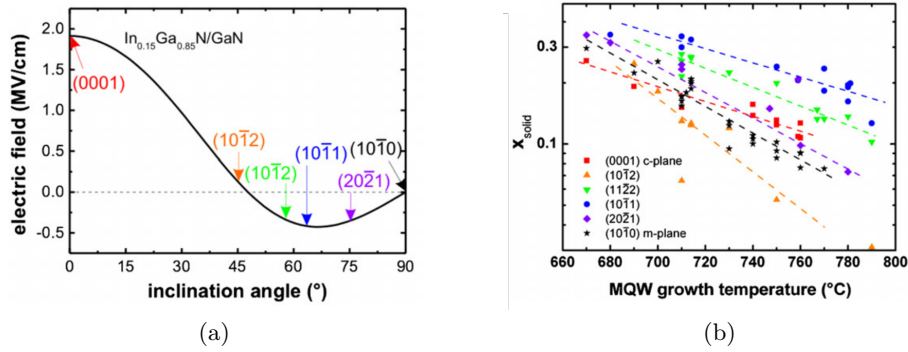


FIGURE 5.3 – (a) Champ électrique, due à la polarisation spontanée, calculé dans les différentes directions de croissance pour des puits quantiques d' $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ d'une épaisseur de 3.6 nm [3]. (b) Concentration molaire en indium dans les MQW épitaxiés sur différents plans de GaN [3].

5.1.2 Puits quantiques sur pyramides

La démonstration de la croissance de cristaux de GaN par épitaxie VdW est le résultat phare des travaux présentés dans ce document. Comme nous n'avons pas pu atteindre la coalescence et l'obtention d'un film mince dans ce schéma de croissance, nous avons étudié les caractéristiques de structures émissives épitaxiées directement sur les pyramides de GaN présentées dans le chapitre 3.

Il peut d'ailleurs se révéler intéressant de faire croître des MQW sur des cristaux présentant ce type de morphologie pyramidale car les puits $\text{InGaN} / \text{GaN}$ sont alors déposés sur les plans r du GaN ($\{10\bar{1}1\}$). Sur ces plans semipolaires, le champ électrique interne dû à la polarisation spontanée est plus faible que sur les plans c (cf. figure 5.3(a)). L'effet Stark confiné quantiquement est alors réduit, permettant une efficacité quantique interne des MQW plus élevée [4]. Comme l'illustre la figure 5.3(b), la croissance de puits quantiques sur les plans r du GaN permet également une incorporation d'indium plus aisée dans les couches d' InGaN et donc une émission à plus grande longueur d'onde.

La figure 5.4(a) présente la structure étudiée. Les pyramides de GaN sont formées de manière auto-organisée et leur taille caractéristique est comprise entre 200 nm et 3 μm . Cinq puits quantiques $\text{InGaN} / \text{GaN}$ sont ensuite épitaxiés sur leurs facettes. Les structures obtenues sont présentées par le biais d'une image MEB sur la figure 5.4(b). Sur cet échantillon, deux familles de cristaux se distinguent par leur morphologie : ceux qui apparaissent sous forme de pyramides à base hexagonale et ceux qui sont tétraédraux. Nous avons précédemment associé cette variation de morphologie des microstructures de GaN à leur mécanisme de croissance (cf. section 3.3.1.3). Les cristaux issus de l'épitaxie sélective sur SiC sont caractérisés par une forme pyramidale à base hexagonale tandis que ceux issus de l'épitaxie VdW, par une forme tétraédrale. L'échantillon étudié comporte donc des microstructures émissives obtenues par ces deux mécanismes de germination différents.

La photoluminescence de ces structures est dans un premier temps étudiée de manière macroscopique. L'échantillon, porté à basse température, est exposé à un faisceau laser de longueur d'onde 405 nm. La figure 5.5 expose les spectres caractéristiques de l'échantillon présenté sur la

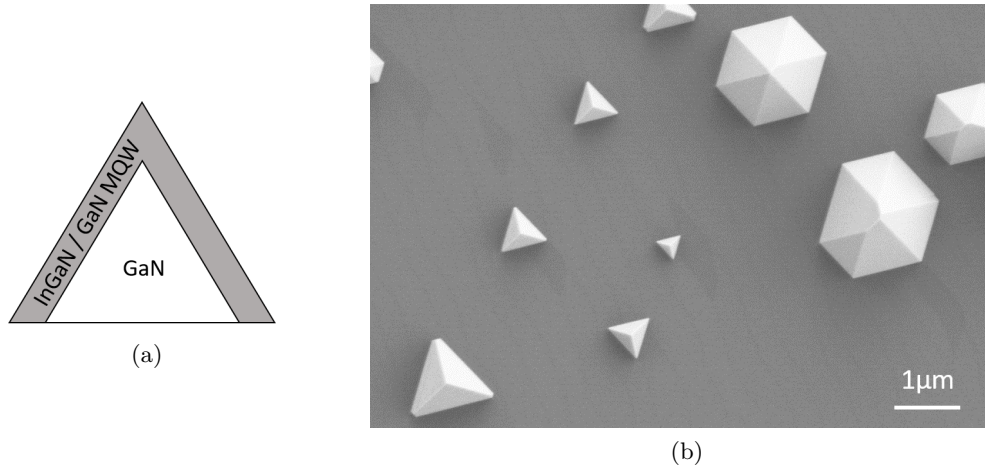


FIGURE 5.4 – (a) Schéma en coupe des pyramides de GaN sur lesquelles sont épitaxiés les MQW. (b) Image MEB, en vue de dessus, des pyramides sur lesquelles sont épitaxiés les MQW.

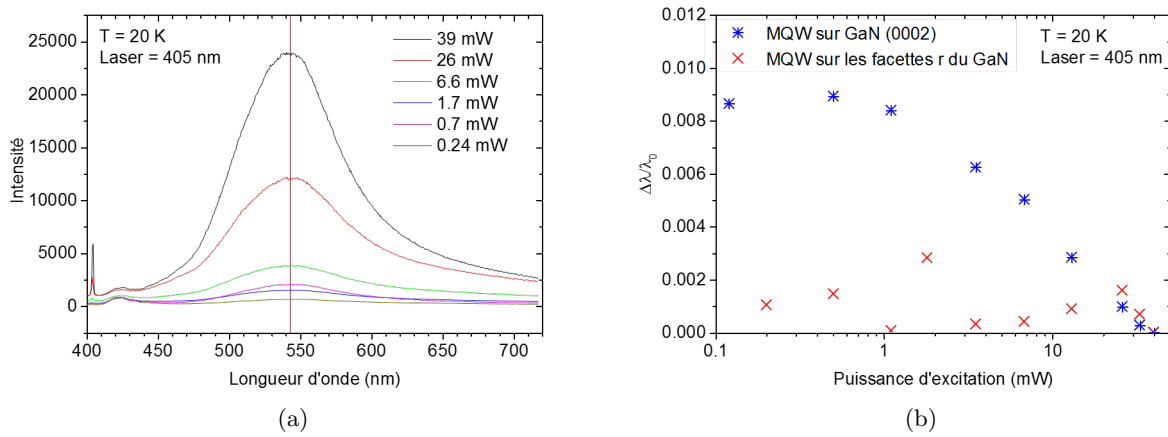


FIGURE 5.5 – (a) Spectres de photoluminescence caractéristiques d'un échantillon sur lequel les MQW sont épitaxiés sur les facettes des pyramides. La réponse de l'échantillon est mesurée à différentes puissances optiques. (b) Evolutions du décalage relatif de la longueur d'onde du pic d'émission de MQW épitaxiés sur des plans r et c du GaN, en fonction de la puissance d'excitation. Pour chaque échantillon, la longueur d'onde de référence (λ_0) est celle mesurée pour une puissance d'excitation de 40 mW.

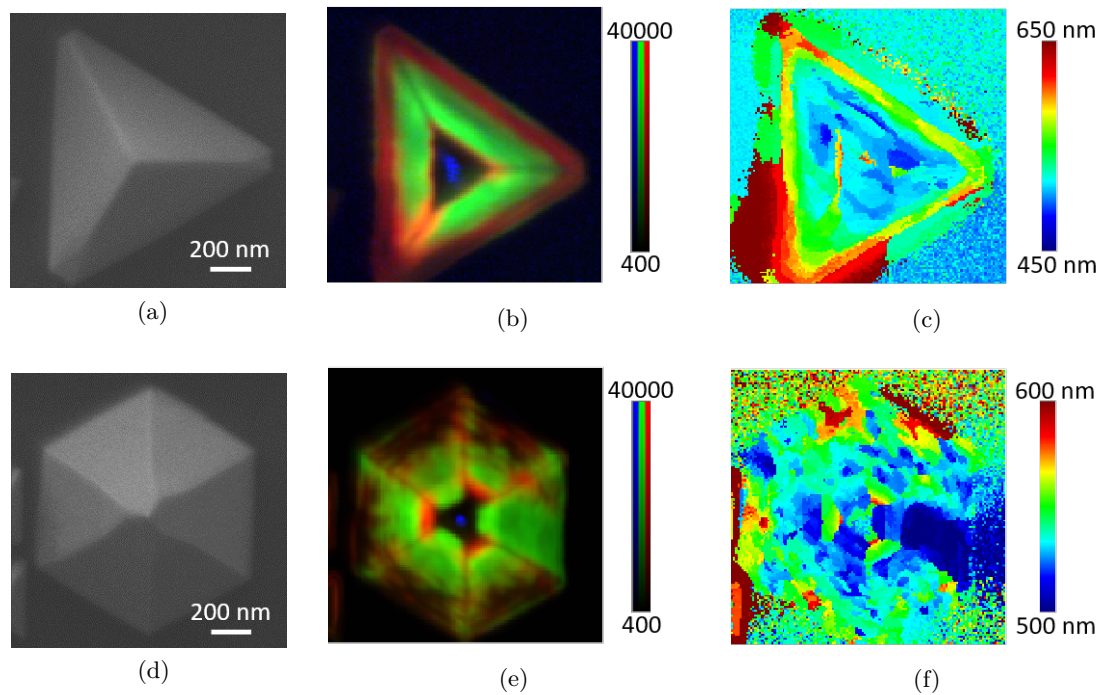


FIGURE 5.6 – Images issues des observations en cathodoluminescence (a-c) d'un cristal tétraédral et (d-f) d'une pyramide à base hexagonale. (a) et (d) Images MEB des cristaux étudiés. (b) et (e) Cartographies des intensités intégrées dans trois gammes spectrales : bleu 360-430 nm, vert 480-550 nm et rouge 550-600 nm. (c) et (f) Cartographie de la longueur d'onde du maximum d'intensité.

figure 5.4(b), à différentes puissances optiques incidentes. L'émission des MQW est caractérisée par un pic unique centré à 530 nm (dans le vert), d'une LMH estimée à 90 nm. L'exposition de l'échantillon à différentes puissances optiques incidentes ne modifie pas la position du pic d'émission des MQW alors que cette dernière varie pour des puits épitaxiés sur le plan c du GaN (cf. figure 5.5(b)). La croissance des MQW sur les plans semipolaires du GaN permet donc une réduction de l'effet Stark confiné quantiquement.

Ces premières caractérisations optiques des puits quantiques ne permettent pas de différencier l'émission de chacune des deux familles de cristaux de GaN que nous avons identifiées. Pour obtenir la résolution spatiale nécessaire à cette étude, une analyse par cathodoluminescence a été menée. Les expériences sont faites à basse température (10 K) avec une tension d'accélération des électrons de 3 keV. La figure 5.6 donne une première comparaison de deux germes d'environ 1 μm , l'un tétraédral et l'autre pyramidal à base hexagonale. Les cartographies des intensités intégrées dans trois gammes spectrales (en bleu de 360 à 430 nm, en vert de 480 à 550 nm et en rouge de 550 à 600 nm) mettent en avant la gamme d'émission majoritaire en chaque point des deux cristaux. Globalement les deux structures émettent principalement dans la plage 480 - 550 nm, ce qui est en accord avec les mesures de photoluminescence faites à l'échelle macroscopique. En revanche, la comparaison dans le détail de ces deux cartographies fait apparaître des différences notables. L'émission du tétraèdre semble être directement corrélée à la morphologie du cristal puisqu'elle respecte sa symétrie et que chaque domaine d'émission est très homogène. Au

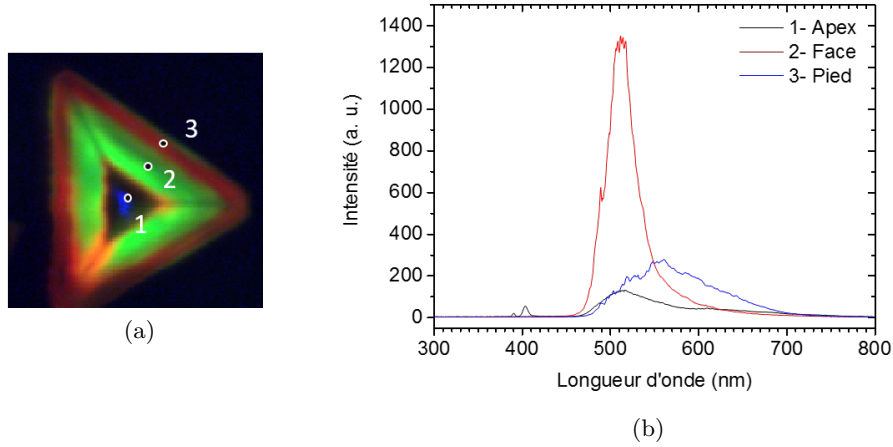


FIGURE 5.7 – (b) Spectres de cathodoluminescence mesurés aux points indiqués sur la figure (a).

contraire, la répartition des domaines d'émissions aux différentes longueurs d'onde, sur chacune des facettes de la pyramide à base hexagonale, est bien moins symétrique. En plus, les domaines apparaissent moins homogènes, nébuleux. Nous avons précédemment démontré que les cristaux de GaN obtenus par épitaxie sélective sont defectueux alors que ceux issus de l'épitaxie VdW ne le sont pas (cf. paragraphe 3.3.1.3). Cette différence de densité de défauts peut être un argument avancé pour expliquer cette différence de comportement. La plus forte defectuosité des pyramides à base hexagonale expliquerait ainsi la plus importante dissymétrie de l'émission constatée. Au contraire, l'absence ou le très faible nombre de défauts dans les tétraèdres laisserait pleinement exprimer la symétrie du cristal dans la répartition de l'incorporation de l'indium et donc dans la répartition de l'émission des MQW.

Les cartographies présentant cette fois-ci la longueur d'onde du maximum d'intensité dans le spectre d'émission des deux cristaux sont présentées sur les figures 5.6(c) et 5.6(f). La répartition de ce paramètre dans le cas du tétraèdre respecte assez bien la morphologie du cristal. En observant uniquement cette figure on peut d'ailleurs deviner la forme du cristal. En revanche, dans le cas de la pyramide à base hexagonale, la répartition de ce paramètre est beaucoup plus hétérogène. La comparaison de ces deux figures conforte donc les interprétations avancées après l'observation des cartographies présentant les intensités d'émission.

Pour rentrer un peu plus dans le détail, l'évolution des spectres de cathodoluminescence sur une face du tétraèdre est présentée sur la figure 5.7. A l'apex de la pyramide, l'intensité mesurée est très faible, laissant même apparaître le bord de bande du GaN. On peut alors estimer que l'incorporation d'indium dans cette zone est très faible. A l'inverse, au pied de la pyramide les MQW présentent une émission aux grandes longueurs d'onde (vers le rouge). Entre les deux, un domaine présente une émission très intense dans le vert. L'interprétation de cette observation est délicate d'autant plus que le comportement habituellement rapporté sur les MQW épitaxiés sur des pyramides issues de l'épitaxie sélective est opposé : la longueur d'onde d'émission augmente avec l'altitude du point considéré [5–7]. Dans la littérature, cette variation est à la fois associée à la longueur de diffusion plus importante des atomes d'indium par rapport aux atomes de gallium

et au gradient de contrainte qui existe dans les pyramides (plus l'altitude est élevée et plus la relaxation est prononcée). Dans notre cas, nous avons vu que les tétraèdres de GaN obtenus par épitaxie VdW sont entièrement relaxés, l'état de contrainte du GaN n'influence donc pas l'incorporation d'indium le long des facettes. Bien que nous n'ayons pu donner une explication à la variation de longueur d'onde d'émission sur ces plans, des pistes sont à explorer pour espérer donner une interprétation. Le passage d'un masque en SiN à un autre en graphène modifie-t-il profondément la diffusion des espèces au point d'inverser le profil d'incorporation de l'indium ? L'épaisseur des puits quantiques épitaxiés sur les facettes est-elle constante ?

5.2 Utilisation de l'interface faible entre le GaN et le graphène pour le report

L'épitaxie VdW offre de nouvelles perspectives à la fois pour la croissance de couches minces de matériaux cristallins mais également pour leur transfert. Les performances des dispositifs à base de matériaux III-V peuvent être sensibles aux propriétés du substrat utilisé pour leur synthèse (dissipation de la chaleur, etc). Il peut donc être d'intérêt de les transférer sur un substrat hôte judicieusement sélectionné. Différentes techniques ont été développées pour y parvenir : laser lift-off [8], chemical lift-off [9–11], spalling [12], etc. La rupture des liaisons fortes à l'interface d'épitaxie sans générer aucun endommagement de la couche cristalline à transférer reste cependant un réel défi. Le transfert des films minces issus de l'épitaxie VdW peut alors être plus aisé puisque l'interface n'est cette fois-ci régie que par des liaisons faibles, de type VdW. La croissance épitaxiale de semiconducteurs sur des matériaux lamellaires ainsi que leur report a été rapporté par différentes équipes (CdTe sur mica [13], GaN sur h-BN [14–16]). Les couches épitaxiées sont exfoliées mécaniquement en n'utilisant qu'une simple couche d'adhésion qui servira de poignée pour le transfert. Le report de ces couches ne requiert donc pas de procédés technologiques complexes. La séparation entre le substrat de croissance et le matériau épitaxié se fait dans le matériau lamellaire, entre deux feuillets qui le constituent [14, 15].

La croissance d'un film mince de GaN sur SiC / graphène et son report ont d'ores et déjà été rapportés dans la littérature [17]. Kim et al. présentent l'exfoliation et le transfert d'une couche de GaN qu'ils pensent avoir élaboré par épitaxie VdW. Pour ce faire, ils utilisent une technique d'ingénierie de la contrainte qui s'apparente au spalling. Une couche de nickel est déposée sur le GaN pour induire, dans le matériau, la contrainte nécessaire à l'amorçage de la rupture. Cette dernière est localisée au point faible de la structure, à l'interface entre le GaN et le graphène. La couche épitaxiée peut alors être transférée sur un substrat hôte. La figure 5.8 illustre le procédé cyclique qui peut alors être mis en place pour la réutilisation du substrat de graphène sur SiC. Par la même technique, le report d'une structure LED complète est également démontré.

La nécessité d'induire de la contrainte dans la couche à exfolier par l'intermédiaire d'une couche de nickel peut être surprenante. Nous avons précédemment vu que le report de couches épitaxiées sur des matériaux lamellaires (h-BN) peut se faire plus simplement. Dans ce cas la séparation advient à une interface faible, entre deux feuillets du matériau lamellaire. Pourquoi l'exfoliation ne pourrait-elle pas être atteinte de la même manière dans le cas de l'épitaxie VdW où le GaN, le graphène et le SiC sont eux aussi séparés par des interfaces faibles ? Les énergies

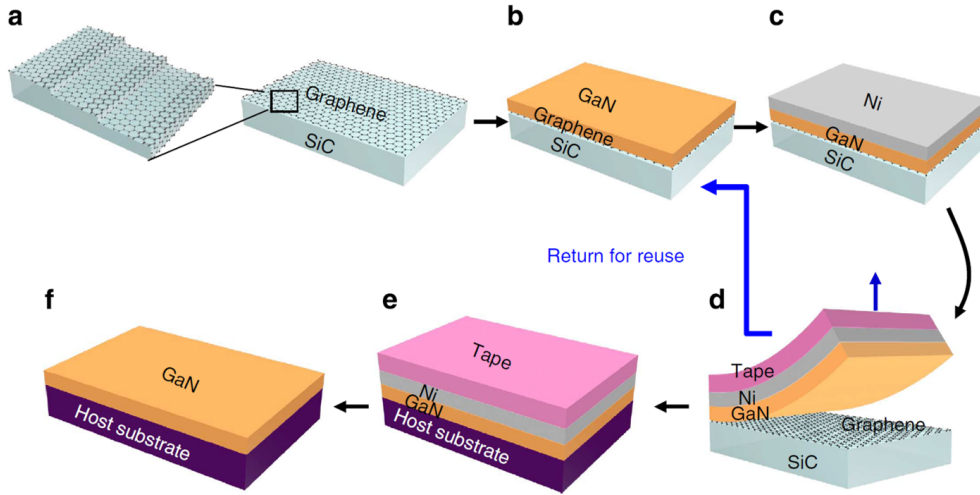


FIGURE 5.8 – Schéma illustrant la méthode d'obtention d'une couche de GaN monocristalline en tirant parti de l'épitaxie VdW [17]. (a) Croissance du graphène par graphitisation du SiC. (b) Epitaxie VdW de GaN sur graphène. (c) Dépôt d'une couche de nickel qui induit la contrainte nécessaire au détachement de la couche de GaN. (d) Exfoliation de la couche de GaN en utilisant un adhésif comme poignée. Le substrat de Graphène sur SiC peut alors être réutilisé. (e) Transfert sur un substrat hôte de la couche de GaN. (f) Suppression de l'adhésif par décomposition thermique et de la couche de nickel par gravure chimique pour obtenir la structure finale : substrat hôte / GaN.

de liaison par atome (γ) aux différentes interfaces différent : $\gamma_{\text{SiC-Graphène}} \approx 106 \text{ meV}$ [18], $\gamma_{\text{h-BN}} \approx 85 \text{ meV}$ [19]. La valeur de $\gamma_{\text{Graphène-GaN}}$ n'a malheureusement jamais été estimée mais il a simplement été observé que $\gamma_{\text{Graphène-GaN}} < \gamma_{\text{SiC-Graphène}}$ [17]. Si l'on suppose que $\gamma_{\text{h-BN}} < \gamma_{\text{Graphène-GaN}} (< \gamma_{\text{SiC-Graphène}})$ on peut alors expliquer pourquoi le GaN épitaxié sur h-BN peut être plus facilement exfolié que celui crû sur SiC / graphène. La séparation de deux plans de h-BN nécessiterait en effet moins d'énergie que la rupture de l'interface entre le GaN et le graphène. Il est cependant difficile de juger si la variation d'énergie de liaison entre les deux configurations suffit à justifier le changement de technique utilisée pour le report.

Dans nos travaux, nous n'avons pas réussi à faire croître une couche complète de GaN par épitaxie VdW. En revanche, la synthèse d'un film mince de GaN a été atteinte par hétéroépitaxie sélective où le graphène est utilisé comme masque. L'exfoliation en utilisant un simple film adhésif ne fonctionnant pas pour le report de ces couches, nous avons alors testé les possibilités de report offertes par la procédure décrite sur la figure 5.8. Une couche de nickel d' $1 \mu\text{m}$ est déposée sur le GaN par évaporation. Elle engendre une contrainte en tension dans le matériau estimée à 800 MPa . A l'aide d'un ruban adhésif la structure GaN / Ni est ensuite pelée mécaniquement. La figure 5.9 présente le résultat des essais que nous avons effectués. Les couches de GaN utilisées ont un état de surface plus défectueux que celles présentées précédemment (paragraphe 4.3) mais sont obtenues par le même procédé. Le pelage s'avère très efficace puisque l'expérience a été répétée sur trois échantillons et, pour tous, l'exfoliation de la couche de GaN a été constatée alors que le procédé de transfert mis en place n'a pas été optimisé (épaisseur et état de contrainte de la couche de Ni, technique de pelage avec le ruban adhésif, etc). En observant en détail le substrat après séparation, on observe tout de même quelques domaines où l'exfoliation ne s'est

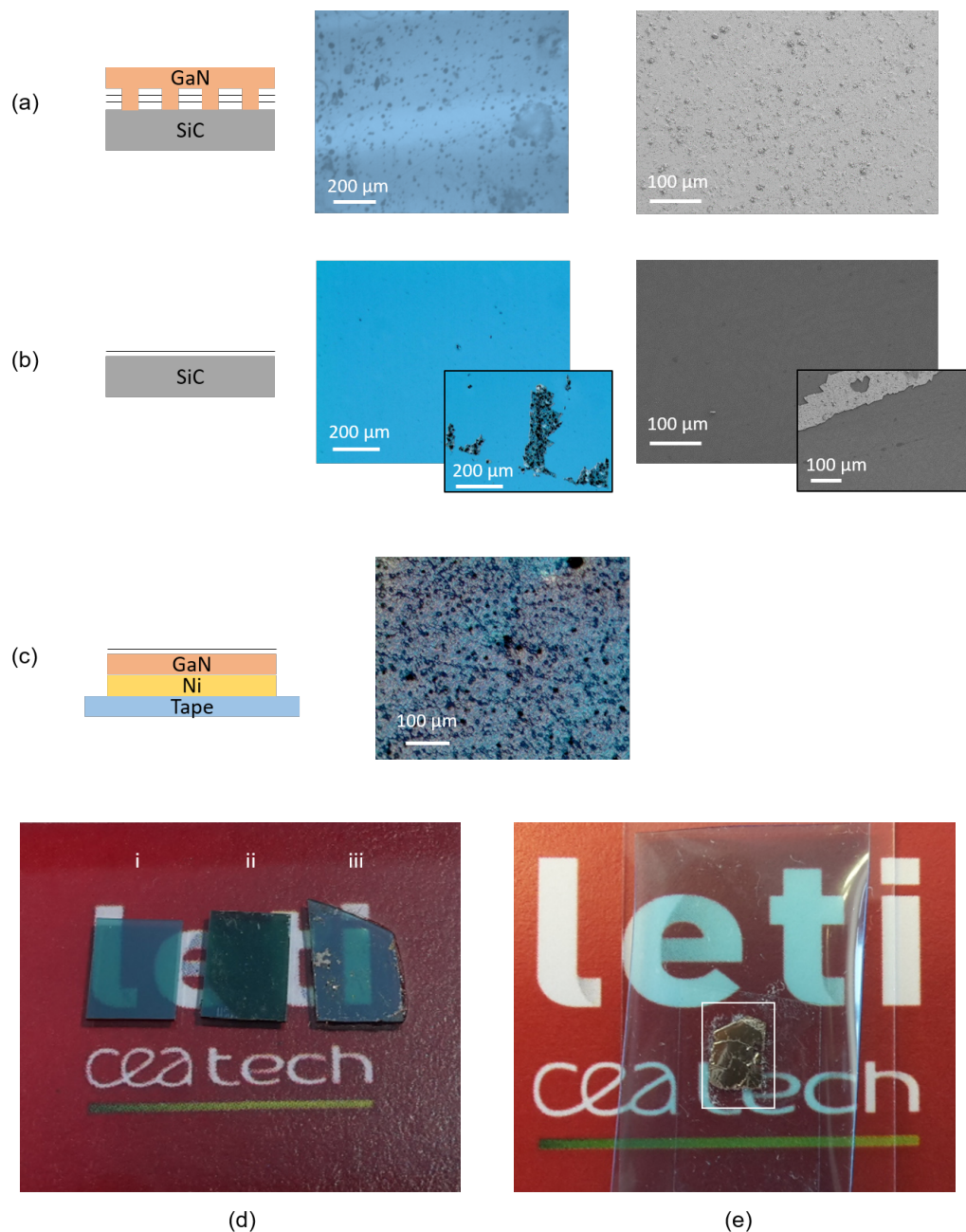


FIGURE 5.9 – Illustration du transfert d’une couche de GaN issue de l’hétéroépitaxie sélective par la technique présentée sur la figure 5.8. Schémas, images en microscopie optique et images MEB (a) de la couche de GaN initiale et (b) du substrat de croissance après exfoliation de la couche. Des inserts sur les images (b) présentent des zones où le pelage n’a pas fonctionné. (c) Schémas et images en microscopie optique de la couche exfoliée. (d) Photographies présentant le substrat de graphène sur SiC avant (i) et après épitaxie de la couche de GaN (ii) et après exfoliation du GaN (iii). (e) Photographie de la couche exfoliée (dans la zone encadrée en blanc).

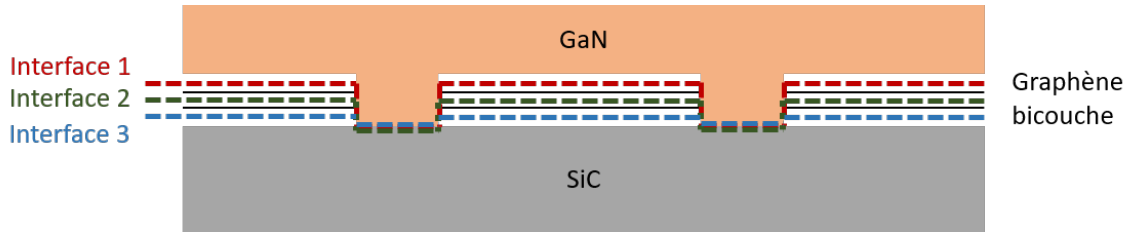


FIGURE 5.10 – Schéma illustrant les trois hétérointerfaces en partie régies par de faibles interactions dans le cas d'une couche de GaN issue de l'hétéroépitaxie sélective sur SiC en utilisant le graphène comme masque.

pas faite (cf. figures 5.9b et 5.9d). Une optimisation du procédé de transfert devrait cependant permettre la séparation intégrale. Sur le ruban adhésif, la couche de GaN est très similaire à celle du départ. Les étapes liées au report de la couche exfoliée sur un substrat hôte n'ont pas été étudiées car elles requièrent un développement technologique important qui n'est en aucun cas au centre de ce travail.

Une fois la possibilité de l'exfoliation démontrée il convient de comprendre à quel endroit la séparation s'opère. Dans notre cas, la couche de GaN est issue de l'épitaxie sélective. L'hétérointerface est donc régie par une association de deux types de domaines : là où il y a des liaisons covalentes entre le GaN et le SiC (aux centres de germination) et là où il y a une interaction faible (là où le graphène joue le rôle de masque). Il est d'ailleurs important de rappeler que, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le procédé de croissance du GaN transforme la couche tampon en seconde couche de graphène. Il existe donc trois hétérointerfaces en partie régies par de faibles interactions (cf. figure 5.10). Nous avons précédemment vu que l'énergie de liaison de l'interface graphène / GaN est plus faible que celle de l'interface SiC / graphène. La rupture devrait alors être amorcée soit à l'interface graphène / GaN soit à l'interface graphène / graphène ($\gamma_{\text{Graphène-Graphène}} \approx 50 \text{ meV}$ [18]). Pour discriminer expérimentalement l'interface de séparation, il suffit donc d'observer où sont les deux feuillets de graphène après exfoliation de la couche de GaN. Deux cartographies Raman de $14 \times 14 \mu\text{m}^2$, l'une du côté substrat (à la surface du SiC) et l'autre du côté GaN ont été faites, chacune faisant apparaître les pics caractéristiques du graphène. La figure 5.11 présente les spectres moyens issus de ces deux mesures. La présence du graphène à la fois sur l'arrière de la couche de GaN exfoliée et sur le substrat de SiC démontre que la séparation est initiée à l'interface graphène - graphène (interface 2 sur la figure 5.10).

Une couche de GaN issue de l'épitaxie sélective en utilisant le graphène comme masque peut donc être exfoliée par la technique d'ingénierie des contraintes qui s'apparente au spalling (cf. figure 5.8). Le report d'une couche de GaN crûe sur graphène par cette technique ne constitue ainsi en aucun cas une preuve que sa synthèse s'est faite par épitaxie VdW, contrairement à ce que l'on peut parfois lire dans la littérature. Les couches de GaN crûes sur h-BN peuvent, quant à elle, être transférée plus simplement en utilisant un ruban adhésif. Il n'y a alors aucune raison qu'une couche de GaN crûe sur un substrat contenant au moins deux couches de graphène ne puisse pas utiliser le même procédé de report car l'énergie de liaison entre deux plans de graphène ($\approx 50 \text{ meV}$ par atome [18]) est plus faible que celle qui lie deux plans de h-BN ($\approx 85 \text{ meV}$ par atome [19]). Il apparait donc très raisonnable de penser qu'une couche de GaN issue

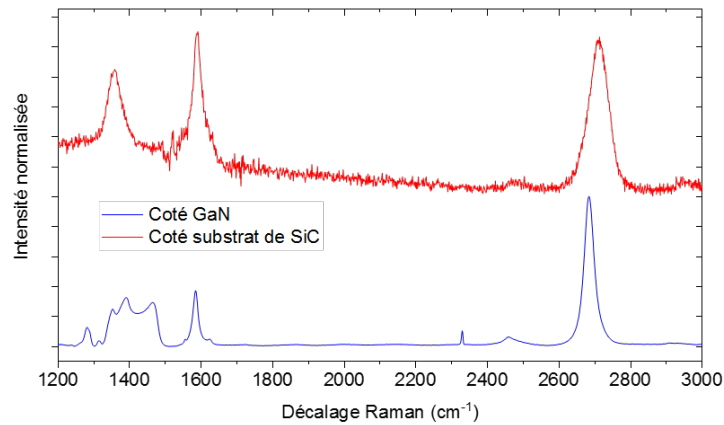


FIGURE 5.11 – Spectres Raman sur le substrat de SiC et sur la face arrière de la couche de GaN après exfoliation.

de l'épitaxie VdW sur le substrat suivant : SiC / couche tampon transformée en seconde couche de graphène / graphène puisse être transférée très simplement en utilisant un ruban adhésif comme poignée pour l'exfoliation mécanique. La possibilité de reporter la couche de GaN sans avoir recours à l'ingénierie des contraintes dans le cas de l'empilement SiC / couche tampon / graphène / GaN reste une question ouverte puisque l'énergie d'interface graphène / GaN n'est pas connue. Kim et al. sous-entendent que ce n'est pas possible mais un doute persiste quant à la nature du mécanisme de croissance du GaN utilisé [17]. L'article expose t-il une couche de GaN véritablement issue de l'épitaxie VdW comme prétendu ?

L'utilisation d'une interface en partie régie par des liaisons de type VdW, comme dans le cas de l'hétéroépitaxie de GaN en utilisant le graphène comme masque, ouvre des perspectives attrayantes pour le transfert de films minces cristallins. Cette technique semble permettre l'obtention d'une interface de rupture très lisse ($\text{RMS} \approx 5 \text{ \AA}$ [17]) qui peut alors faciliter le collage et le transfert de la couche exfoliée sur un substrat hôte. Cette technique de report se distingue donc du spalling conventionnel au cours duquel la rupture est amorcée selon certains plans cristallographiques dans le matériau cristallin. Dans le cas du GaN wurtzite, les plans $\{0001\}$ n'étant pas des plans de clivage, l'interface de rupture induite par le spalling d'une couche crûe dans la direction $[0001]$ est donc très rugueuse ($\approx 500 \text{ nm}$ [20]). La technique développée dans ce paragraphe, combinant l'ingénierie des contraintes empruntée au spalling avec la présence d'une interface faible, apparaît comme une alternative prometteuse pour le report de couches cristallines issues de l'épitaxie sélective. L'utilisation de cette technique de report n'a, à notre connaissance, jamais été étudiée dans le cas de l'épitaxie sélective traditionnelle, où le masque de croissance est en SiN. En supposant que les énergies de liaison aux interfaces graphène / GaN et SiN / GaN soient comparables, on peut alors espérer que cette technique d'exfoliation puisse également être fructueuse dans cette configuration.

5.3 L'interface graphène / GaN comme zone active pour la photodétection

Dans les premiers paragraphes nous avons exposé quelques applications potentielles basées sur l'utilisation du GaN. Le graphène n'est alors utilisé que comme substrat ou masque pour la croissance de GaN. On peut aussi imaginer tirer parti de la nouvelle jonction entre ces deux matériaux. Le graphène dispose de propriétés (notamment électroniques) remarquables qu'il pourrait être judicieux d'exploiter. Dans ce paragraphe, nous allons présenter dans le détail un exemple de réalisation qui exploite pleinement l'interface graphène / GaN issu du dépôt de GaN sur graphène.

5.3.1 Contexte

Le graphène, de par sa faible dimensionnalité, est extrêmement sensible à toute variation électrostatique en son sein ou dans son environnement. Ce matériau a ainsi un avenir très prometteur dans le domaine des capteurs [21]. Sa très faible dimensionnalité est en revanche limitante pour l'absorption de photons et donc pour son utilisation en photonique, notamment pour la réalisation de photodétecteur [22–24]. Le coefficient d'absorption du graphène dans le visible est relativement constant et avoisine 2.3% [25]. Cette valeur est très élevée pour une couche d'épaisseur monotaomique mais n'est pas suffisante pour espérer détecter avec efficacité les photons incidents. La conception de systèmes hybrides graphène / semiconducteur 3D est alors une approche prometteuse pour la photodétection.

Les matériaux III-N sont largement utilisés en photonique que ce soit pour concevoir des systèmes émissifs ou sensibles. En particulier les larges bandes interdites directes du GaN et de l'AlGaIn font d'eux des matériaux adaptés à la photodétection dans la gamme UV [26]. Plusieurs systèmes exploitant leurs propriétés ont d'ailleurs déjà été conçus que ce soit en utilisant un film mince [26] ou des nanofils [27,28]. Il peut alors être judicieux de combiner le GaN avec le graphène pour fabriquer un photodétecteur en tirant parti des propriétés des deux matériaux.

Cette idée d'hybrider le graphène avec un autre matériau a déjà été explorée. Des études expérimentales détaillées sur les systèmes graphène / pentacène [29] ou graphène / boîtes quantiques (QDs pour *quantum dots* en anglais) de semiconducteurs (ZnO [30,31] ou PbS [32,33]) ont déjà été rapportées. Par exemple les QDs de PbS ont été utilisés pour améliorer la sensibilité du graphène dans la gamme infrarouge. Pour ce faire, Konstantatos et al. ont déposé les QDs sur un feuillet de graphène exfolié mécaniquement. Lorsque la structure est illuminée dans l'infrarouge, les trous photogénérés dans le semiconducteur sont transférés dans le graphène alors que les électrons restent piégés dans le PbS à cause de la courbure des bandes d'énergies observée à l'interface entre les deux matériaux [32]. Grâce au temps de vie très élevé des charges piégées dans le PbS, les trous circulent de nombreuses fois dans le graphène avant de se recombiner. Ce mécanisme permet à la structure d'avoir un gain extrêmement élevé, estimé à 10^8 électrons par photon. A travers cet exemple, Konstantatos et al. ont démontré les possibilités offertes par ces systèmes hybrides à base de graphène pour la fabrication de nouvelles architectures pour la photodétection.

Ces dispositifs profitent pleinement de l'interface graphène / semiconducteur. La nature des

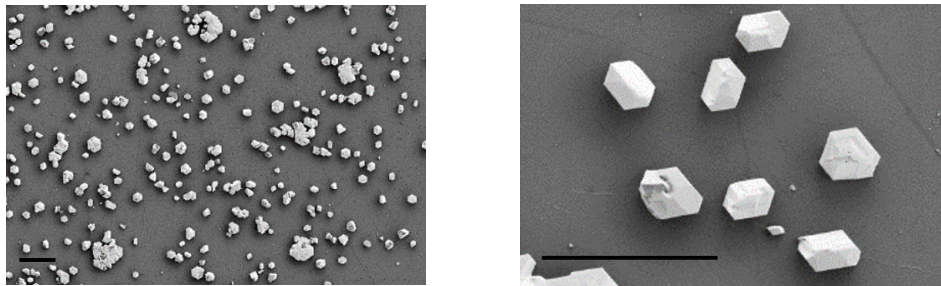


FIGURE 5.12 – Images MEB, en vue de dessus, des microstructures de GaN crûes sur graphène / saphir. Barres d'échelle : 5 μm .

ligands utilisés pour la synthèse des QDs est cependant un point critique puisqu'elle peut affecter les performances du système final [33]. Après déposition des QDs sur la surface du graphène, leur présence peut en effet limiter l'interaction entre les deux matériaux en jeu. L'épitaxie directe du semiconducteur sur le graphène apparaît alors comme une alternative intéressante pour permettre un contrôle rigoureux de l'interface. Dans la suite, nous allons détailler le fonctionnement et les performances d'un détecteur graphène / GaN dont la structure est obtenue par épitaxie du premier sur le second.

5.3.2 Structure étudiée

Les propriétés de transport électronique du graphène sont essentielles pour le bon fonctionnement de ce type de photodétecteur. Pour pouvoir détecter les variations de conductivité de ce matériau 2D liées à l'illumination de la structure, le substrat sous-jacent au graphène doit être un isolant électrique. Dans la courte liste des substrats supportant le graphène et utilisés avec succès pour la croissance de GaN, le saphir apparaît comme le candidat le plus évident (cf. chapitre 3). Les substrats de SiC, largement utilisés dans ces travaux, ne peuvent être utilisés ici car ils sont dopés n. Nous avons alors décidé d'étudier les possibilités offertes par la structure saphir / graphène / GaN pour la réalisation d'un photodétecteur.

Nous avons précédemment présenté le type de microstructures de GaN élaborées par EP-VOM sur le graphène issu de la CVD sur cuivre et transféré sur saphir (cf. section 3.2.3). Les images MEB de la figure 5.12 rappellent la morphologie des germes de GaN obtenue dans cette configuration. Leurs dimensions caractéristiques sont d'environ 2 μm dans le plan et 500 nm de hauteur. La forme prise par ces îlots est bien différente de celle décrite pour les germes de GaN en épitaxie VdW sur le SiC / graphène (tétraèdres). Ces germes de GaN ont-ils crû selon un schéma d'épitaxie VdW ou d'épitaxie sélective ? Nous n'avons pu donner une réponse précise à cette question au cours de nos travaux car nous avons préféré dédier les échantillons dont nous disposons à la démonstration de l'utilisation de l'interface graphène / GaN comme zone active. On peut simplement constater que ces germes de GaN n'apparaissent pas sous forme pyramidale mais plutôt sous forme de prismes hexagonaux. Cette variation de forme peut être associée à une polarité du GaN différente (N) [34]. Une étude approfondie de l'interface est alors nécessaire pour comprendre avec précision le mécanisme de germination qui a permis la formation de ces îlots de GaN. Quel qu'en soit le résultat, nous verrons que la présence d'une interface graphène

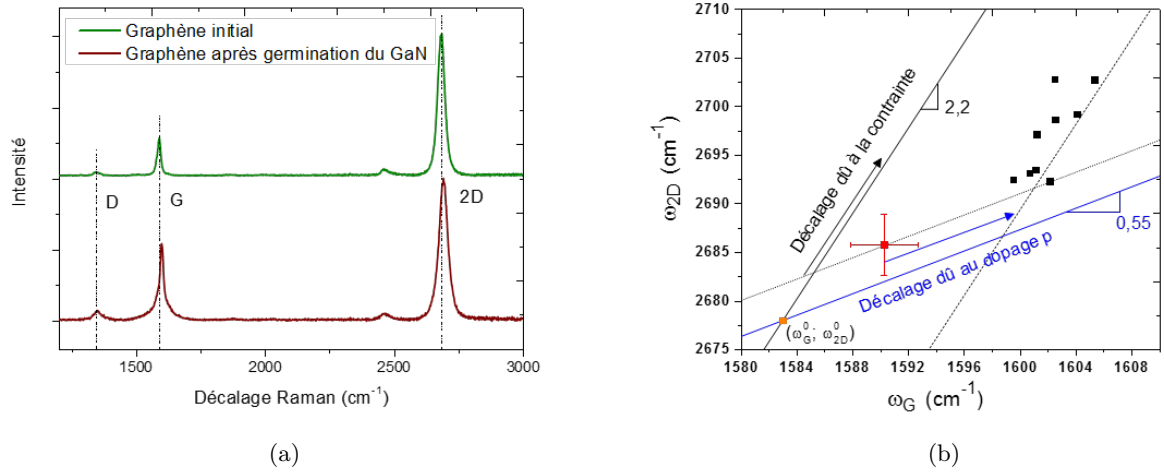


FIGURE 5.13 – (a) Spectres Raman moyens du graphène avant et après germination du GaN. (b) Graphe présentant la position du pic 2D en fonction de celle du pic G permettant d'étudier l'état de contrainte et le dopage du graphène (cf. section 2.2.3.3). Le carré orange, point de référence, représente la caractéristique d'un graphène non dopé et non contraint. Le point rouge représente le graphène initial tandis que les points noirs représentent différents points de mesure sur l'échantillon après germination du GaN.

/ GaN nécessaire pour cette étude est garantie. Dans la suite de cette étude, des échantillons similaires sont utilisés.

Les propriétés remarquables de transport électronique du graphène sont essentielles au fonctionnement de ce type de dispositif. L'évolution de la conductivité électronique d'une monocouche de graphène est intimement liée à la largeur à mi-hauteur du pic 2D (Γ_{2D}) de son spectre Raman [35]. En comparant les spectres moyens de ce graphène avant et après germination du GaN sur sa surface (cf. figure 5.13), on observe que Γ_{2D} passe de 30 à 38 cm⁻¹. Dans le même temps sa résistance carrée $R_{\square}$ passe de $5 \cdot 10^3$ à $1 \cdot 10^4$ $\Omega/\square$. Les propriétés électroniques du graphène sont alors légèrement dégradées au cours du procédé d'EPVOM utilisé pour la germination du GaN. La variation du rapport I_D/I_G est également cohérente avec ces observations. Il passe en effet de 9 à 24 % et illustre l'augmentation du nombre de défauts dans le réseau du graphène induits pendant le procédé. A partir de cette grandeur on peut alors estimer que la distance moyenne entre défauts ponctuels passe de 40 nm à l'état initial à 25 nm (cf. paragraphe 2.2.3.2). Cette dégradation du graphène peut très probablement expliquer la diminution constatée, d'un facteur deux, de la résistance carrée du graphène. Malgré cette altération de la qualité cristalline, le graphène conserve tout de même des propriétés remarquables après la germination du GaN.

Pour concevoir un dispositif pour lequel l'interface graphène / GaN est la zone active, il est primordial de connaître les positions relatives des niveaux de Fermi des deux matériaux en jeu. Le niveau de dopage du graphène peut dans un premier temps être estimé à partir des caractérisations par spectroscopie Raman. Nous avons précédemment vu que les positions des pics G et 2D (ω_G et ω_{2D}) du spectre du graphène sont à la fois sensibles à son état de contrainte et à son

niveau de dopage (cf. paragraphe 2.2.3.3). Comme les valeurs de $\left. \frac{\partial \omega_{2D}}{\partial \omega_G} \right|_{contrainte}$ et $\left. \frac{\partial \omega_{2D}}{\partial \omega_G} \right|_{dopage}$ sont constantes et différentes on peut alors discriminer l'effet de ces deux contributions. Les évolutions de l'état de contrainte et du niveau de dopage du graphène peuvent alors être estimées dans le graphe présentant ω_{2D} en fonction de ω_G (cf. figure 5.13(b)). Le graphène initial utilisé dans cette étude apparaît légèrement en compression et présente un dopage p estimé à $n = -5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Après le procédé de germination du GaN, l'état de contrainte dans le graphène apparaît beaucoup plus hétérogène. En revanche, le niveau de dopage se révèle très homogène. Il est estimé à $n = -1.5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Le procédé d'EPVOM engendre donc une augmentation du dopage p du graphène sans doute par adsorption de radicaux contenant de l'azote comme cela a déjà été rapporté dans la littérature [36,37]. Cette interprétation pourrait également expliquer l'augmentation du pic D observé pendant le procédé de germination du GaN et discuté en début de paragraphe. L'énergie de Fermi du graphène peut alors être déterminée en utilisant la relation suivante :

$$E_F(n) = \chi_{gr} - \text{sgn}(n) \cdot h \cdot \nu_F \cdot \sqrt{\pi \cdot |n|} \quad (5.1)$$

où $\chi_{gr} = 4.56 \text{ eV}$ [38,39] : travail de sortie du graphène.
 n : la concentration en porteur de charge.
 $\nu_F = 1.1 \cdot 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ [40,41] : vitesse de Fermi.
 h : constante de Planck.

Après exposition de l'échantillon aux précurseurs nécessaires à la germination du GaN, l'énergie de Fermi est ainsi estimée à $E_F^{Gr} = 5.06 \text{ eV}$. Cette valeur doit être comparée à l'énergie de Fermi du GaN non intentionnellement dopé (NID) utilisé dans notre étude. La concentration en porteur dans ce matériau peut varier entre $n = 10^8$ et 10^{16} cm^{-3} ce qui correspond à des énergies de Fermi comprises entre $E_F^{GaN} = 4.94$ et 4.46 eV . Ainsi, quelque soit le niveau de dopage du GaN NID son énergie de Fermi est plus faible que celle du graphène. Comme nous le verrons par la suite, cette relation est cruciale pour le fonctionnement du dispositif graphène / GaN que nous détaillerons dans la partie suivante.

Le potentiel de l'interface graphène / GaN (telle que décrite dans cette section) a été utilisé comme photodétecteur a alors été testé. Avant d'exposer les résultats expérimentaux, il convient d'expliquer en détail le principe de fonctionnement de ce type de détecteur.

5.3.3 Principe de fonctionnement

L'interface graphène / GaN peut être utilisée pour la photodétection UV. Pour bien comprendre le fonctionnement de ce type de dispositif, commençons par observer la position relative des bandes d'énergie des deux matériaux (cf. figure 5.14). Comme $E_F^{GaN} < E_F^{Gr}$, lorsque les deux matériaux sont en contact, un transfert de charge s'opère à l'interface et génère une courbure locale des bandes d'énergie (cf figure 5.14(b)). Ainsi les paires électrons / trous photogénérées sous illumination dans le GaN proche de l'interface peuvent être dissociées : tandis que les trous sont transférés dans le graphène, les électrons sont piégés dans le GaN.

En faisant circuler un courant dans le feuillet de graphène, on peut alors mesurer la variation

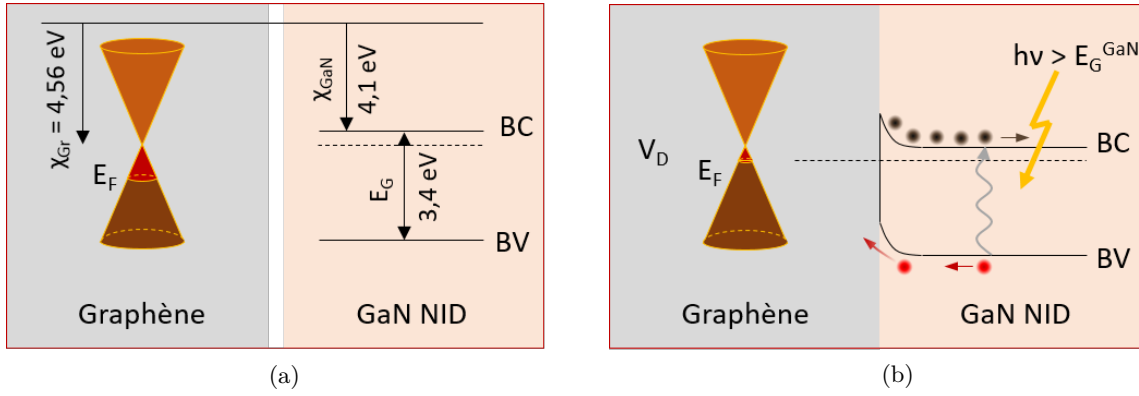


FIGURE 5.14 – (a) Schéma présentant les niveaux d'énergie du GaN et du graphène. (b) Schéma présentant les niveaux d'énergie à l'interface graphène / GaN.

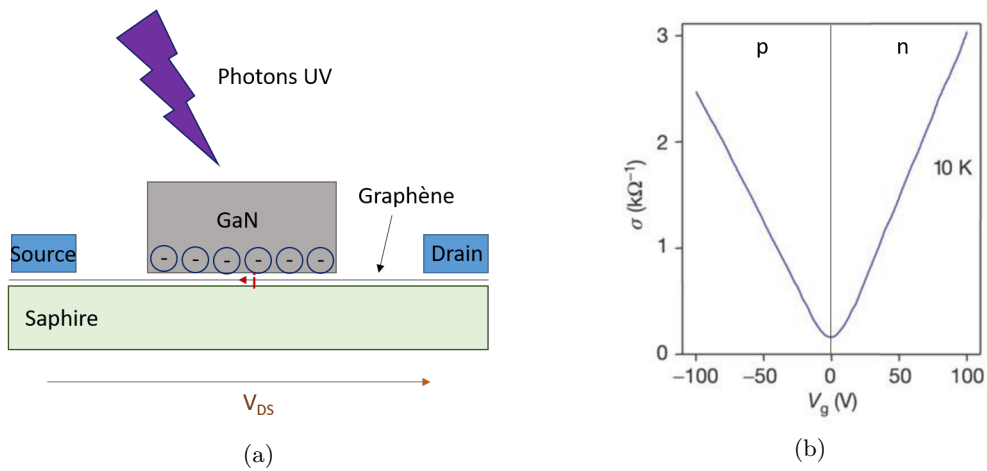


FIGURE 5.15 – (a) Schéma illustrant l'effet de grille optique des microstructures de GaN sur le graphène. (b) Courbe de transconductance classique du graphène. V_G est la tension de grille [42].

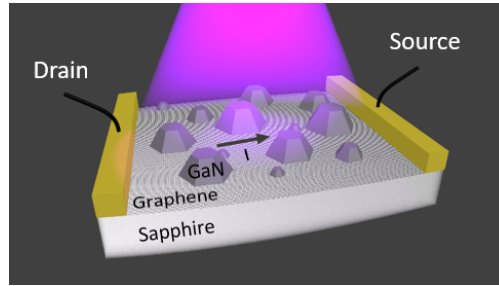


FIGURE 5.16 – Schéma de principe du photodétecteur UV graphène / GaN.

du niveau de Fermi induite par les charges piégées dans le GaN. Ce dopage obtenu par effet de proximité peut être vu comme un effet de grille optique. Les photons incidents sont absorbés dans les microstructures de GaN et modulent la charge de la grille qu'ils constituent (cf. figure 5.15(a)). La conductance du feuillet de graphène est alors modifiée. La courbe de transconductance du graphène montre la sensibilité de ce semimétal à toute fluctuation électrostatique de son environnement (cf. figure 5.15(b)). En mesurant simplement les variations de courant circulant dans le graphène soumis à une différence de potentiel fixée, la présence de photons incidents (dont l'énergie est supérieure à celle de la bande interdite du GaN) sur la structure est ainsi détectable. L'hétérostructure graphène / GaN forme alors un photodétecteur dans la gamme UV fonctionnant sur un principe très différent des jonctions P-N communément utilisées.

5.3.4 Performances mesurées

Expérimentalement, le test des échantillons de GaN sur graphène crûs par EPVOM ne nécessite aucune étape technologique si ce n'est le dépôt de deux électrodes pour garantir un contact électrique de qualité sur le graphène. Le dispositif est donc auto-assemblé au cours de la croissance du GaN et est ainsi très simple à réaliser. La figure 5.16 schématise la structure du dispositif étudié. Une tension constante (V_{DS}) est imposée entre les deux électrodes qui contactent le graphène. Le courant circulant dans le feuillet est mesuré et toute variation de la conductance du graphène peut alors être observée.

La dimension des dispositifs étudiés est définie par la longueur qui sépare les deux contacts, ici 1.5 mm. Ces contacts Ti/Au sont déposés par évaporation en utilisant un masque solide. La structure est ensuite exposée à un flux lumineux généré par une lampe Hg/Xe combinée à un monochromateur. Dans cette étude, les puissances optiques utilisées avoisinent les $10 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Le courant circulant dans le graphène est obtenu en mesurant la tension (avec un électromètre Keithley 6430) aux bornes d'une résistance de $100 \text{ k}\Omega$ placée en série. Ces expériences sont conduites à température ambiante, sous vide primaire pour désorber toutes pollutions atmosphériques qui auraient pu se déposer sur le graphène pendant son stockage.

La figure 5.17 présente les courbes I-V caractéristiques du dispositif dans l'obscurité et lorsqu'il est exposé à un flux de photons dont l'énergie est supérieure à celle de la bande interdite du GaN. Comme attendu, les courbes apparaissent comme des droites puisque le principe de détection est basé sur la variation de résistivité du graphène induite par un effet de grille optique. En comparant les deux courbes, on remarque d'ailleurs que l'illumination de la structure engendre

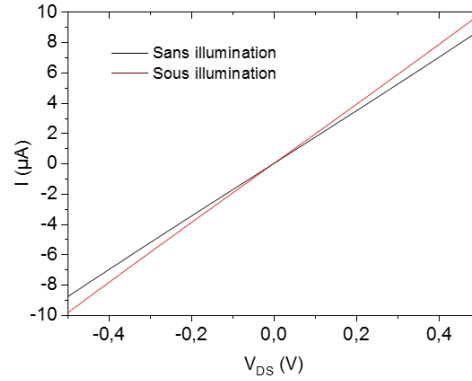


FIGURE 5.17 – Caractéristiques I-V mesurées entre les deux électrodes (drain et source) du dispositif à V_{DS} variant de -0.5 à 0.5 V avec et sans illumination ($\lambda = 360 \text{ nm}$ and $P = 6 \mu\text{W}$).

bien une modification de la pente de la droite I-V. La conductance du dispositif augmente lorsque la structure est illuminée. Cette observation est cohérente avec le principe de fonctionnement décrit dans le paragraphe précédent. L'effet de grille optique accroît le dopage p du graphène (cf. figures 5.14(b) et 5.15(a)) et engendre donc une augmentation de la conductivité du graphène (cf. figure 5.15(b)).

La réponse temporelle de ce photodétecteur a également été étudiée. La figure 5.18(a) présente la réponse de ces dispositifs à une illumination d'une durée de 250 s, à différentes tensions de polarisation V_{DS} . Plus précisément, l'évolution du courant photo-induit ($I_{photo} = I_{Illumination} - I_{Obscurité}$) est analysée. Quelles que soient les conditions de mesure une augmentation de la conductance du dispositif est observée sous illumination. Pour les mêmes conditions d'illumination, la variation relative de courant $\frac{I_{photo}}{I_{Obscurité}}$ apparaît même constante ($\approx 20 \%$ avec nos conditions expérimentales) et est donc indépendante de la tension de polarisation.

Ces réponses temporelles permettent aussi d'accéder aux temps caractéristiques de ces dispositifs. Sous illumination la courbe semble faire apparaître au moins deux régimes. Aux premiers instants une augmentation très rapide du courant s'amorce. Cette première composante est suivie par une seconde où la hausse du courant s'amenuise petit à petit jusqu'à saturation. La réponse dynamique du photocourant peut ainsi être formalisée par l'équation exponentielle suivante :

$$I_{photo} = A \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right)\right) + C \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right)\right) \quad (5.2)$$

où τ_1 et τ_2 : constantes de temps.

A et C : constantes.

L'évolution du photocourant en réponse à l'illumination du dispositif peut alors être approchée en utilisant cette formule et une estimation des temps caractéristiques peut être obtenue. Le plus court des deux, disons τ_1 , est le paramètre principal puisqu'il caractérise le régime d'intérêt pour la photodétection. Il est évalué à 2 s et apparaît constant pour toutes les expériences réalisées. La valeur de τ_2 est quant à elle estimée à 50 s avec une plus grande disparité de mesures. Il

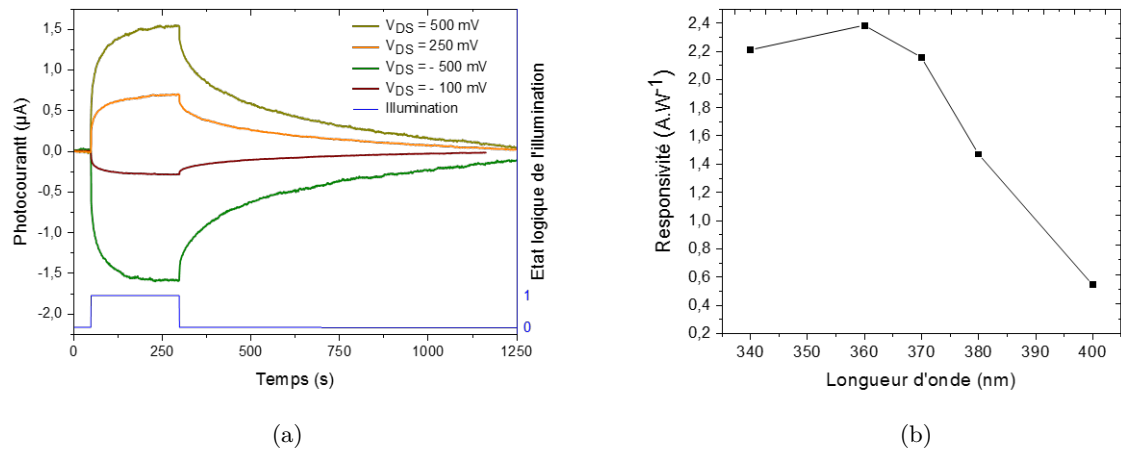


FIGURE 5.18 – (a) Réponses temporelles du courant photo-induit à différentes tensions de polarisation V_{DS} . (b) Evolution de la responsivité du dispositif en fonction de la longueur d'onde d'illumination. La gamme de longueur d'onde étudiée est proche du bord de bande du GaN ($\lambda \approx 360$ nm). Toutes les courbes sont obtenues à une puissance optique d'excitation d'environ $10 \mu W \cdot cm^{-2}$.

est complexe et quelque peu hasardeux d'assigner ces temps caractéristiques à des mécanismes physiques. Le temps de réponse de ce type de photodétecteur apparaît alors élevé comparé à ceux des dispositifs commerciaux à base de GaN (généralement inférieurs à la milliseconde). Il est cependant important de garder à l'esprit que ces dispositifs sont les premières preuves de concept d'un tel photodétecteur auto-assemblé par croissance direct du GaN sur le graphène. De nombreuses pistes d'amélioration sont à explorer avant de conclure hâtivement sur les limitations de ce nouveau concept de photodétecteur. La démonstration de la double utilisation du graphène (en tant que substrat pour la croissance cristalline et ensuite comme matériau sensible) est à notre connaissance pionnière. La préservation des propriétés du graphène, notamment électronique, lorsqu'il est utilisé comme substrat pour l'épitaxie des matériaux III-N n'a, en effet, jamais été rigoureusement rapportée. Le faisabilité d'un tel photodétecteur est donc un résultat en soi qui ouvre de nouvelles perspectives.

A la fin de l'illumination, le photocourant diminue de manière assez lente. La constante de temps associée à cette relaxation de la structure est estimée à 500 s. Les charges piégées dans le GaN semblent difficiles à dépiéger et le retour à l'état initial du système est alors extrêmement long. Konstantatos et al. ont été confrontés à la même problématique et ont proposé une solution efficace pour solutionner cette caractéristique de relaxation lente, rédhibitoire à la conception d'un photodétecteur ayant une architecture similaire [32]. En ajoutant une grille à la structure graphène / GaN et en la contrôlant avec une tension ajustée, le dépiégeage des charges dans le GaN peut être facilement et rapidement obtenu. L'ajout d'une grille apparaît donc comme une direction de développement très intéressante. Cette dernière pourrait dans le même temps être utilisée pour contrôler le dopage du graphène et ainsi optimiser le point de fonctionnement sur la courbe de transconductance du graphène (cf. figure 5.15(b)). Dans ces travaux, nous n'avons malheureusement pas eu le temps de développer les étapes technologiques nécessaires à la mise

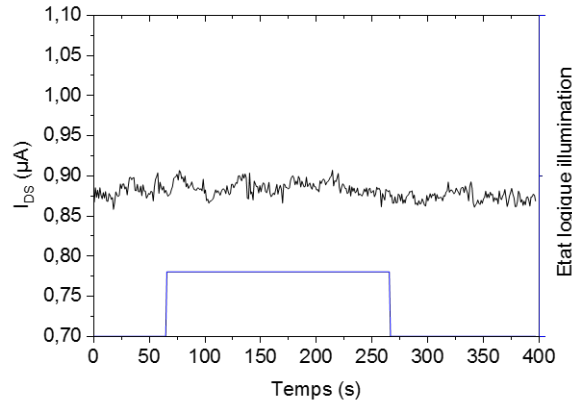


FIGURE 5.19 – Réponse temporelle à l'illumination dans l'UV d'un échantillon de graphène sur saphir (sans GaN). Le signal I_{DS} apparaît bruité car les contacts électriques ont été pris sur le graphène, en descendant directement les pointes sur sa surface (pas d'électrode Ti/Au).

en place d'une telle grille sur la structure graphène / GaN.

Une fois le fonctionnement d'un tel photodétecteur démontré, il convient d'essayer de caractériser ses performances. Nous ne prétendons pas ici faire une analyse exhaustive des propriétés de ce type de dispositif puisque le cœur de ce travail n'est pas là. Il apparaît cependant important de positionner globalement les caractéristiques de ce dispositif par rapport aux architectures conventionnelles. La responsivité est un paramètre important qui qualifie les performances d'un photodétecteur. Elle est défini comme suit :

$$R = \frac{I_{photo}}{P_{opt}} \quad (5.3)$$

où P_{opt} : puissance optique qui illumine le dispositif.

La figure 5.18(b) présente l'évolution de la responsivité du dispositif en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Lorsque la longueur d'onde des photons incidents est inférieure à celle de la bande interdite du GaN la responsivité de la structure est très élevée. Elle est mesurée à $2.5 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ à 360 nm et est supérieure à $2 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ dans la gamme 340-370 nm. Pour des plus grandes longueur d'onde, les performances du photodétecteur chute. Ce résultat met bien en évidence l'importance des deux matériaux, GaN et graphène, dans ce type d'architecture hybride. La figure 5.19 présente la réponse temporelle d'un échantillon de saphir / graphène (sans GaN) sous illumination. Les photons incidents ne sont en aucun cas détectés par une variation de 20% du courant I_{DS} comme précédemment. Le photodétecteur tel que décrit dans cette section tire donc pleinement parti du système hybride graphène / GaN. La responsivité caractéristique de ce dispositif est d'ores et déjà très élevée en comparaison avec celle des jonctions P-N GaN conventionnelles (plutôt de l'ordre du $\text{mA} \cdot \text{W}^{-1}$). L'exploitation de l'effet de grille optique dans les structures hybrides graphène / III-N ouvre donc de nouvelles voies pour la fabrication de photodétecteurs à forts gains.

5.3.5 Gain théorique

Pour obtenir des pistes d'amélioration et estimer les performances accessibles par ce type de photodétecteur, nous avons tenté de formaliser l'expression de son gain. Ce paramètre est défini comme suit :

$$G = \frac{\text{nombre de charges équivalentes photo-induites et circulants dans le graphène}}{\text{nombre de photons injectés dans la structure}} \quad (5.4)$$

Soit,

$$G = \frac{h \cdot \nu}{e} \cdot \frac{\partial I_{DS}}{\partial P_{opt}} = \frac{h \cdot \nu}{e} \cdot \left(\frac{\partial I_{DS}}{\partial V_G} \cdot \frac{\partial V_G}{\partial P_{opt}} \right) \quad (5.5)$$

où

I_{DS} : courant circulant entre les deux électrodes drain et source.

P_{opt} : puissance optique qui illumine le dispositif.

V_G : tension équivalente entre le feuillet de graphène et les cristaux de GaN qui est due au charge piégées.

h : constante de Planck.

ν : fréquence d'excitation.

e : charge élémentaire.

Si les îlots de GaN sont perçus comme une grille dont la charge modulée optiquement modifie la conductance du graphène, on peut alors définir la transconductance g_m du système comme suit [43] :

$$g_m = \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_G} = \mu \cdot V_{DS} \cdot C'_g \cdot \frac{W}{L} \quad (5.6)$$

où

μ : mobilité des porteurs de charges dans le graphène.

V_{DS} : tension de polarisation entre les électrode drain et source.

$C'_g = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{1}{d}$: capacité de grille par unité de surface.

W : largeur du dispositif.

L : longueur du dispositif.

ϵ_0 : permittivité du vide.

ϵ_r : permittivité relative.

d : distance entre le GaN et le graphène.

Et,

$$V_G = \frac{Q}{C_g} = \frac{P_{opt} \cdot \alpha \cdot e}{h \cdot \nu \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A}{d}} \cdot \tau_{tc} \quad (5.7)$$

où α : rendement de piégeage dans le GaN (probabilité pour un photon incident de créer une charge piégée dans le GaN).
 Q : charge de la grille.
 C_g : capacité de grille.
 τ_{tc} : temps de vie des charges piégées.
 A : surface du graphène couverte par le GaN.

D'où :

$$\frac{\partial V_G}{\partial P_{opt}} = \frac{\alpha \cdot e}{h \cdot \nu \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A}{d}} \cdot \tau_{tc} \quad (5.8)$$

Finalement,

$$G = \frac{h \cdot \nu}{e} \cdot \left(\frac{\partial I_{DS}}{\partial V_G} \cdot \frac{\partial V_G}{\partial P_{opt}} \right) \quad (5.9)$$

$$= \frac{h \cdot \nu}{e} \cdot \frac{\mu \cdot V_{DS} \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{W}{d \cdot L} \cdot \alpha \cdot e}{h \nu \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A}{d}} \cdot \tau_{tc} \quad (5.10)$$

$$= \frac{\mu \cdot V_{DS} \cdot \alpha \cdot W}{A \cdot L} \cdot \tau_{tc} \quad (5.11)$$

Dans le cas où le GaN recouvre intégralement la surface du graphène ($A = W \cdot L$) le gain peut alors s'exprimer comme suit :

$$G = \alpha \cdot \frac{\tau_{tc}}{\tau_{transit}} \quad (5.12)$$

où $\tau_{transit} = \frac{L^2}{\mu \cdot V_{DS}}$: temps de transit entre les deux électrodes des porteurs de charge dans le graphène.

On retrouve alors le rapport $\frac{\tau_{tc}}{\tau_{transit}}$ souvent utilisé dans la littérature pour qualifier les performances de tels photodétecteurs [30, 32, 44].

Aux abords et au dessus de l'énergie de la bande interdite du GaN le gain de ce photodétecteur est estimé à $G \approx 10$. En prenant les ordres de grandeurs de chaque paramètre dans l'expression du gain (5.11) on a ($\mu \approx 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $V_{DS} \approx 10^0 \text{ V}$, $\frac{W}{L} \approx 10^0$, $\tau_{tc} \approx 10^2 \text{ s}$ et $A \approx 10^{-3} \text{ cm}^2$) :

$$G \approx 10^1 \approx \frac{10^3 \cdot 10^0 \cdot \alpha \cdot 10^0 \cdot 10^2}{10^{-3}} = \alpha \cdot 10^8 \quad (5.13)$$

$$\text{Et } \alpha \approx 10^{-7} \quad (5.14)$$

$\alpha \approx 10^{-7}$ signifie qu'un photon incident sur 10^7 génère une charge piégée dans le GaN qui va contribuer à modifier la conductance du graphène. L'estimation expérimentale de ce paramètre est complexe, il est ainsi très laborieux de juger de la pertinence de ce résultat. Pour autant, la valeur ne semble pas totalement irréaliste.

La formalisation du gain de ce type de photodétecteur permet de prendre conscience des paramètres clés qui pourront orienter le développement futur de ce type de dispositifs. L'expression 5.11 concentre en effet les différents axes d'amélioration en quelques variables :

- μ : préservation de la qualité cristalline du graphène au cours du dépôt de GaN.
- α : amélioration de la qualité cristalline du GaN.
- $\frac{W}{L}$: optimisation de la géométrie du dispositif.
- A : augmentation de la densité de germination du GaN sur les substrats de saphir / graphène.
- τ_{tc} : compréhension du ou des mécanismes de piégeage des charges dans le GaN et du type de piège utile à l'effet de grille optique.

Le dispositif décrit dans ce paragraphe est bien loin d'être optimisé mais il permet d'établir une preuve de concept. Un grand nombre d'axes de recherche sont d'ores et déjà identifiés et permettront sans doute d'explorer les limites de ce type de structures.

Ces travaux démontrent que le graphène, en plus d'être utilisé comme substrat pour la croissance de GaN, peut en même temps être utilisé comme matériau actif. Les propriétés remarquables de ce matériau 2D peuvent alors être utilisées et combinées à celles des matériaux III-N. La réalisation d'un photodétecteur hybride graphène / GaN auto-assemblé par croissance du second matériau sur le premier, démontrée dans ce paragraphe, en est un parfait exemple. Les performances de ce nouveau type de photodétecteur, en terme de responsivité, sont déjà très attractives alors même qu'aucune optimisation n'a été faite. La création d'interfaces entre matériaux 2D et 3D offre donc de nouvelles perspectives pour concevoir des dispositifs innovants.

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons tenté de présenter les possibilités offertes par la croissance de GaN sur graphène d'un point de vue applicatif. Les structures de GaN, planaires ou pyramidales, issues de l'épitaxie sélective ou de l'épitaxie VdW, peuvent être utilisées de diverses manières pour tirer partie de l'interface graphène / GaN. Dans un premier temps, l'épitaxie de puits quantiques sur ces structures a permis de confirmer la bonne qualité cristalline du GaN présenté dans ce document, par le biais de leur émission. En particulier la comparaison des MQW épitaxiés sur les facettes des pyramides, d'une part issues de l'épitaxie VdW et d'autre part de l'épitaxie sélective, a permis de confirmer la différence de qualité cristalline entre ces deux familles de cristaux de GaN, déjà constatée dans le chapitre 3. L'absence de gradient de contrainte et la très faible défektivité des microstructures de GaN obtenues par épitaxie VdW semblent ainsi permettre l'amélioration des caractéristiques des structures émissives. Le graphène peut donc être utilisé comme une plateforme pertinente pour la croissance d'un GaN aux propriétés structurales remarquables et ainsi permettre le développement d'architectures efficaces à base de GaN.

L'interface graphène / GaN est régie par des interactions faibles et peut alors être judicieusement utilisée pour l'exfoliation des couches cristallines. Dans ce travail, seuls des films minces de GaN issus de l'épitaxie sélective ont été réalisés avec succès. L'interface d'épitaxie est alors soit entre le GaN et le SiC (aux centres de germination) ou soit entre le GaN et le graphène (là où le graphène joue le rôle de masque). Bien que l'interface d'épitaxie ne soit donc pas intégralement et uniquement régie par des interactions faibles, nous avons démontré la possibilité d'exfolier ces couches cristallines de GaN par une technique d'ingénierie de la contrainte. En étudiant les énergie de liaisons aux différentes interfaces et les résultats expérimentaux décrits dans la litté-

ture, il apparaît raisonnable de penser qu'une couche de GaN rigoureusement issue de l'épitaxie VdW devrait être transférable encore plus simplement en utilisant seulement un ruban adhésif. L'épitaxie de GaN sur graphène offre alors un avantage supplémentaire pour l'exfoliation et le transfert de couches cristallines.

Dans le début du chapitre le graphène est uniquement utilisé comme matériau substrat. Il est également possible d'utiliser ses propriétés remarquables et de considérer l'interface d'épitaxie graphène / GaN comme zone active pour développer de nouveaux dispositifs hybrides. Dans ce chapitre, nous avons illustré ce potentiel en démontrant la faisabilité d'un photodétecteur UV auto-assemblé par l'épitaxie du GaN sur le graphène. Cette preuve de concept est pionnière puisque le graphène est à la fois utilisé comme substrat pour la croissance du GaN et, par la suite, comme matériau sensible indispensable au fonctionnement du dispositif. La préservation des propriétés du graphène, lorsqu'il est utilisé comme substrat pour la croissance de matériaux III-N, est un point central largement débattu dans la littérature. En fabriquant le photodétecteur présenté dans ce chapitre et en observant ses performances d'ores et déjà remarquables, nous avons démontré la faisabilité et le potentiel de telles structures hybrides.

Références du chapitre 5

- [1] P. C. Chang, C. L. Yu, Y. W. Jahn, S. J. Chang, and K. H. Lee, “Effect of Growth Temperature on the Indium Incorporation in InGaN Epitaxial Films,” *Advanced Materials Research*, vol. 287-290, pp. 1456–1459, 2011.
- [2] G. B. Stringfellow, “Microstructures produced during the epitaxial growth of InGaN alloys,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 312, pp. 735–749, Mar. 2010.
- [3] T. Wernicke, L. Schade, C. Netzel, J. Rass, V. Hoffmann, S. Ploch, A. Knauer, Markus Weyers, U. Schwarz, and M. Kneissl, “Indium incorporation and emission wavelength of polar, nonpolar and semipolar InGaN quantum wells,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 27, no. 2, p. 024014, 2012.
- [4] H. Yu, L. K. Lee, T. Jung, and P. C. Ku, “Photoluminescence study of semipolar {101-1} InGaN GaN multiple quantum wells grown by selective area epitaxy,” *Applied Physics Letters*, vol. 90, p. 141906, Apr. 2007.
- [5] X. Zhang, P. D. Dapkus, D. H. Rich, I. Kim, J. T. Kobayashi, and N. P. Kobayashi, “In-GaN/GaN quantum well growth on pyramids of epitaxial lateral overgrown GaN,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 29, pp. 10–14, Jan. 2000.
- [6] W. Feng, V. V. Kuryatkov, A. Chandolu, D. Y. Song, M. Pandikunta, S. A. Nikishin, and M. Holtz, “Green light emission from InGaN multiple quantum wells grown on GaN pyramidal stripes using selective area epitaxy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 104, p. 103530, Nov. 2008.
- [7] Y.-H. Ko, J.-H. Kim, L.-H. Jin, S.-M. Ko, B.-J. Kwon, J. Kim, T. Kim, and Y.-H. Cho, “Electrically Driven Quantum Dot/Wire/Well Hybrid Light-Emitting Diodes,” *Advanced Materials*, vol. 23, no. 45, pp. 5364–5369.
- [8] M. Kelly, R. Vaudo, V. Phanse, L. Görgens, O. Ambacher, and M. Stutzmann, “Large Free-Standing GaN Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy and Laser-Induced Liftoff,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 38, p. L217, Mar. 1999.
- [9] C.-F. Lin, J.-J. Dai, G.-M. Wang, and M.-S. Lin, “Chemical Lift-Off Process for Blue Light-Emitting Diodes,” *Applied Physics Express*, vol. 3, p. 092101, Aug. 2010.
- [10] D. J. Rogers, F. Hosseini Teherani, A. Ougazzaden, S. Gautier, L. Divay, A. Lusson, O. Durand, F. Wyczisk, G. Garry, T. Monteiro, M. R. Correia, M. Peres, A. Neves, D. McGrouther, J. N. Chapman, and M. Razeghi, “Use of ZnO thin films as sacrificial templates for metal organic vapor phase epitaxy and chemical lift-off of GaN,” *Applied Physics Letters*, vol. 91, p. 071120, Aug. 2007.
- [11] J. Park, K. M. Song, S.-R. Jeon, J. H. Baek, and S.-W. Ryu, “Doping selective lateral electrochemical etching of GaN for chemical lift-off,” *Applied Physics Letters*, vol. 94, p. 221907, June 2009.
- [12] S. W. Bedell, C. Bayram, K. Fogel, P. Lauro, J. Kiser, J. Ott, Y. Zhu, and D. Sadana, “Vertical Light-Emitting Diode Fabrication by Controlled Spalling,” *Applied Physics Express*, vol. 6, p. 112301, Oct. 2013.

- [13] R. Cheng, Y. Wen, L. Yin, F. Wang, F. Wang, K. Liu, T. A. Shifa, J. Li, C. Jiang, Z. Wang, and J. He, “Ultrathin Single-Crystalline CdTe Nanosheets Realized via Van der Waals Epitaxy,” *Advanced Materials*, vol. 29, no. 35, p. 1703122.
- [14] Y. Kobayashi, K. Kumakura, T. Akasaka, and T. Makimoto, “Layered boron nitride as a release layer for mechanical transfer of GaN-based devices,” *Nature*, vol. 484, pp. 223–227, Apr. 2012.
- [15] T. Ayari, S. Sundaram, X. Li, Y. E. Gmili, P. L. Voss, J. P. Salvestrini, and A. Ougazzaden, “Wafer-scale controlled exfoliation of metal organic vapor phase epitaxy grown InGaN/GaN multi quantum well structures using low-tack two-dimensional layered h-BN,” *Applied Physics Letters*, vol. 108, p. 171106, Apr. 2016.
- [16] T. Makimoto, K. Kumakura, Y. Kobayashi, T. Akasaka, and H. Yamamoto, “A Vertical InGaN/GaN Light-Emitting Diode Fabricated on a Flexible Substrate by a Mechanical Transfer Method Using BN,” *Applied Physics Express*, vol. 5, p. 072102, June 2012.
- [17] J. Kim, C. Bayram, H. Park, C.-W. Cheng, C. Dimitrakopoulos, J. A. Ott, K. B. Reuter, S. W. Bedell, and D. K. Sadana, “Principle of direct van der Waals epitaxy of single-crystalline films on epitaxial graphene,” *Nature Communications*, vol. 5, p. 4836, Sept. 2014.
- [18] J. Kim, H. Park, J. B. Hannon, S. W. Bedell, K. Fogel, D. K. Sadana, and C. Dimitrakopoulos, “Layer-Resolved Graphene Transfer via Engineered Strain Layers,” *Science*, vol. 342, pp. 833–836, Nov. 2013.
- [19] N. Marom, J. Bernstein, J. Garel, A. Tkatchenko, E. Joselevich, L. Kronik, and O. Hod, “Stacking and Registry Effects in Layered Materials : The Case of Hexagonal Boron Nitride,” *Physical Review Letters*, vol. 105, p. 046801, July 2010.
- [20] S. W. Bedell, P. Lauro, J. A. Ott, K. Fogel, and D. K. Sadana, “Layer transfer of bulk gallium nitride by controlled spalling,” *Journal of Applied Physics*, vol. 122, p. 025103, July 2017.
- [21] A. C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Fal’ko, K. S. Novoselov, S. Roche, P. Bøggild, S. Borini, F. H. L. Koppens, V. Palermo, N. Pugno, J. A. Garrido, R. Sordan, A. Bianco, L. Ballerini, M. Prato, E. Lidorikis, J. Kivioja, C. Marinelli, T. Ryhänen, A. Morpurgo, J. N. Coleman, V. Nicolosi, L. Colombo, A. Fert, M. Garcia-Hernandez, A. Bachtold, G. F. Schneider, F. Guinea, C. Dekker, M. Barbone, Z. Sun, C. Galiotis, A. N. Grigorenko, G. Konstantatos, A. Kis, M. Katsnelson, L. Vandersypen, A. Loiseau, V. Morandi, D. Neumaier, E. Treossi, V. Pellegrini, M. Polini, A. Tredicucci, G. M. Williams, B. H. Hong, J.-H. Ahn, J. M. Kim, H. Zirath, B. J. v. Wees, H. v. d. Zant, L. Occhipinti, A. D. Matteo, I. A. Kinloch, T. Seyller, E. Quesnel, X. Feng, K. Teo, N. Rupesinghe, P. Hakonen, S. R. T. Neil, Q. Tannock, T. Löfwander, and J. Kinaret, “Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems,” *Nanoscale*, vol. 7, pp. 4598–4810, Mar. 2015.
- [22] J. Park, Y. H. Ahn, and C. Ruiz-Vargas, “Imaging of Photocurrent Generation and Collection in Single-Layer Graphene,” *Nano Letters*, vol. 9, pp. 1742–1746, May 2009.
- [23] E. J. H. Lee, K. Balasubramanian, R. T. Weitz, M. Burghard, and K. Kern, “Contact and edge effects in graphene devices,” *Nature Nanotechnology*, vol. 3, pp. 486–490, Aug. 2008.

- [24] F. Xia, T. Mueller, R. Golizadeh-Mojarad, M. Freitag, Y.-m. Lin, J. Tsang, V. Perebeinos, and P. Avouris, “Photocurrent Imaging and Efficient Photon Detection in a Graphene Transistor,” *Nano Letters*, vol. 9, pp. 1039–1044, Mar. 2009.
- [25] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim, “Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene,” *Science*, vol. 320, pp. 1308–1308, June 2008.
- [26] E. Muñoz, E. Monroy, J. L. Pau, F. Calle, F. Omnès, and P. Gibart, “III nitrides and UV detection,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 13, no. 32, p. 7115, 2001.
- [27] X. Zhang, Q. Liu, B. Liu, W. Yang, J. Li, P. Niu, and X. Jiang, “Giant UV photoresponse of a GaN nanowire photodetector through effective Pt nanoparticle coupling,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 5, pp. 4319–4326, May 2017.
- [28] X. Zhang, B. Liu, Q. Liu, W. Yang, C. Xiong, J. Li, and X. Jiang, “Ultrasensitive and Highly Selective Photodetections of UV-A Rays Based on Individual Bicrystalline GaN Nanowire,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, pp. 2669–2677, Jan. 2017.
- [29] S. Jang, E. Hwang, Y. Lee, S. Lee, and J. H. Cho, “Multifunctional Graphene Optoelectronic Devices Capable of Detecting and Storing Photonic Signals,” *Nano Letters*, vol. 15, pp. 2542–2547, Apr. 2015.
- [30] W. Guo, S. Xu, Z. Wu, N. Wang, M. M. T. Loy, and S. Du, “Oxygen-Assisted Charge Transfer Between ZnO Quantum Dots and Graphene,” *Small*, vol. 9, pp. 3031–3036, Sept. 2013.
- [31] Y. Lu, Z. Wu, W. Xu, and S. Lin, “ZnO quantum dot-doped graphene/h-BN/GaN-heterostructure ultraviolet photodetector with extremely high responsivity,” *Nanotechnology*, vol. 27, no. 48, p. 48LT03, 2016.
- [32] G. Konstantatos, M. Badioli, L. Gaudreau, J. Osmond, M. Bernechea, F. P. G. de Arquer, F. Gatti, and F. H. L. Koppens, “Hybrid graphene-quantum dot phototransistors with ultrahigh gain,” *Nature Nanotechnology*, vol. 7, pp. 363–368, June 2012.
- [33] Z. Sun, Z. Liu, J. Li, G.-a. Tai, S.-P. Lau, and F. Yan, “Infrared Photodetectors Based on CVD-Grown Graphene and PbS Quantum Dots with Ultrahigh Responsivity,” *Advanced Materials*, vol. 24, pp. 5878–5883, Nov. 2012.
- [34] X. J. Chen, G. Perillat-Merceroz, D. Sam-Giao, C. Durand, and J. Eymery, “Homoepitaxial growth of catalyst-free GaN wires on N-polar substrates,” *Applied Physics Letters*, vol. 97, p. 151909, Oct. 2010.
- [35] C. Neumann, S. Reichardt, P. Venezuela, M. Drögeler, L. Banszerus, M. Schmitz, K. Watanabe, T. Taniguchi, F. Mauri, B. Beschoten, S. V. Rotkin, and C. Stampfer, “Raman spectroscopy as probe of nanometre-scale strain variations in graphene,” *Nature Communications*, vol. 6, p. 8429, Sept. 2015.
- [36] Y.-C. Lin, C.-Y. Lin, and P.-W. Chiu, “Controllable graphene N-doping with ammonia plasma,” *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 133110, Mar. 2010.
- [37] H. E. Romero, P. Joshi, A. K. Gupta, H. R. Gutierrez, M. W. Cole, S. A. Tadigadapa, and P. C. Eklund, “Adsorption of ammonia on graphene,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 24, p. 245501, 2009.

- [38] Yan, “Determination of graphene work function and graphene-insulator-semiconductor band alignment by internal photoemission spectroscopy,” *Applied Physics Letters*, vol. 101, p. 022105, July 2012.
- [39] Y.-J. Yu, Y. Zhao, S. Ryu, L. E. Brus, K. S. Kim, and P. Kim, “Tuning the graphene work function by electric field effect,” *Nano Letters*, vol. 9, pp. 3430–3434, Oct. 2009. arXiv : 0909.0020.
- [40] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, and A. K. Sood, “Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor,” *Nature Nanotechnology*, vol. 3, pp. 210–215, Apr. 2008.
- [41] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, “Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry’s phase in graphene,” *Nature*, vol. 438, pp. 201–204, Nov. 2005.
- [42] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, “Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene,” *Nature*, vol. 438, pp. 197–200, Nov. 2005.
- [43] F. Veliev, *Interfacing neurons with nanoelectronics : from silicon nanowires to carbon devices*. phdthesis, Université Grenoble Alpes, Jan. 2016.
- [44] Q. Guo, A. Pospischil, M. Bhuiyan, H. Jiang, H. Tian, D. Farmer, B. Deng, C. Li, S.-J. Han, H. Wang, Q. Xia, T.-P. Ma, T. Mueller, and F. Xia, “Black Phosphorus Mid-Infrared Photodetectors with High Gain,” *Nano Letters*, vol. 16, pp. 4648–4655, July 2016.

Conclusion générale et perspectives

Les nitrures d'élément III et plus particulièrement le GaN qui est étudié dans ce travail, présentent des propriétés optiques et électroniques remarquables qui en font des matériaux très pertinents pour la réalisation de composants tels que les LED ou les transistors de puissance. Sa synthèse est en revanche complexe et reste un des obstacles prédominant à son utilisation. A l'heure actuelle, le GaN utilisé pour la fabrication de dispositifs est obtenu par hétéroépitaxie. L'absence de substrats cristallins aux caractéristiques proches de celles du GaN conduit à la synthèse de couches d'une qualité cristalline médiocre (densité de dislocations $\approx 10^8 - 10^9 \text{ cm}^{-2}$). Dans ce contexte, l'épitaxie VdW qui prône une interface plus compliant apparaît comme une alternative intéressante.

La mise en place de l'épitaxie VdW pour la cristallogenèse du GaN nécessite l'utilisation d'un substrat constitué d'une surface sans liaisons pendantes. Les matériaux 2D, par nature, sont ainsi de parfaits candidats pour jouer le rôle de substrat dans l'épitaxie VdW des III-N. Parmi eux, le graphène tient une place particulière de par son histoire et ses propriétés remarquables. En particulier, sa stabilité à haute température et la maîtrise des procédés utilisés pour sa synthèse le rendent compatible aux exigences attendues pour le matériau substrat de l'épitaxie VdW. Sous la dénomination "graphène" se cache bien souvent des matériaux aux propriétés variées qui s'approchent plus ou moins de celles du cristal théorique. La technique employée pour la synthèse du graphène conditionne notamment les caractéristiques finales du matériau. Pour jouer le rôle de substrat de l'épitaxie VdW, seuls les graphènes issus de la CVD sur métal et de la synthèse sur SiC ont été identifiés. Ils sont, en effet, les seuls disposant à priori d'une qualité cristalline suffisante pour qu'ils soient stables dans les atmosphères nécessaires à la synthèse de GaN. Leur dégradation doit absolument être contrôlée au cours du procédé d'épitaxie puisque le graphène n'est constitué que d'une monocouche de matériau. L'introduction de défauts dans son réseau peut alors très rapidement mettre en péril son intégrité. La spectroscopie Raman est une des techniques les plus performantes pour la caractérisation du graphène. Elle permet notamment la détermination du nombre de couches, de la densité et du type de défauts, du dopage ou encore de son état de contrainte. Dans ce travail, une procédure de caractérisation de ce matériau 2D a été mise en place pour pouvoir connaître et suivre l'évolution de la qualité cristalline de chacun des échantillons utilisés dans cette étude.

L'adoption d'un nouveau type de substrat pour l'épitaxie du GaN nécessite le développement d'un nouveau schéma de croissance. Le procédé EPVOM classique, dont la clé de voute est l'utilisation d'une couche de nucléation de GaN ou d'AlN déposée à basse température, est en effet infructueux dans cette nouvelle configuration. De nouveaux procédés de synthèse ont ainsi été testés sur les différentes nuances de graphène préalablement identifiées. Leur comportement

dans les atmosphères requises pour l'épitaxie du GaN diffère. Le graphène épitaxié sur SiC apparaît comme le substrat le plus stable et est ainsi retenu pour l'examen de l'épitaxie VdW de GaN.

L'étude proposée dans ce document est focalisée sur la germination du GaN sur le graphène. Comme dans tout procédé d'hétéroépitaxie, cette première étape en est le cœur et sa maîtrise est indispensable à son développement. L'examen en détail des germes issus de la nucléation suffit, voire même facilite l'exploration de l'interface d'épitaxie qui régit les premiers instants de la germination. Le procédé en trois étapes (recuit, préparation de la surface du graphène et germination) que nous avons développé, permet la synthèse de cristaux de GaN à la surface du graphène. Ces cristaux microniques constitués de GaN dans sa structure wurtzite, de polarité Ga, sont d'une très grande qualité cristalline et entièrement relaxés. La croissance VdW, i.e. la croissance avec une interface régie par des forces faibles, tient donc ses promesses. La présence du gap de VdW tout au long de l'interface graphène / GaN, confirmée par les observations TEM, ne s'oppose pas à la formation de cristaux mais permet, au contraire, une croissance cristalline compliant. La faculté à se déplacer sur la surface, caractéristique de ces germes de GaN, confirme de manière visuelle l'absence de liaisons fortes à l'interface de croissance. Bien que l'orientation cristallographique hors du plan de croissance de ces cristaux soit toujours commune, celle dans le plan est plus variable. Dans ce travail nous avons démontré l'influence de l'injection d'ammoniac au cours de l'étape dite de préparation de surface sur la mosaïcité des germes de GaN. L'injection de ce gaz permet en effet l'obtention d'un alignement cristallographique dans le plan de tous les cristaux, sans modifier l'interface de croissance. Cette modification est attribuée à une amélioration de l'état de propreté de la surface du graphène. Dans ce cas, les germes présentent à la fois une interface de croissance faible et une orientation cristallographique commune ; l'épitaxie VdW de GaN est alors démontrée !

Comment la relation d'épitaxie est-elle définie dans le cas où l'interface de croissance n'est régie que par des liaisons faibles ? Dans ce travail, nous avons tenté d'apporter des éléments de réponse à cette question qui nous paraît centrale. Tandis qu'une orientation commune hors plan des cristaux de GaN est toujours observée, leur alignement dans le plan est moins stable et son obtention requiert un procédé bien spécifique. Cette observation nous a conduit à considérer qu'une interaction avec le substrat sous-jacent au graphène devait être prépondérante dans la relation d'épitaxie. La direction dans laquelle l'alignement des cristaux est récurrente coïncide en fait avec la direction de la polarisation spontanée des deux matériaux en jeu (substrat sous-jacent au graphène (SiC) et matériau déposé (GaN)). Les calculs théoriques, menés en parallèle du travail expérimental, confirment la possibilité d'une épitaxie à distance à travers le feuillet de graphène, entre le substrat sous-jacent au graphène et le matériau déposé. En particulier, ces calculs démontrent l'importance de la polarité du substrat sous-jacent au graphène pour qu'une relation d'épitaxie à distance puisse exister.

La morphologie caractéristique des cristaux de GaN issus de l'épitaxie VdW est bien particulière. Alors que conventionnellement ils prennent soit une forme prismatique hexagonale soit pyramidale à base hexagonale, dans notre étude les germes de GaN sont majoritairement tétraédraux. Dans ce document, nous avons fourni des arguments démontrant que la morphologie des germes de GaN est intimement liée au type d'interface de croissance (avec ou sans liaisons

fortes). La forme tétraédrale adoptée par les cristaux est alors le reflet de la croissance VdW.

La possibilité d'utiliser le graphène comme masque pour la croissance sélective a, elle aussi, été évaluée dans ce travail. De par sa très faible énergie de surface, ce matériau 2D présente une sélectivité remarquable. Ses propriétés notamment électroniques et thermiques le différencient clairement des autres matériaux (SiN et SiO₂) classiquement utilisés dans cette fonction. De plus, nous avons démontré que la formation d'ouvertures dans le réseau du graphène pour le transformer en masque pour la croissance sélective de GaN peut être faite de manière in-situ, directement dans le réacteur de croissance. L'utilisation du graphène comme masque pour la croissance sélective de GaN a donc un intérêt double. Elle permet à la fois une réduction considérable des étapes technologiques de préparation du substrat mais permet également de tirer parti des propriétés du graphène pour améliorer les performances finales des dispositifs. En revanche, contrairement à l'épitaxie VdW, l'épitaxie sélective ne présente aucun phénomène de compliance quelque soit le masque utilisé. Cette technique ne permet qu'une réduction de la densité de défauts dans le cristal.

La possibilité de créer des ouvertures dans le graphène au sein du réacteur de croissance du GaN souligne également la rigueur nécessaire à l'étude de l'épitaxie VdW. L'interface d'épitaxie doit en effet être précisément étudiée pour distinguer les cas où la croissance suit une épitaxie sélective des situations où l'épitaxie est réellement de type VdW. Sur ce point, le travail présenté dans ce document se démarque de la littérature. La faisabilité de l'épitaxie VdW de GaN sur matériau 2D est rigoureusement démontrée.

L'hétérointerface faible graphène / GaN, en plus de permettre une croissance cristalline compliant, peut être avantageusement utilisée. Nous avons notamment évoqué les possibilités qu'elle offre pour l'exfoliation et le transfert des couches épitaxiées. Bien plus encore, le développement de nouveaux composants dont l'interface graphène / GaN est la zone active, ouvre de nouvelles perspectives. Dans cet esprit, la présentation dans ce document d'un photodétecteur UV aux performances d'ores et déjà remarquables, illustre le potentiel de ces structures hybrides.

Pour terminer, il serait intéressant d'apporter une réponse synthétique à la question formulée à la fin du premier chapitre pour résumer les objectifs de ce travail de thèse : l'épitaxie VdW est-elle possible et viable pour la synthèse des matériaux III-N ? Les résultats présentés dans ce manuscrit démontrent clairement la faisabilité de l'épitaxie VdW de GaN en utilisant un matériau 2D comme substrat. Le matériau III-N qui en résulte est d'une qualité cristalline remarquable et apparaît entièrement relaxé. L'utilisation de cette technique de croissance présente donc une valeur ajoutée certaine pour la cristallogenèse des nitrures d'élément III. Notre étude n'a cependant été menée qu'en étudiant la germination de cristaux microniques. L'épitaxie VdW d'un film complet de GaN n'a pas été atteinte, à cause d'une densité de germination trop faible. Un examen des solutions potentielles pour pallier ce problème pourra probablement permettre de dépasser ce verrou technique. En particulier, l'utilisation d'un élément catalyseur pour permettre l'augmentation de la densité de germes est une piste sérieuse à investiguer. Il est encore trop tôt pour évaluer la viabilité de la synthèse des nitrures d'élément III par épitaxie VdW. Ce travail exploratoire a permis la démonstration des nombreux atouts dont dispose cette technique de croissance alternative. De manière plus générale, il ouvre également de nombreuses perspectives que ce soit pour l'épitaxie VdW d'autres semiconducteurs ou alors pour la conception de

nouveaux composants hybrides (2D / 3D).

A Spectroscopie Raman du graphène sur SiC

Dans ce document, la spectroscopie Raman a été utilisée pour caractériser la qualité des différents échantillons de graphène utilisés. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, des informations telles que le nombre de couches, le niveau de dopage, l'état de contrainte, la nature et la densité de défauts peuvent en effet être obtenues en analysant le spectre Raman d'un échantillon de graphène.

A.1 Soustraction de la contribution du SiC sur le spectre du graphène sur SiC.

Pour l'étude de l'épitaxie VdW de GaN, le graphène issu de la CVD sur SiC a été majoritairement utilisé comme substrat. Un spectre brut, caractéristique de ce type d'échantillon, est présenté sur la figure A.1(a). Deux contributions sont superposées, celle du graphène qui comporte les modes D, G et 2D vers respectivement 1350 , 1600 et 2700 cm^{-1} et celle du SiC dont le spectre caractéristique est présenté sur la figure A.1(b). Une déconvolution de ces deux contributions est alors nécessaire à l'étude des différents modes du graphène. Plus précisément, seuls les modes D et G sont dans une gamme de fréquence où les seconds ordres des modes de vibration du SiC sont visibles. Dans ce travail, nous avons mis en place une procédure de soustraction de la contribution du SiC sur les spectres bruts pour pouvoir caractériser finement les propriétés des échantillons de graphène sur SiC utilisés.

Cette procédure comprends plusieurs étapes qui sont décrites ci dessous.

- La détermination de la fonction à appliquer au spectre de l'échantillon de référence avant d'entamer la soustraction des deux signaux est l'objet de cette première étape. Pour ce faire, on isole une gamme spectrale dans laquelle le signal n'est issu que de la contribution du SiC. Dans ce travail, nous avons travaillé dans la gamme de nombres d'onde suivante : $[1675; 2000]$ (cf. figure A.2(a)). On peut alors tracer l'intensité du spectre à traiter en fonction de celle du spectre de référence pour chaque nombre d'onde (cf. figure A.2(b)). A partir de ces points, la fonction à appliquer au signal de référence avant d'entamer la soustraction est déterminée. Une fonction polynomiale d'ordre 1 permet une modélisation ajustée de la répartition du nuage de points ($r^2 > 0.99$). En appliquant cette fonction au signal du SiC de référence, on obtient une superposition des deux spectres dans les

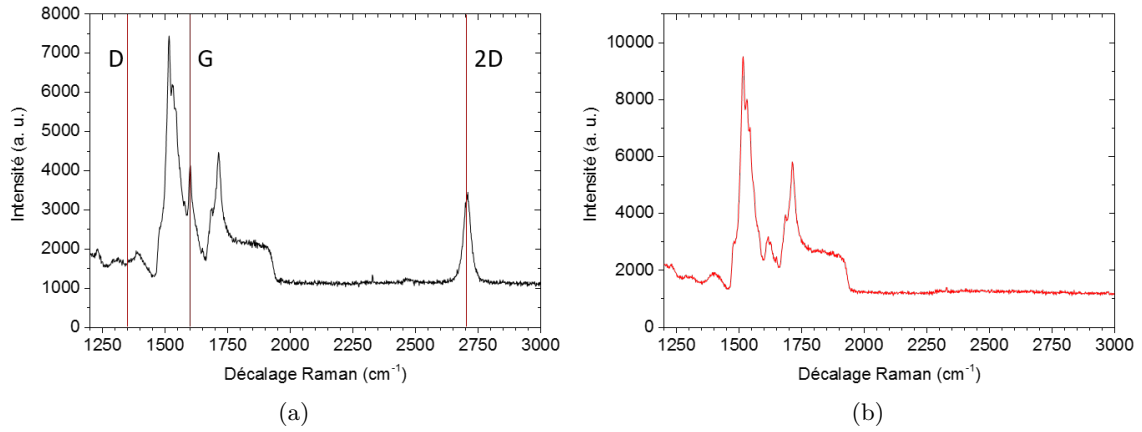


FIGURE A.1 – Spectres Raman (a) d'un échantillon de graphène sur SiC et (b) d'un échantillon référence de SiC. Sur le premier spectre les positions des pics D, G et 2D du graphène sont matérialisées par des lignes horizontales rouges.

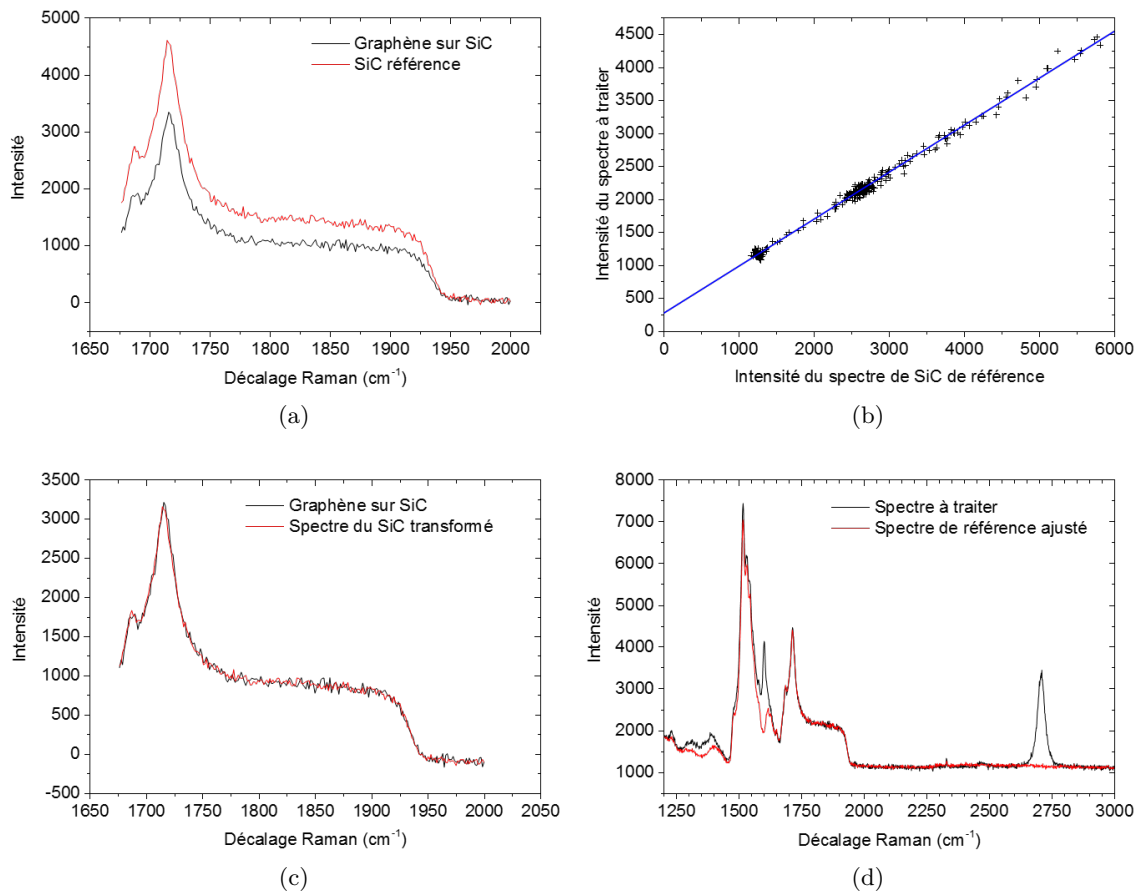


FIGURE A.2 – (a) Portions des spectres Raman des échantillons de SiC / graphène et de SiC (pour référence) dans une gamme où la contribution du SiC est seule. (b) Pour chaque nombre d'onde sur la figure (a), un couple (intensité du spectre de SiC référence ; intensité du spectre à traiter) peut être déterminé. Ils sont tracés sur la figure (b). (c) et (d) Comparaisons du spectre à traiter avec le spectre de référence auquel une fonction d'échelle a été appliquée.

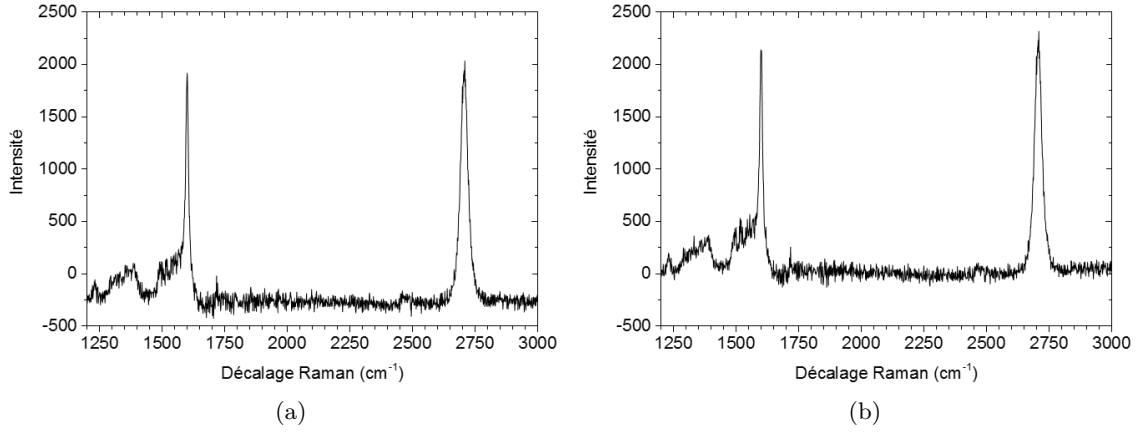


FIGURE A.3 – (a) Spectre Raman du graphène issu de la soustraction de la contribution du SiC. (b) Spectre Raman issu de la soustraction de la contribution du SiC, après remise à zéro de la ligne de base.

gammes de fréquences où la contribution du SiC est seule (cf. figures A.2(c) et A.2(d)).

- La soustraction peut alors être entamée. Un exemple de spectre résultant de cette opération est présenté sur la figure A.3(a). Il est principalement composé de deux pics vers 1600 et 2700 cm^{-1} , respectivement associés aux modes G et 2D du graphène. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, le mode D requiert la présence de défauts dans le réseau du graphène pour être actif. Sur cet échantillon, il semble rester silencieux. La ligne de base de ce spectre, quant à elle, est inférieure à zéro, ce qui est expérimentalement impossible. Il convient donc de modifier le spectre pour la fixer à zéro en le décalant sur l'axe des ordonnées par l'ajout d'une constante. La valeur de cette constante est déterminée en moyennant la valeur de la ligne de base, par exemple entre 2000 et 2500 cm^{-1} . On obtient finalement le spectre du graphène, déconvolué du signal associé au substrat de SiC (cf. figure A.3(b)).

Sur le spectre final, des fluctuations sont visibles entre 1200 et 1580 cm^{-1} . Ces variations ne sont pas liées à une erreur de soustraction mais au signal de la couche tampon sous-jacente au graphène, présentée dans le chapitre 2 [1–3]. D'ailleurs, lorsque la soustraction de la contribution du SiC est répétée sur un spectre qui caractérise un échantillon de graphène sur SiC où cette reconstruction est absente, ces variations sont invisibles. Entre le pic D et le pic G le signal est nul (cf. figure A.4). Seules quelques fluctuations associées à une erreur de soustraction sont visibles vers 1500 cm^{-1} mais ne correspondent en aucun cas au signal caractéristique de la reconstruction de surface du SiC.

Au cours de ces travaux, cette procédure de traitement des spectres a été implémentée dans un algorithme codé en langage python pour rendre le traitement automatique et éviter les variations liées à l'opérateur. La mise en place de ce formalisme a également permis une réduction considérable du temps de déconvolution des spectres et a donc rendu possible le traitement de cartographies, composées de plusieurs centaines de spectres.

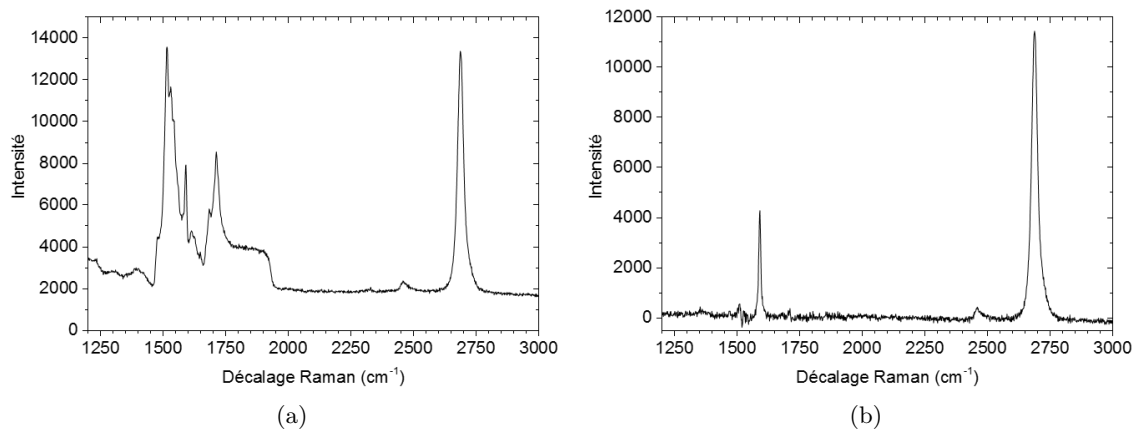


FIGURE A.4 – (a) Spectre Raman brut d'un échantillon de graphène sur SiC sans reconstruction de surface à l'interface. (b) Spectre Raman du graphène seul, après soustraction de la contribution du SiC.

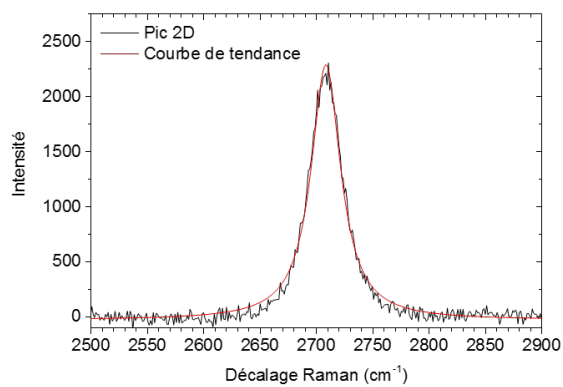


FIGURE A.5 – Courbe de tendance lorentzienne qui ajuste la forme du pic 2D d'un échantillon de graphène sur SiC.

A.2 Analyse des pics du spectre du graphène

Une fois les spectres du graphène isolés, l'obtention des propriétés du matériau est faite à partir des caractéristiques des trois modes D, G et 2D. Plus précisément, les caractéristiques des pics (position, LMH, aire), estimées par le biais de courbe de tendance, sont nécessaires à une étude fine des propriétés du graphène. Dans ce travail, les pics mesurés ont été approchés par des fonctions lorentziennes. Pour illustrer ces propos, la figure A.5 présente une courbe de tendance ajustée sur le pic 2D d'un échantillon de graphène sur SiC. Les caractéristiques de ces courbes sont ensuite utilisées pour la détermination des propriétés du graphène analysé.

Un ajustement des trois pics par des fonctions lorentziennes a été implémenté dans le code python utilisé pour la déconvolution de la contribution du SiC. Une procédure automatisée de soustraction et de caractérisations des trois pics du graphène a donc été mise en place pendant cette thèse. Elle a notamment permis l'obtention de cartographies et donc la visualisation de la répartition spatiale des paramètres tels que la LMH des pics 2D et G, le rapport des aires des pics D et G et bien d'autres, essentielle à la qualification de la surface. La mise en place de cet algorithme a ainsi largement contribué à l'étude de la faisabilité de l'épitaxie VdW en permettant une caractérisation avancée du graphène, tout au long du procédé, de sa synthèse à la germination du GaN.

Références de l'annexe A

- [1] F. Fromm, M. H. O. Jr, A. Molina-Sánchez, M. Hundhausen, J. M. J. Lopes, H. Riechert, L. Wirtz, and T. Seyller, “Contribution of the buffer layer to the Raman spectrum of epitaxial graphene on SiC(0001),” *New Journal of Physics*, vol. 15, no. 4, p. 043031, 2013.
- [2] A. Tiberj, J. R. Huntzinger, N. Camara, P. Godignon, and J. Camassel, “Raman spectrum and optical extinction of graphene buffer layers on the Si-face of 6h-SiC,” *arXiv :1212.1196 [cond-mat]*, Dec. 2012. arXiv : 1212.1196.
- [3] W. Strupinski, K. Grodecki, P. Caban, P. Ciepielewski, I. Jozwik-Biala, and J. M. Baranowski, “Formation mechanism of graphene buffer layer on SiC(0001),” *Carbon*, vol. 81, pp. 63–72, Jan. 2015.

Epitaxie Van der Waals de GaN sur graphène pour des applications en photonique

De par ses propriétés physiques remarquables, le GaN est un matériau très attrayant pour la fabrication de composants photoniques. Sa synthèse est en revanche très complexe et reste un obstacle à son utilisation. L'hétéroépitaxie est, pour l'heure, la technique de synthèse la plus employée mais l'absence de substrats cristallins aux propriétés proches de celles du GaN conduit à l'élaboration de couches minces épitaxiées très défectueuses. Bien que les dispositifs à base de GaN soient d'ores et déjà fonctionnels, une augmentation de la qualité cristalline du matériau permettra une amélioration de leurs performances.

L'épitaxie Van der Waals (VdW) est une alternative qui se différencie de l'épitaxie classique par la nature de l'interaction à l'interface entre substrat et matériau déposé. Cette dernière n'est alors plus régie par des forces fortes (liaisons covalente, ionique, etc) mais par des forces faibles, de type VdW. L'hétéroépitaxie VdW qui prône une interface de croissance compliant, apparaît ainsi comme une méthode de synthèse alternative judicieuse pour l'amélioration de la qualité cristalline des couches épitaxiées. Ces travaux de thèse proposent d'explorer, en détail, la faisabilité de l'épitaxie VdW dans le cas particulier de la croissance de GaN sur graphène par EPVOM.

L'utilisation d'un nouveau type de surface de très basse énergie pour supporter l'épitaxie du GaN nécessite le développement d'une nouvelle stratégie de croissance. Dans ce travail, un procédé en trois étapes a été mis en place pour la germination du GaN sur le graphène. Les cristaux microniques qui en résultent présentent une qualité cristalline remarquable, sont entièrement relaxés et adoptent une orientation cristallographique commune. Une relation d'épitaxie peut ainsi être mise en place à travers une interface faible qui est alors une interface d'épitaxie compliant. La faisabilité et les atouts de l'épitaxie VdW de GaN sur graphène sont donc démontrés expérimentalement. Plus précisément, nous avons démontré le rôle du substrat sous-jacent au graphène dans la relation d'épitaxie. Son caractère polaire, en particulier, semble indispensable pour qu'une relation d'épitaxie à distance puisse exister à travers le graphène.

Cette étude exploratoire a à la fois permis d'illustrer tout le potentiel de l'épitaxie VdW de matériaux 3D sur 2D, d'en identifier certaines limites mais aussi de démontrer les possibilités liées à la création de nouvelles interfaces d'épitaxie 3D / 2D.

Mots-clés : épitaxie Van der Waals, GaN, graphène, EPVOM

Van der Waals epitaxy of GaN on graphene for photonics

Due to its outstanding physical properties, GaN is a very attractive material to conceive photonic devices. However its synthesis is very complex and remains an obstacle to its use. For now, heteroepitaxy is the most used technique but the lack of crystalline substrates with properties close to those of GaN leads to the growth of highly defective epitaxial thin films. Although GaN based devices are already functional, an increase in the crystalline quality of the material will improve their performances.

Van der Waals (VdW) epitaxy is an alternative that differs from classical epitaxy by the nature of the interaction at the interface between the substrate and the deposited material. The former is then no longer governed by strong forces (covalent bonds, ionic bonds, etc) but by weak forces of VdW type. VdW heteroepitaxy, which might allow a compliant growth interface, thus appears as a beneficial alternative to improve the crystalline quality of the epitaxial layers. This thesis proposes to explore in detail the feasibility of the VdW epitaxy in the particular case of the growth of GaN on graphene by MOVPE.

The use of a new type of surface with a very low surface energy, to support the GaN epitaxy requires the development of a new growth strategy. In this work, a three step process was set up for the nucleation of GaN on graphene. The resultant micronic GaN crystals exhibit high crystalline quality, being free of stress and having a unique cristallographic orientation. An epitaxial relationship can thus be implemented through a weak interface that turns out to be compliant. The feasibility of the VdW epitaxy as well as its advantages is demonstrated experimentally. Specifically, we have highlighted the role of the substrate underlying graphene in the epitaxial relationship - in particular its polar character seems required for a remote epitaxial relationship to exist through the graphene.

This study allowed to highlight the full potential of the VdW epitaxy of 3D materials on 2D, to identify some limitations and also to demonstrate the possibilities opened by the formation of new 3D / 2D interfaces.

Keywords : Van der Waals epitaxy, GaN, graphene, MOVPE