



**HAL**  
open science

# Croissance de pseudo-substrats GaN semi polaire (10-11) sur silicium sur isolant (SOI)

Rami Mantach

► **To cite this version:**

Rami Mantach. Croissance de pseudo-substrats GaN semi polaire (10-11) sur silicium sur isolant (SOI). Physique [physics]. COMUE Université Côte d'Azur (2015 - 2019), 2019. Français. NNT : 2019AZUR4055 . tel-02612996

**HAL Id: tel-02612996**

**<https://theses.hal.science/tel-02612996v1>**

Submitted on 19 May 2020

**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 DE DOCTORAT

## Croissance de pseudo-substrats GaN semi polaire (10-11) sur silicium sur isolant (SOI)

**Rami MANTACH**

<sup>(1)</sup>CEA/LETI : 17 avenue de Martyrs, Grenoble.

<sup>(2)</sup>CRHEA/CNRS: 7 rue Bernard Gregory, Valbonne.

**Présentée en vue de l'obtention  
du grade de docteur en physique  
d'Université Côte d'Azur**

**Dirigée par** : Philippe Vennéguès<sup>(2)</sup>,  
ingénieur de recherche

**Co-encadrée par** : Guy Feuillet <sup>(1)</sup>, directeur  
de recherche.

**Soutenue le** : 10 septembre 2019

**Devant le jury, composé de :**

Agnès Trassoudaine, HDR, Université Clermont Auvergne, rapporteur.

Xavier Wallart, HDR, IEMN, Lille, rapporteur.

Cécile Gourgon, HDR, LTM, Grenoble, examinatrice.

Philippe Gillet, Doctorat physique, Aledia Grenoble, examinateur.

Fabrice Semond, HDR, CRHEA, Valbonne, examinateur

Florian Tendille, Doctorat physique, Saint Gobain Lumilog Vallauris,  
examinateur.



***“It matters if you just don't give up.”***  
*Stephen Hawking*

# Acknowledgment

Praise **God** of whom I get my strength, will, patience, and good health, and by whose will I reached this stage of my PhD. It has been three years since I started this path, working mainly at CRHEA and at CEA Grenoble at multiple occasions. These three years that I've spent alongside great people and friends, were a mixture of happiness, sadness, and stress. My time here enriched me with knowledge that I would have not been able to reach without being a part of the teams at CRHEA and CEA. It was not only about physics or science, it was certainly an important chapter of my life filled with lessons. I meant to separate this part from the rest of the manuscript to shed light on the importance of every certain individuals who made this possible, and to show my explicit appreciation to each of them.

First of all, I would like to thank **Jean-Yves Duboz** and **Philippe Boucaud** from CRHEA for welcoming me during this PhD, and providing all the support I needed along these years. A big thanks to you, **Guy Feuillet**; you are simply the best supervisor anyone could ask for! Everything you taught and showed me was purely all I needed to keep on moving and carrying this work to the "safe end". You are more than a supervisor! You are indeed a father, for me, and for every student working with you. Words fall short when talking about you, and these few lines do not do you fairly. Thank you for all your support in every second during this PhD, for all the knowledge you shared with me and for all the love you gave. You will be my reference when I start my next step in scientific research, teaching and, working with students. I look up to you, and you are the role model I look forward to mimic. **Philippe Vennéguès**, thank you for always being there for me, responding to my hundreds of questions hundreds, and having the patience to repeatedly explain some complicated physics concepts, in particular "dislocations"! You are the wise man who kept my work real, with no underestimations or overestimation, and surely, kept me from off shooting with my set goals. A special thanks for you **Jesus Zuniga Perez**, the inspirational one! You were, by far, my main source of motivation. I learned loads from our long discussions that always start with: "as-tu deux minutes?" Thanks for being always there for me, listening, and always trying to help. You cannot imagine how essential you are to this PhD. I hope you always remember me whenever you hear the word "Mloukhiyé", as you will never taste a better one! And yes, kids can eat it as well! **Philippe De Mierry**, I owe you lots for all the help during these three years. Having you by my side everyday was indispensable. I am really happy we worked together and I got to profit from your huge experience in growth, MOCVD, as well as PL and XRD. A special thanks to you for the time we spent together trying to fix the unrepairable reactor, my worst nightmare, the Thomas Swan.

I would like to also thank every member of our department at CEA, starting with **Anne Roule** who's always there with a smile! **Veronique Rouchon** for every single time she helped me during this journey, and for being incredibly patient. And **Pierre ferret**, **Quentin Laloze**, **Frank Henry** and everyone I have met during my work in the clean room, for all the important and useful discussions. **Christophe LARGERON**, a big special thank you for the moral support during the hard times of this PhD. A big thanks for you **Helge Haas** and **Brigitte Martin**, who while despite being very busy, always found the time for me. You really showed me an incredible scientific knowledge level that made my life easier. **Michel Houry**, without your support, your suggestions and discussions, I would have surely had more difficulties reaching here. Big thanks "Boss".

I wish to thank my little CRHEA family members. **Roy DAGHER, Mario FERRARO** and **Victor FAN ARCARA**: you are my brothers, I am extremely fortunate to have you by my side during these 3 years. No words, absolutely no words, can describe how great you are, and none of them can be fair enough for what you did and are still doing for me. You are always here for me, you are one of the main reason I stayed strong, did not quit, and kept a good faith in what I'm doing. Guys, we share this PhD, publications, results, and success, just like we shared anger, sadness, and HUNGER! I can describe your importance with words. Thank you very much, from the depths of my heart. You are a true supportive family. I will never ever forget our times together, especially the hard ones. I will never forget sharing with you the living space, the food, PS4 games, and Age of Empires matches! It was really fantastic to have you **Roy**, you were a brother from my homeland representative, a Lebanese in the lab, and this meant so much to me. **Victor**, I will only say this to you: Como eu Te amo, Tricolor... and MIA SAN MIA forever. **Mario**, you are the one I talked to the most. You know me more than others do. I give you my word, we will open a restaurant together, Grazie mille. I have to force myself to end this very small part of my chapter, but the biggest in my heart! Thank you Habibis.

**Rajath Sawant**, you are amazing man! It was a real pleasure knowing you, and one day we will win a football match, I promise! **Gauthier Briere**, "mais c'est quoi ça!" A big thanks for every single good word you taught me, they will no doubt stay in my mind forever! **Philipp John**, DANKE SHONE! I will try to learn German in my free time, you know I will. **Sandeep**, you are unique man, incredibly funny! I am happy I met you before finishing. **Huong NGO**, **Nolween Le Biavan**, **Valeria Bonito Oliva**, **Helene Rotella**, **Colin Paillet**, and **Samuel Matta**, it was a real pleasure to meet you and long live **Emma**! I will always remember her birthday date. A big thanks to **Virginie Brandli**, **Aimeric Courville**, **Fabrice Semond**, **Benjamin Damilano**, and for sure **Jean Yves Duboz** for the interesting and helpful discussions we had. I would also like to thank **Maud Nemoz**, **Sebastion Chenot**, **Khaled Ayadi**, **Marc Portail**, and **Mathieu Leroux**, for their help in doing experiments, and the knowledge I gained from them, and to every member of the CRHEA family.

**Bilal Koteich**, your presence was major to me in these three years. Pivotal three years side by side, words are useless, but I guess you know what I am want to say. We will meet again for sure, and this makes it easier for me to wait. Big thanks for everything **Bilel**. **Malek Harb** and **Mohamad Bitar**, although the times we spent together were short, but the memories will definitely last forever in my heart. Those days came during the harshest and the most devastating stage of my PhD, and your presence helped me go through it and keep my sanity! See you later **Melik** and **Bitou**, probably to play football together again. **Wassim Saleh**, I am glad I met you. We spent some good times together that I will always remember. **Mohamad Mansouri** and **Hassan Ghrayeb**, you were amazing flat mates, and it was really important for me to have you around during the last difficult part of my thesis. Thank you very much and we will keep in touch! I wish the best for you... It is your turn now! **Rawad Hajjo** and **Mohammad Fakih**, I am happy I have met you! Thanks for being there during my difficult times. You did a lot for me. I hope that I was able to create some good stories to tell when it comes to football and goalkeeping, **Rawad**, and some funny videos, **Mohammad**!

**Mohammad Altakash** and **Ali Altakash**, I am lucky to have you guys. You were always there when I needed you most, the fun we had and the funny times we spent I will always remember! **Ahmad Amin**, I was thrilled to know you were coming to Grenoble. We spent a lot of time complaining, now everything is better and I hope it will always be. A Big thanks for the football team in CRHEA for the amazing three years. Also, I would like to thank the football team in Grenoble with and the wonderful people there. I have to mention **Mohamad Kanj** for

the tiring photo sessions, **Ahmad Chokor** and **Rida Barakat** (the captains), **Ragheb Hijazi** “the amazingly skilled”, and everyone that was a part of these amazing matches. Thanks for the creator of Paint application, it was really useful!

A big thanks to the monster **Moustafa Jaffal** for your secret effort... I will keep it a secret! You are the man!

I will end this part by thanking my friends in Lebanon alongside with **Houssein Ghazala**, our new doctor, who was always there for me. Not to forget mentioning **Ismail Haj-Ali**, **Mostafa Jammoul** and **Houssein** for the good time we spent together, and all the funny memories we shared, especially the daily fights with **Ismail**! Our Tuna dishes will be always remembered. I would have loved to have you present during my thesis defence. **Mostafa Jizzini** and **Mohammad Taki**, you are real brothers. **Houssein Harb** and **Mohammad Shouhour**, just try to train more guys, I have had enough beating you in Fifa.

**Ali Shaib**, what should I call you? A friend? A brother? Or Gabi? You were the closest one to me, following up on everything, supporting me, handling my freak outs and problems over and over again! I don't know how to thank you, because the phrase ‘thank you’ is insufficient in such a situations. I will always remember our fights, our laughs, our discussions, and our online playing time, it was amazing and refreshing to me... Looking forward to congratulate you on your PhD grade, and I hope to see you soon and have you closer to us than New Zealand.

**Zey**, I am very lucky to have you. You came during the most difficult part of my thesis, with all the surrounding pressure and stress. You were able to eliminate it all with your smile, your support, and your faith in me. Your presence was one of the main turning factors of my life. You made it way better. You were, and you will always be, my source of energy whenever I feel tired. Thank you, even if a ‘thank you’ is really not enough.

Finally, I would like to thank my precious **family**, especially my **mother** that was following up with me day by day ever since I started. I always feel better when we talk. Being distant is harsh, but you managed to make it easier with your tenderness, care, and support, no matter what and without growing tired. You are simply amazing, and the best mother ever. **Father**, the source of strength, you gave me power and strength to keep on moving during my hard days, guiding me with your advice, while you never gave up on me, which made me believe more in myself. I cannot describe how great you are, thanks for your irreplaceable support since my Masters years, even since my birth. My **brother** Ali, the word ‘brother’ describes well how important you are in my life. You were always present when needed, spared no energy to advice and guide. You are amazing. **Wissam**, oh, you are my best friend! My main reason for laughing with all the stress of this thesis. Our gaming time together was amazing, very important to mem, and gave me a breather! You come back freshly motivated. I wish you success, and I know you will be successful... you already are. To you my family, I want to say that I would not have been able to do it without your daily presence in my life, without your unlimited support and help since forever. This thesis is a thanks for you for every single eV you spent to take care of me. I love you so much. This is YOURS.

Rami Mantach.

Antibes, September 2019.

*Dedicated to those it should be dedicated to: My friends that I have lost during these PhD years. I would not have been here if it weren't for you. May you rest in peace.*

*Dedicated to my precious mother, my great father, lovely brothers and my little princess.*

***“Physics works and I am still alive”.***  
*Walter Lewin.*



# Table Des Matière

## **CHAPITRE I : INTRODUCTION ET PLAN DE THESE .....11**

## **CHAPITRE II : GAN SEMI-POLAIRE : ETAT DES LIEUX ET OBJECTIFS DE LA THESE .....16**

<b>II-1- GAN ET COMPOSES NITRURES: GENERALITES .....</b>	<b>16</b>
II-1- 1 Structure cristalline.....	16
II-1-2 structure de bande des composés nitrures :.....	18
II-1-3 : Dopage dans les composés nitrures.....	21
II-1-4 : Défauts cristallins dans le GaN .....	22
- <i>Défauts ponctuels</i> .....	23
- <i>Dislocations</i> .....	24
- <i>fautes d'empilements</i> .....	26
II-1-5 : Polarisation et effet Stark quantique confiné .....	27
<b>II-2 : GAN SEMI POLAIRE.....</b>	<b>29</b>
II-2 -1 : Avantages et intérêts de l'orientation semi polaire .....	29
- <i>Réduction de l'effet Stark confiné quantique</i> .....	30
- <i>Incorporation d'Indium</i> .....	32
- <i>Efficiency droop</i> .....	32
- <i>Croissance de couches métamorphiques</i> .....	34
- <i>Dopage des couches GaN semi polaires</i> .....	35
II-2-2 : Etat de l'art des LEDs semi polaires .....	38
II-2-3 : quel substrat pour la croissance épitaxiale de GaN semi polaire ? .....	39
- <i>GaN semi polaire par homoépitaxie</i> .....	39
- <i>GaN semi polaire par heteroepitaxy</i> : .....	40
<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>43</b>

## **CHAPITRE III : CROISSANCE HETEROEPITAXIALE DE GAN SEMI-POLAIRE ET REDUCTION DE LA DENSITE DES DEFAUTS .....44**

<b>III-1 : LES DEFIS DE LA CROISSANCE HETEROEPITAXIALE DE GAN SEMI-POLAIRE .....</b>	<b>44</b>
<b>III-2- EFFET DES DISLOCATIONS SUR LES DISPOSITIFS III-N.....</b>	<b>49</b>
<b>III-3 - METHODES DE REDUCTION DES DEFAUTS DANS LES COUCHES DE NITRURES SEMI POLAIRES .....</b>	<b>51</b>
III-3-1 : methodes appliquées à des substrats planaires .....	52
- <i>Couches AlN intercalaires</i> : .....	52
- <i>Masques nano-poreux</i> .....	53
- <i>Croissance épitaxiale latérale (Epitaxial Lateral Overgrowth, ELO)</i> :.....	54
- <i>Croissance latérale asymétrique (AS-ELO)</i> .....	56
III-3-2 : methodes appliquées à des substrats structurés : réduction de l'empreinte du substrat : croissance localisée selon c.....	57
- <i>Croissance sur des substrats de saphir structurés</i> : .....	58
- <i>Blocage par chevauchement des cristaux</i> : .....	59

- Structuration de saphir à grande période.....	59
- Blocage par une couche SiN.....	61
<b>III-4 : CARACTERISATION DES MORPHOLOGIES DE SURFACE ET DES DEFAUTS.....</b>	<b>63</b>
III-4-1 : Microscope électronique à balayage (MEB): .....	63
III-4-2 : Diffraction de rayons X (DRX) : .....	64
III-4-3 : Cathodoluminescence (CL): .....	65
III-4-4 : Photoluminescence (PL) :.....	68
<b>III-5: CROISSANCE DE NITRURES SEMI POLAIRES : ETAT DE L'ART .....</b>	<b>69</b>
<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>70</b>

**CHAPITRE IV : CROISSANCE DE GAN SEMI POLAIRE (10-11) SUR DES SUBSTRATS SOI (SILICON ON INSULATOR) STRUCTURES.....72**

<b>IV-1- EQUIPEMENT DE CROISSANCE : METAL ORGANIC VAPOR PHASE EPITAXY : .....</b>	<b>72</b>
<b>IV-2 : LE SUBSTRAT SOI (SILICON ON INSULATOR) POUR LA CROISSANCE SEMI POLAIRE .74</b>	<b>74</b>
IV-2-1 : choix de l'orientation du Si .....	74
IV-2-2 : du substrat Si massif au SOI (silicon on insulator).....	76
IV-2-3 : Fabrication du SOI spécifique. ....	78
<b>IV-3 : STRUCTURATION DES SUBSTRATS SOI.....</b>	<b>79</b>
<b>IV-4 : CROISSANCE SELECTIVE DU GAN (10-11) SUR SOI : .....</b>	<b>83</b>
IV-4 -1 Rappel sur les paramètres de croissance de GaN (10-11) sur Si massif : .....	83
IV-4-2 : Dépôt incliné de SiO <sub>2</sub> avant le dépôt AlN.....	85
- Etude de l'épaisseur de la couche AlN. ....	86
- Etude de la température de dépôt d'AlN .....	87
- Influence de la technique de dépôt AlN. ....	87
- Influence du flux de TMG .....	88
- Comparaison avec la croissance sur des grandes facettes : .....	90
IV-4-3 : Dépôt incliné de SiO <sub>2</sub> après le dépôt AlN.....	92
- Croissance de GaN (1-101) .....	92
- Analyse des défauts.....	94
- Contraintes.....	97
- Elimination du meltback etching.....	99
IV-4-3 : Amélioration de la qualité de la couche et problèmes rencontrés. ....	99
<b>CONCLUSION : .....</b>	<b>100</b>

**CHAPITRE V : ASPECT RATIO TRAPPING (ART) ET INGAN<sub>METAMORPHIQUES</sub>/GAN/SOI .....104**

<b>V-1 : ASPECT RATIO TRAPPING (ART) APPLIQUE AU GAN SEMI POLAIRE ET OPTIMISATION DE LA CROISSANCE.....</b>	<b>104</b>
<b>V-2 : STRUCTURATION DES SUBSTRATS ART .....</b>	<b>107</b>
<b>V-3 : CROISSANCE DU GAN SUR DES SUBSTRATS ART .....</b>	<b>109</b>
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>115</b>

**CHAPITRE VI : HETEROSTRUCTURES INGAN<sub>METAMORPHIQUE</sub> SUR GAN ET FABRICATION D'UNE LED SEMI POLAIRE SUR SOI.....117**

<b>VI-1 : CROISSANCE D'INGAN.....</b>	<b>117</b>
VI-1-1 : Couches InGaN métamorphiques. ....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
- <i>Croissance d'InGaN</i> .....	117
- <i>Caractérisation de la couche.</i> .....	118
<i>Propriétés optiques des couches InGaN</i> .....	124
<b>VI-2 : FABRICATION D'UNE STRUCTURE LED SEMI POLAIRE SUR SOI.....</b>	<b>126</b>
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>128</b>
<b><u>CHAPITRE VII : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</u></b>	<b><u>129</u></b>
<b><u>REFERENCES .....</u></b>	<b><u>134</u></b>

# Chapitre I : Introduction et plan de thèse

Les semi-conducteurs III-N avec leur alliages, sont des semi-conducteurs à bande interdite directe et sont bien connus car ils couvrent optiquement une large gamme d'émission à partir de l'infrarouge (0.7 eV) passant par le spectre visible, jusqu'à l'ultraviolet (6.2 eV)<sup>1</sup>. En 1972, la première diode électroluminescentes (DELs, en anglais light emitting diodes LEDs) sur du GaN a été obtenue <sup>2</sup> par Pankov et al. Mais le vrai progrès a commencé dans les années 80 et 90 avec l'amélioration des techniques de l'épitaxie de GaN en phase vapeur <sup>3</sup> et du dopage p<sup>4</sup> <sup>5</sup> et la réalisation de LEDs bleues efficaces en 1994 <sup>6</sup>. Ceci a ouvert la voie à la fabrication de LEDs pour l'éclairage blanc intense. Les pionniers des LEDs bleues Hiroshi Amano, Shuji Nakamura et Isamu Akasaki <sup>7</sup> ont été récompensés pour ce travail par le prix Nobel de physique en 2014.

Au cours des années, les dispositifs optiques et les sources d'éclairages à base des LEDs ont commencé à investir le marché, surtout avec l'amélioration des LEDs et l'optimisation de la lumière blanche. En effet, ces dispositifs ont suscité un fort intérêt des industriels car ils consomment moins d'énergie et durent plus longtemps (50000h) que les autres types d'éclairage comme les ampoules à incandescence (40 W, 1000h) ou les ampoules à fluorescence (10 W, 1000h)<sup>8</sup>.

De nos jours, les LEDs bleues sont bien maîtrisées et possèdent une efficacité quantique externe (EQE) qui dépasse 80%. Mais le problème, qui reste toujours d'actualité, est la fabrication des LEDs, à base des nitrures, avec une haute efficacité émettant dans le vert et le rouge. Dans ces gammes de longueur d'onde, l'efficacité chute fortement quand la longueur d'onde dépasse 500 nm ce qui est connu comme le problème du « green gap ». Ces LEDs, à base des puits quantiques d'InGaN et à différents pourcentages d'In sont crues selon l'orientation polaire. Cette orientation qui marche très bien pour les LEDs bleues, devient un facteur limitant quand on passe à l'émission dans des plus grandes longueurs d'onde. Ceci est dû au pourcentage élevé d'In dans les puits quantiques d'InGaN ce qui implique la présence de champ de polarisation piézoélectrique plus important et donc une efficacité plus faible. D'autre part, cette contrainte impose une limite à l'incorporation d'indium (le phénomène connu par « indium pulling effect »). C'est dans ce sens qu'une partie importante des développements sur les LEDs à grande longueur d'onde concerne la recherche de solution pour diminuer les contraintes dans les couches d'InGaN. Des orientations inclinées (où l'axe c est incliné par rapport à la direction de croissance), dites semi et non polaires, commencent alors à intéresser la recherche puisqu'elles permettent de réduire cet effet de polarisation <sup>9</sup> et potentiellement d'améliorer les LEDs à grande longueur d'onde spécifiquement.

Récemment, des LEDs et des diodes lasers (DLs) semi polaires homoépitaxiées sur des substrats de GaN semi polaire massifs, ont montré des efficacités élevées<sup>10</sup> <sup>11</sup>. Mais l'homoépitaxie semi polaire utilise des substrats chers et toujours de petites tailles empêchant le passage vers la fabrication des dispositifs à l'échelle industrielle. Pour cela, des recherches intenses sur l'hétéroépitaxie de GaN, notamment sur des substrats de saphir (Al<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) et de silicium (Si), se sont développées, ceci pouvant être une solution possible, pas chère et disponible à plus grandes tailles. Cependant, l'hétéroépitaxie de GaN conduit à des couches

contenant une très haute densité de dislocations et des défauts structuraux qui rendent ce type de fabrication, pour le moment, loin d'être en compétition avec l'homoépitaxie. Il est donc nécessaire de trouver des techniques de fabrication et de croissance pour réduire la densité de ces défauts.

La croissance de GaN sur des substrats de saphir a progressé grâce aux différentes techniques de réduction des défauts qui ont été mises en œuvre. La plus remarquable est la croissance sur des substrats structurés où la croissance se fait sur des facettes inclinées. Par contre, le Si présente plus de complexité pour croître du GaN quand on parle de la croissance sélective sur des facettes inclinées. Des travaux ont été faits pour optimiser la croissance de GaN sur Si structuré et essayer de dépasser les problèmes majeurs que présente la croissance sur Si massif notamment le meltback etching (interaction entre le Ga et le Si) et la haute densité de dislocations. Le problème du meltback etching peut être résolu en ajoutant un faible flux d'azote pendant la croissance mais ceci affecte négativement la qualité de la couche GaN et la densité finale de dislocations sur des facettes de Si de 3-4  $\mu\text{m}$  est dans le  $10^8/\text{cm}^2$ .

Dans ce travail de thèse, on vise à franchir une étape supplémentaire en ce qui concerne la croissance de GaN semi polaire sur Si en réduisant encore plus la densité de défauts et en évitant le phénomène de meltback etching. Dans ce but, une structure spéciale des substrats de Si est utilisée le silicium sur isolant 'SOI' (silicon on insulator). Si le Si supérieur du SOI est d'épaisseur très fine, typiquement de l'ordre de quelques dizaines de nm, la structuration de ce SOI devrait permettre à la croissance de se faire sur des facettes de très petites dimensions : ceci devrait en principe permettre de réduire la densité de dislocations et d'éviter le meltback etching. C'est cette idée qui sous-tend ce travail de thèse et qui sera exposée au travers des chapitres suivants.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration sur la thématique des LEDs à grande longueur d'onde entre deux laboratoires : le Centre de Recherche sur l'Hétéroépitaxie et ses Applications, le CRHEA, laboratoire du CNRS à Sophia Antipolis et le laboratoire des Matériaux pour la photonique du département d'optique et Photonique du CEA / LETI à Grenoble.

Le CRHEA a une expertise forte de plusieurs années sur la croissance de GaN semi polaire sur saphir, notamment avec la mise en place d'une technique brevetée de croissance dite 3S-PSS, que nous présenterons plus loin dans ce manuscrit. Notre travail de thèse a lui porté sur la croissance de matériaux semi polaires sur substrat du type Si. Ce travail sur substrats Si a été initié au CRHEA lors d'une thèse précédente co-encadrée entre le CRHEA et le LETI (thèse M. Khoury, 2016). Ce premier travail a aussi reposé sur l'utilisation des moyens technologiques et leurs développements spécifiques propres au LETI/ DOPT.

Notre travail de thèse vise à résoudre les problèmes rencontrés lors de la première approche en proposant l'utilisation de substrats SOI au lieu de substrats Si. Mais cette approche a nécessité des adaptations spécifiques à la fois des conditions de croissance et des conditions de réalisation technologiques de la structuration des substrats qui seront le cœur du travail. Ces adaptations en technologie et en croissance nous ont permis de pousser plus loin l'approche semi polaire sur Si en proposant des améliorations encore plus marquées en termes de management à la fois des défauts et aussi des contraintes dans les couches d'InGaN pour la réalisation de structures à puits quantiques pour les LEDs à grande longueur d'onde sur support Si.

Ce manuscrit de thèse sera divisé en sept chapitres (celui-ci inclus) comme suit :

Chapitre 2 : Ce chapitre introduit les concepts principaux de ce travail. Des notions générales et fondamentales sur la croissance des matériaux III-N, plus spécifiquement le GaN, ses propriétés optiques, et sur l'importance de la croissance semi polaire par rapport à celle dans la direction polaire seront présentées. De plus, ce chapitre montre l'état de l'art des LED à base de GaN polaire et semi polaire et les étapes techniques nécessaires pour la fabrication de GaN semi polaire sur des substrats Si.

Chapitre 3 : Ce chapitre discute des méthodes principales utilisées pendant les croissances de GaN semi polaire dans le but de réduire la haute densité de dislocations à la surface de la couche 2D. Il introduit également les techniques de caractérisation nécessaires pour la compréhension de nos couches et des résultats obtenus.

Chapitre 4 : Ce chapitre contient la description de la technique de structuration de nos substrats SOI, ainsi que les optimisations faites sur les paramètres de croissance pour obtenir une couche GaN semi polaire (10-11) coalescée sur SOI. Il montre les résultats de la caractérisation de ces couches qui révèle la réduction de la densité de dislocations par rapport à la croissance de GaN (10-11) sur des substrats de Si massif.

Chapitre 5 : Ce chapitre présente l'utilisation de la technique ART pendant la structuration des SOI pour une réduction supplémentaire de la densité de dislocations. La structuration des substrats, ainsi que les conditions de croissance et les résultats des caractérisations seront présentés.

Chapitre 6 : Ce chapitre discute du phénomène de relaxation de contrainte dans des couches d'InGaN/GaN par la création des dislocations de misfits qui glissent jusqu'à l'interface InGaN/GaN dans les plans (0001) inclinés dans le cas semi polaire. La caractérisation des dislocations par cathodoluminescence, par microscopie électronique à transmission et par diffraction de rayons X montre l'évolution du phénomène avec l'épaisseur des couches d'InGaN. Ensuite, les propriétés optiques des puits quantiques déposés sur des couches d'InGaN relaxées sont présentées. Et finalement, une structure LED est fabriquée et caractérisée optiquement et électriquement pour la démonstration de la première LED semi polaire faite sur des substrats SOI.

Chapitre 7 : Ce chapitre présente un résumé de ce travail de thèse avec les conclusions tirées des résultats obtenus, pose les questions qui se présentent à la fin de la thèse et les perspectives qui permettraient d'améliorer encore les résultats actuels.

Ma contribution expérimentale à ce travail comprend toute la partie technologie avec notamment la structuration des substrats SOI en salle blanche qui sera détaillée plus tard au chapitre IV, la croissance MOCVD et finalement la caractérisation par microscopie électronique à balayage. J'ai également participé aux caractérisations par diffraction rayons X.

## **Abstract and plan.**

III-N semiconductors, with their alloys, are direct bandgap semiconductors and are well known because they optically cover a large part of emission spectrum from the infrared (0.7 eV) passing through the visible spectrum, up to ultraviolet (6.2 eV)<sup>1</sup>. In 1972, the first light

emitting diode (LEDs) on GaN was made <sup>2</sup> by Pankov et al. But the real progress started in the 80s and 90s with the improvement of GaN vapor phase <sup>3</sup> and p doping <sup>4,5</sup> techniques. And the realization of efficient blue LEDs in 1994 <sup>6</sup> paved the way for the manufacture of intense white LED. The pioneers of blue LEDs including Hiroshi Amano, Shuji Nakamura and Isamu Akasaki <sup>7</sup> were rewarded for this work by the Nobel Prize in Physics in 2014.

Over the years, optical devices and LED-based light sources have begun to sweep the market, especially with the improvement of LEDs and the optimization of white light. Indeed, these devices became the focus of industries as they consume less power (a few watts) and last longer (50000h) than other types of lighting such as incandescent bulbs (40 W, 1000h) or fluorescence bulbs (10 W, 1000h)<sup>8</sup>.

In these days, the blue LEDs are well mastered and they have an external quantum efficiency (EQE) that exceeds 80%. But the problem that remains is the manufacture of LEDs with a high efficiency emitting in the green and red where efficiency drops sharply when the wavelength exceeds 500 nm which is known as "green gap". These LEDs, mainly based on InGaN quantum wells and at different In percentage, are grown along the polar orientation. This orientation, which works very well for blue LEDs, becomes a limiting factor when we switch to emission in longer wavelengths, because of the strong polarization fields in such orientation. Inclined orientations (where the axis c is inclined relative to the direction of growth), called semi and nonpolar, begin to attract research since they are presented as a way to reduce this polarization effect <sup>9</sup> and to improve the red LEDs specifically.

Recently, semi-polar LEDs and laser diodes (DLs) homoepitaxied on bulk semi-polar GaN substrates, have shown high and remarkable efficiencies <sup>10 11</sup>. But semi-polar homoepitaxy remains very expensive up to now and the substrates are always of small sizes preventing the passage towards the manufacture of the devices to the industry. For this, research is recently intense on GaN heteroepitaxy, especially on sapphire (Al<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) and silicon (Si) substrates as a possible solution, not expensive and available at larger sizes. However, GaN heteroepitaxy has a very high dislocation density and structural defects that makes this type of manufacturing, for the moment, far from being in competition with homoepitaxy, which requires to find manufacturing techniques and growth to reduce the density of these defects.

The growth of GaN on sapphire substrates has been well advanced because of the different defect reduction techniques that have been implemented. Most notable is the growth on patterned substrates where growth takes place on inclined facets. On the other hand, Si has more complexity to grow GaN when we talk about selective growth on inclined facets. Work has been done to optimize the growth of GaN on structured Si and to try to overcome the major problems presented by growth on bulk Si including meltback etching and high dislocation density. The meltback is exceeded by adding a small flow of N<sub>2</sub> during growth but negatively affecting the quality of the GaN layer and the final density of GaN on Si facets of 3-4 μm is in the 10<sup>8</sup> / cm<sup>2</sup>.

In this thesis work, we aim to take a step forward regarding the growth of semi polar GaN on Si by further reducing the dislocation density and avoiding the phenomenon of meltback etching. For this purpose, a special structure of the Si substrates is used: the silicon on insulator 'SOI' structure. The substrate will be patterned and the growth takes place on very small inclined facets.

The distribution of the work will be as follows: in the first stage, the substrates of SOI will be patterned in clean room. Then, the major part, which concerns the growth and the optimization of GaN growth parameters on SOI which are found different than those in the case of GaN growth on bulk Si. Afterwards, additional optimizations using the Aspect Ratio Trapping (ART) technique for further reduction of dislocation density will be discussed. And finally, heterostructures of InGaN layers relaxed on GaN and InGaN quantum wells, as well as an LED structure will be shown and discussed.

This thesis report will be divided into six chapters (including this one) as follows:

Chapter 2 introduces the main concepts of this work. General and fundamental notions of the growth of III-N materials, more specifically GaN, its optical properties, and then the importance of semi polar growth compared to that in the polar direction. In addition, this chapter shows the state of the art LEDs based on polar and semi polar GaN and the technical steps required for the fabrication of semi polar GaN on Si substrates.

Chapter 3: Discusses the main methods used during semi-polar GaN growth in order to reduce the dislocation density in 2D layer. Thus, it presents the characterization techniques necessary to understand our layers and the results obtained.

Chapter 4: contains the description of the structuring technique of our SOI substrates, as well as the optimization made on the growth parameters to obtain a (10-11) semi-polar GaN layer coalesced on SOI. This chapter shows the results of the characterization of these layers which reveal the reduction of the dislocation density with respect to the growth of (10-11) GaN on Si bulk substrates.

Chapter 5: presents the use of the ART technique during patterning of SOI for further reduction of dislocation density. The patterning of the substrates, as well as the growth conditions and the results of the characterizations will be presented.

Chapter 6: Discusses the phenomenon of stress relaxation in InGaN / GaN layers by the creation of misfit dislocations that slide to the InGaN / GaN interface across the inclined plane (001) in the semi polar orientation. The characterization of dislocations by cathodoluminescence and transmission electron microscopy and X-ray shows the evolution of the phenomenon with the thickness of InGaN layers. Then, the optical properties of the quantum wells deposited on relaxed InGaN layers will be presented. And finally, a LED structure will be made and characterized optically and electrically for the demonstration of the first semi-polar LED made on SOI substrates.

Chapter 7: presents a summary of this thesis work with the conclusions drawn from the results obtained, asks the questions that come up at the end of the thesis and the prospects that can improve and go further with the current results.

My experimental contribution to this work concerns the technology part including the patterning of the SOI substrates in clean room which will be detailed later in chapter IV, the MOCVD growth and finally the characterization by scanning electron microscopy. Moreover, I perform some of the X-ray diffraction characterizations.



# Chapitre II : GaN semi polaire : état des lieux et objectifs de la thèse

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord donner quelques informations générales sur les composés semi-conducteurs nitrures qui seront utiles à la lecture du manuscrit. Nous parlerons ensuite des nitrures sous leur forme semi polaire, en rappelant quels sont les avantages par rapport à la forme polaire, avantages dont on veut tirer profit pour passer à un niveau supérieur d'efficacité et de performance pour les dispositifs optoélectroniques. De plus, nous présentons l'état de l'art des dispositifs à base de nitrures semi polaires, plus précisément les diodes électroluminescentes (DELS/ LEDs) et les diodes laser (DLs/ LDs). Et enfin on explique la technique de fabrication et de structuration des substrats de silicium (Si) et saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en vue de leur utilisation pour la croissance des nitrures semi polaires.

## II-1- GaN et composés nitrures: généralités

### II-1- 1 Structure cristalline

Les matériaux III-N peuvent cristalliser en deux structures différentes, la structure cubique zinc-blende et la structure wurtzite hexagonale. La dernière est thermodynamiquement la plus stable, elle est la structure cristalline la plus commune et appartient au groupe d'espace  $P63mc$ .

La figure 2.1 décrit la structure wurtzite hexagonale, constituée de deux sous-réseaux d'atomes: un sous-réseau d'atomes du groupe III et un sous-réseau d'atomes d'azote. Dans une structure hexagonale idéale, les deux sous-réseaux sont distants de  $3c/8$  dans la direction de l'axe de l'hexagone,  $c$  étant le paramètre de maille perpendiculaire au plan de base hexagonal. En réalité, la structure hexagonale des composés nitrures n'est pas « idéale » et les atomes des deux sous-réseaux sont décalés de leurs positions théoriques au centre du tétraèdre dans un cristal wurtzite. Ainsi, dans le cas du GaN, la distance entre le réseau d'atome Ga et le réseau d'atome N s'écarte de la valeur  $3c/8$  et est noté «  $u$  ». Il en résulte que les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas, ce qui est à l'origine d'une polarisation spontanée dans ce matériau. Nous verrons plus loin l'effet de cette polarisation sur les propriétés optiques des structures à base de GaN.

La base de la cellule est définie par deux vecteurs égaux et coplanaires dans le plan basal  $a_1$  et  $a_2$  qui forment  $120^\circ$  entre eux, un troisième vecteur  $a_3$  peut être introduit dans le but de rendre compte de la symétrie du plan basal et est défini par  $a_3 = -(a_1 + a_2)$ <sup>12</sup>. Finalement, la structure est définie par un quatrième vecteur  $c$  perpendiculaire à la base.

Les plans cristallins et les directions cristallines des semi-conducteurs wurtzite III-N sont définis par les indices de Miller-Bravais ( $h k i l$ ). Un plan ( $hkil$ ) coupe les axes du réseau hexagonal en  $1/h$ ,  $1/k$  ect... Ainsi, le plan «  $c$  » est défini comme le plan (0001). La direction qui correspond à celle de l'axe  $c$  et qui porte la polarisation spontanée, est dite direction polaire.

Toute croissance selon l'axe  $c$  est dite polaire. Par convention on définit la direction positive le long de l'axe  $c$  ( $+c$ ) comme celle qui va de l'atome III vers l'atome N<sup>13</sup>. La croissance qui se fait selon la direction  $+c$  conduit à un cristal de polarité III. Par suite dans le cas opposé ( $-c$ ), plan (000-1), le cristal est dit de polarité N<sup>13 14</sup>. Comme nous le verrons plus loin, cette polarité affecte fortement les propriétés des hétérostructures, la morphologie de surface ainsi que la stabilité thermique et chimique de la surface<sup>14</sup>.

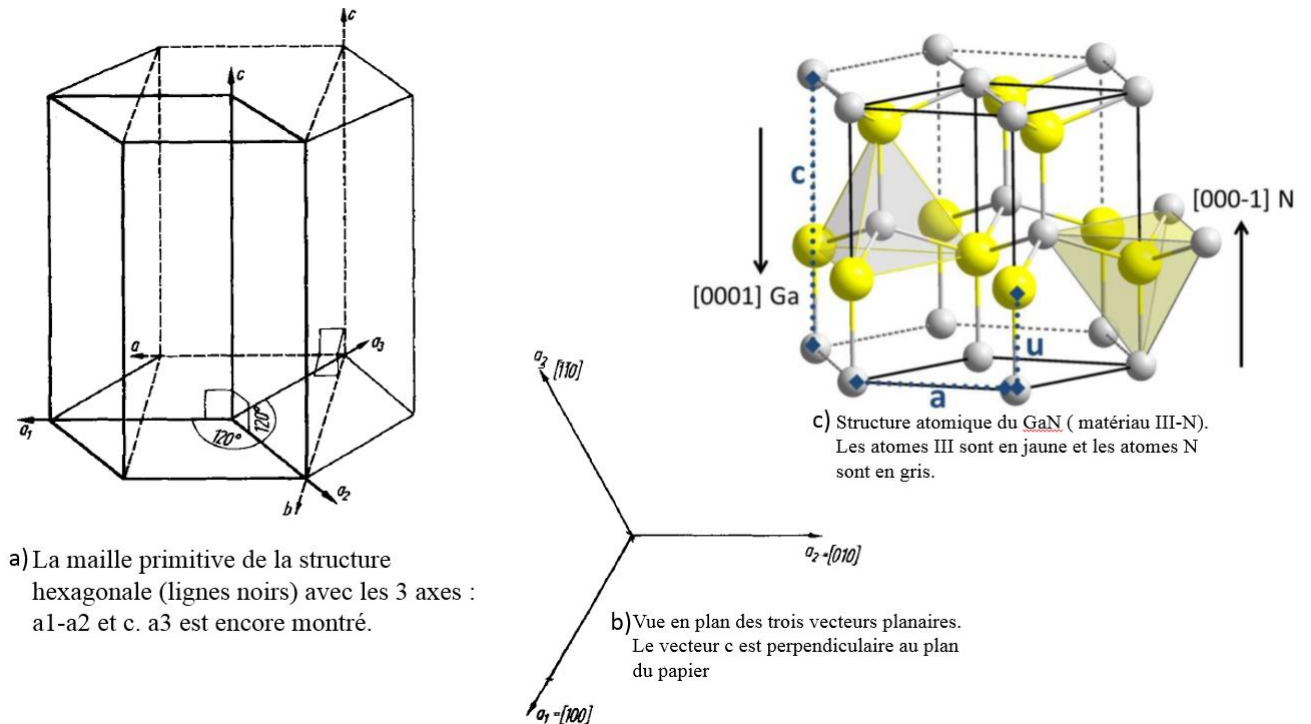


Figure 2.1 : la structure cristallographique hexagonale du GaN (a) et les vecteurs  $a_1$ ,  $a_2$  et  $c$  qui la forment (b) ainsi que le sens de polarité (c)<sup>8 12</sup>.

Les plans  $(h k i 0)$  qui sont perpendiculaires au plan  $c$ , sont définis comme étant des plans non-polaires et la croissance selon les directions associées est dite croissance non polaire. De plus, les plans orientés avec un angle intermédiaire entre le plan polaire et non polaire sont appelés plans semi polaires. La figure 2.2 montre différents plans semi polaires et les figures 2.3 a et b donnent la structure atomique à la surface d'une surface de GaN semi polaire (10-11) et (11-22) respectivement.

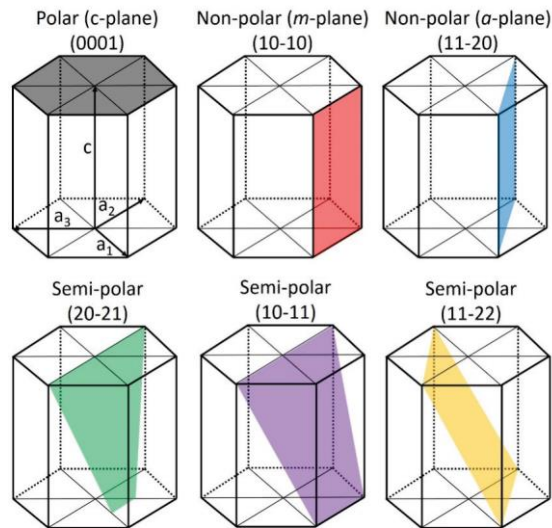


Figure 2.2 : quelques-uns des plans de croissance polaire, non polaires et semi polaires<sup>15</sup>.

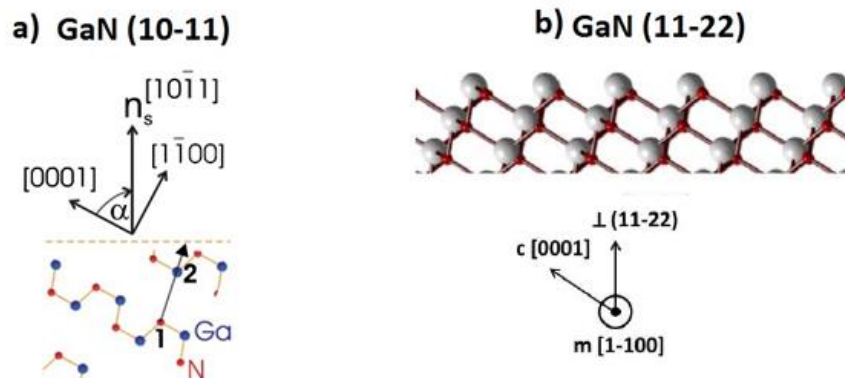


Figure 2.3 : Vue en coupe de la structure atomique de la surface de GaN semi polaire (10-11)<sup>16</sup> (a) et (11-22)<sup>17</sup> (b).

## II-1-2 structure de bande des composés nitrures

Les semi-conducteurs à base des nitrures d'éléments III présentent une variété de gaps directs, beaucoup plus étalée que pour les semi-conducteurs composés classiques III-V ou II-VI (phosphures, séléniures, arséniures, sulfures...). Les énergies de gap sont pour l'InN de 0.7eV, 3.4 eV pour le GaN et 6.1eV pour l'AlN (à température ambiante) ce qui permet, à travers des alliages ternaires comme l'AlGaInN et l'InGaInN, et possiblement quaternaires (GaAlInN) de couvrir un très large spectre de longueurs d'onde allant de l'infrarouge (1.8  $\mu\text{m}$ ) à l'UV-C (200nm) en passant par toute la gamme visible (voir figure 2.4).

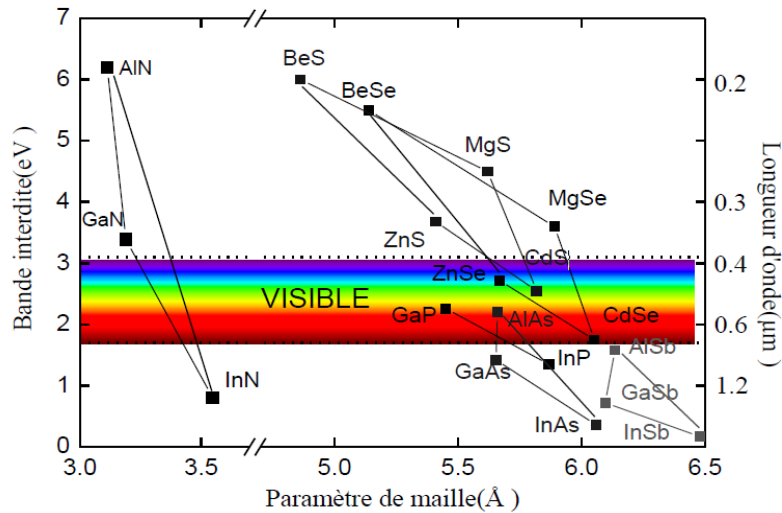


Figure 2.4 : bande interdite et longueurs d'ondes correspondantes pour les alliages ternaires et quaternaires de composés II-VI et III-V en fonction de leur paramètre de maille<sup>18</sup>.

Comme nous le voyons dans la figure 2-4, une relation existe entre l'énergie de bande interdite des alliages et les concentrations relatives des cations A et B dans l'alliage  $A_xB_{(1-x)}N$ . On peut relier l'énergie de bande interdite et les concentrations de chaque composant selon la formule suivante.

$$E_g^{A_xB_{1-x}} = x.E_g^A + (1-x).E_g^B$$

L'interpolation linéaire entre l'énergie de la bande interdite et les concentrations n'est pas totalement exacte : on introduit alors un facteur de correction qui prend en compte la courbure de la bande interdite en fonction de la composition<sup>19</sup> comme le montre la figure 2.5 pour les alliages binaires, ternaires et quaternaires à base de composés nitrures, et l'équation corrigée devient :

$$E_g^{A_xB_{1-x}} = x.E_g^A + (1-x).E_g^B - b.x.(1-x)$$

Où b est le paramètre de courbure (bowing parameter) qui vaut 1.4 eV et 0.7 eV pour InGaN et AlGaN respectivement.

Le schéma des bandes interdites en fonction des paramètres de maille devient comme le montre la figure ci-dessous :

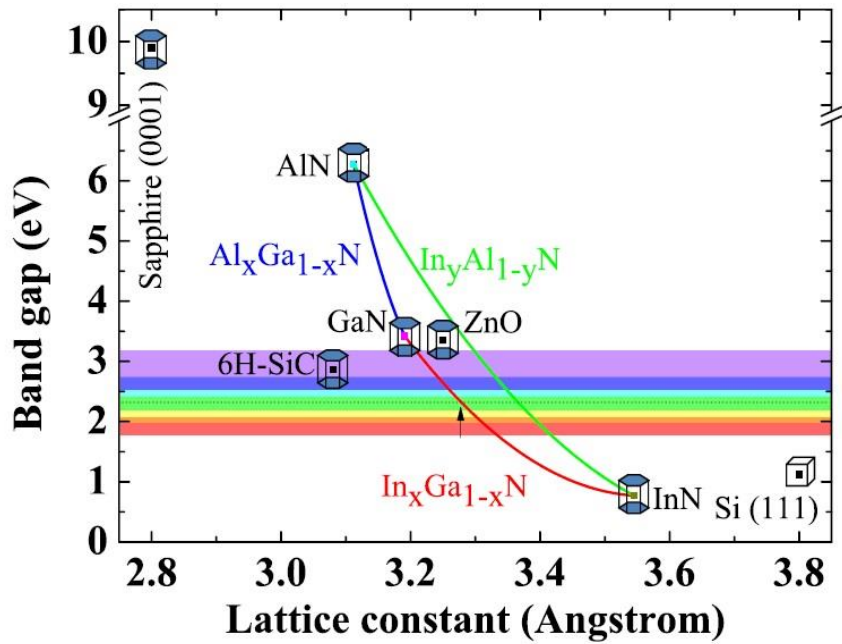


Figure 2.5 : l'évolution de l'énergie de gap en fonction des paramètres de maille en prenant en considération le bowing effect<sup>20</sup>.

Nous verrons plus loin dans ce chapitre que l'incorporation d'indium dépend assez fortement de l'orientation semi polaire considérée.

GaN, AlN et InN sont des matériaux à gap direct et dans le cas d'une structure wurtzite, l'anisotropie de la structure et le couplage spin-orbite créent une dégénérescence d'ordre trois de la bande de valence (figure 2.6). Trois excitons sont alors présents en  $K=0$  (où  $K$  est le vecteur d'onde) dénommés A, B et C où chaque exciton est formé d'un trou dans la bande de valence A, B ou C et d'un électron dans la bande de conduction<sup>21</sup>.

Ces excitons ne peuvent pas être détectés par une mesure de photoluminescence simple mais nécessitent des mesures de réflectivité ou d'absorption.

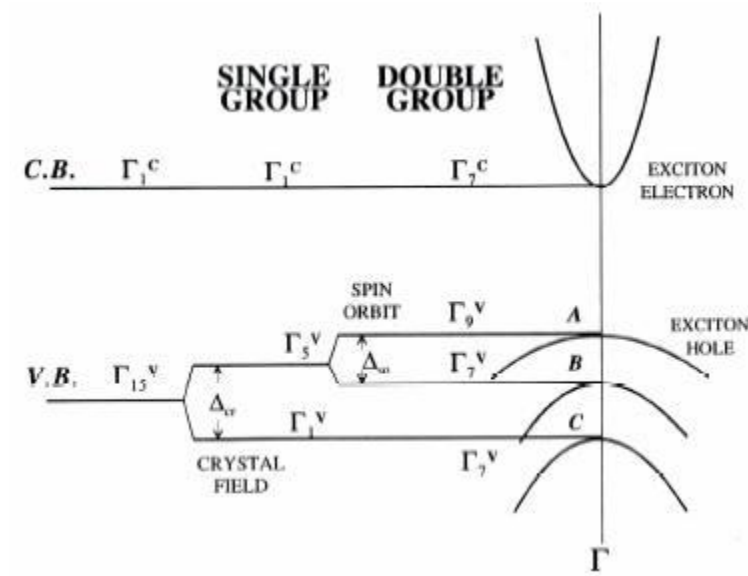


Figure 2.6 : la dégénérescence d'ordre trois de la bande de valence de GaN<sup>18</sup>.

L'énergie de la bande interdite des semi-conducteurs varie sous l'effet des contraintes. Ces contraintes sont souvent présentes lors de l'épitaxie successive de couches désaccordées en paramètre de maille. La contrainte élastique causée par la différence des paramètres de maille entre le substrat et la couche épitaxiée a comme conséquence un décalage significatif dans l'énergie de la bande interdite pour les alliages III-V comme le montre la figure 2.7. Le sens de décalage et de la partition des niveaux d'énergie dépend évidemment du type de contrainte (tension vs. compression)<sup>22</sup>.

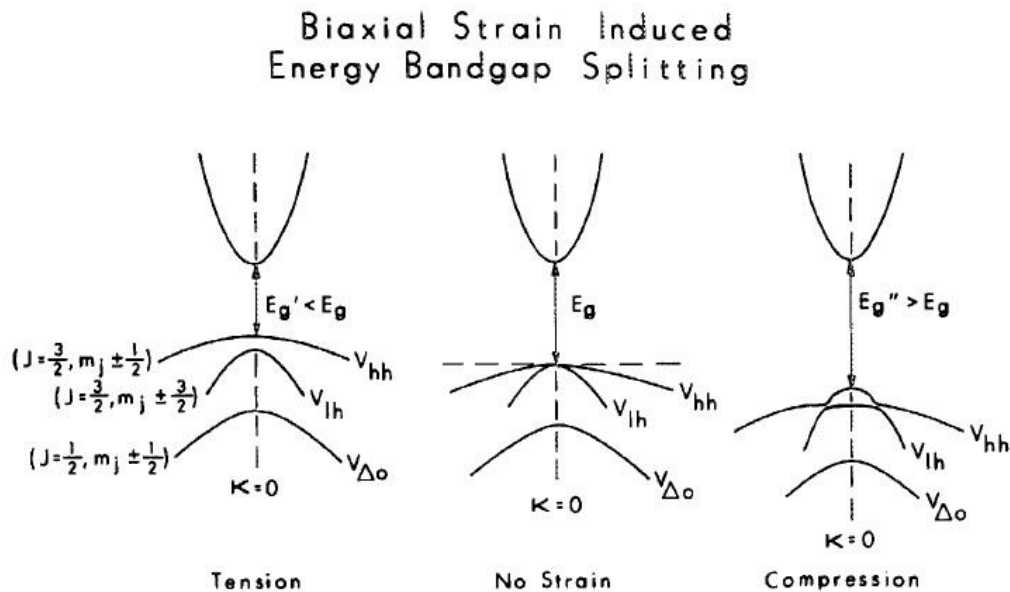


Figure 2.7: séparation des niveaux d'énergies et décalage des bandes de valence en fonction de la contrainte<sup>22</sup>.

Yan et al ont montré la variation des énergies de transition et des paramètres de maille du GaN soumis à une contrainte biaxiale<sup>23</sup>. L'énergie de transition augmente sous une contrainte négative et diminue sous une contrainte positive.

### II-1-3 : Dopage dans les composés nitrures

Un semi-conducteur dopé est un semi-conducteur qui contient des impuretés incorporées dans sa structure cristalline. Ces impuretés peuvent être des impuretés non-intentionnelles dues au faible contrôle durant la croissance du semi-conducteur, ou bien elles sont ajoutées intentionnellement pour obtenir plus de porteurs libres par génération thermique pour ainsi contrôler la conductivité électrique du semi-conducteur. On associe à ces impuretés intentionnelles ou non intentionnelles un ou des niveaux d'énergie dans la bande interdite du semi-conducteur. Un semi-conducteur est dit intrinsèque, s'il ne contient aucune de ces impuretés, donc s'il n'y a aucun niveau d'énergie correspondant dans la bande interdite. Autrement dit, dans un semi-conducteur intrinsèque, la seule façon de créer des électrons libres consiste à les exciter thermiquement depuis la bande de valence vers la bande de conduction, laissant alors des trous dans la bande de valence. Au contraire, dans les semi-conducteurs dopés, les trous et les électrons sont excités thermiquement à partir des atomes étrangers agissant

comme des impuretés. La facilité avec laquelle les porteurs sont émis est représentée par l'énergie d'activation, i.e. la distance entre le niveau dans la bande associée à l'impureté et la bande de conduction (pour les électrons) ou la bande de valence (pour les trous). On parlera alors de niveaux superficiels ou profonds selon la valeur de cette énergie d'activation.

Pour les semi-conducteurs III-N, notamment le GaN, généralement le dopage p se fait en ajoutant un atome étranger du groupe II pour qu'il se substitue à un des atomes formant le semi-conducteur. Cet atome étranger (impureté) se comporte alors comme un accepteur, puisqu'il peut, selon la configuration qu'il adopte dans le réseau cristallin, capturer un ou plusieurs électrons de la bande de valence (ou en d'autres termes donner un ou plusieurs trous à la bande de valence) sous conditions d'excitation thermique ou d'excitation externe (figure 2.8-a). Le matériau est dit dopé de type p. L'accepteur de loin le plus utilisé est le Mg, mais son énergie d'activation reste importante (de l'ordre de 160meV)

D'autre part, pour un dopage de type n, un atome, généralement du groupe VI, remplace un atome du semi-conducteur. Cet atome possède, selon la configuration qu'il adopte dans le réseau cristallin un ou des électrons supplémentaires, qui peuvent, suite à l'excitation thermique ou externe, donner un ou plusieurs électrons à la bande de conduction. Les atomes de Si, qui sont a priori amphotères (colonne IV), s'ils sont positionnés sur des sites Ga sont les principaux dopants utilisés pour la formation des nitrures III-N de type n (figure 2.8-b). Leur énergie d'activation est faible, i.e. de l'ordre de 20meV.

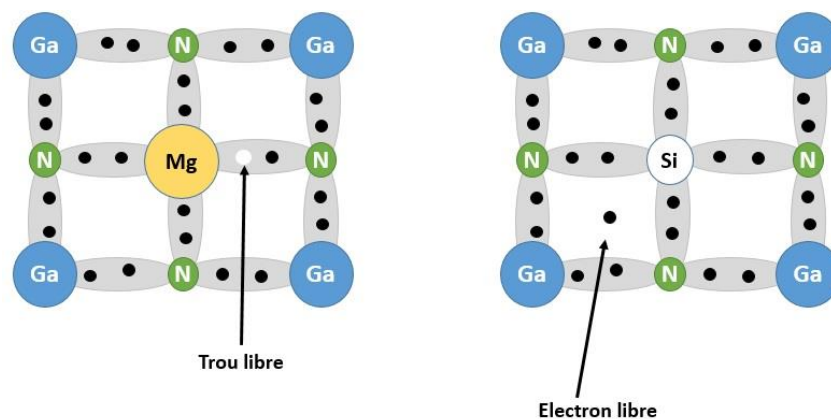


Figure 2.8 : le dopage p du Mg (a) et le dopage n du Si (b) dans du GaN qui résulte en un trou libre et un électron libre respectivement.

## II-1-4 : Défauts cristallins dans le GaN

Les semi-conducteurs III-N ont une structure périodique et les positions des atomes sont déterminées par la symétrie du crystal et les paramètres de maille. Cependant, quand le GaN est épitaxié, plusieurs types de défauts peuvent intervenir dus aux conditions de croissance elles-mêmes (défauts ponctuels et fautes d'empilement) ou aux contraintes lorsque la croissance a lieu sur un substrat différent (dislocations par exemple dans le cas de l'hétéroépitaxie) comme le saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et le silicium (Si). De façon générale, ces défauts cristallins sont des imperfections de la périodicité de la séquence atomique. Ces défauts sont classés en 3 catégories : défauts de dimension zéro, i.e. les défauts ponctuels, défauts à une dimension : les



dislocations, et défauts à 2 dimensions : les fautes d'empilements (en particulier les « Basal Stacking Faults »).

Pour la réalisation d'hétérostructures et la fabrication des LEDs et LDs efficaces, une très bonne qualité des couches GaN est indispensable. Un des objectifs de cette thèse est d'améliorer la qualité du GaN semi polaire et d'y réduire la densité de défauts et de dislocations présentes dans la couche. Ceci nous amène donc à décrire ci-dessous les différents types de défauts rencontrés dans les cristaux et principalement dans les composés à base GaN.

### - Défauts ponctuels

Un défaut ponctuel est une perturbation locale à l'échelle atomique de la séquence atomique. Plusieurs types de défauts ponctuels existent, comme les défauts intrinsèques (lacunes, interstitiels, ou antisites), extrinsèques (impuretés en site interstitiel, lacunaire ou en substitution d'un des éléments de la matrice) ou un mélange de deux types précédents (défauts complexes). On définit ainsi plusieurs types de défauts (figure 2.9). Le défaut de Schottky : c'est une paire de défauts, une lacune anionique et l'autre cationique. Dans un cristal présentant un défaut Schottky, la neutralité est respectée puisque un cation et un anion quittent en même temps, par contre la densité électronique diminue à cause des lacunes. Le défaut de Frenkel : c'est le cas où un atome ou un ion quitte sa position atomique normale et se met en position interstitielle. Les défauts peuvent être aussi des complexes impliquant plusieurs impuretés couplées.

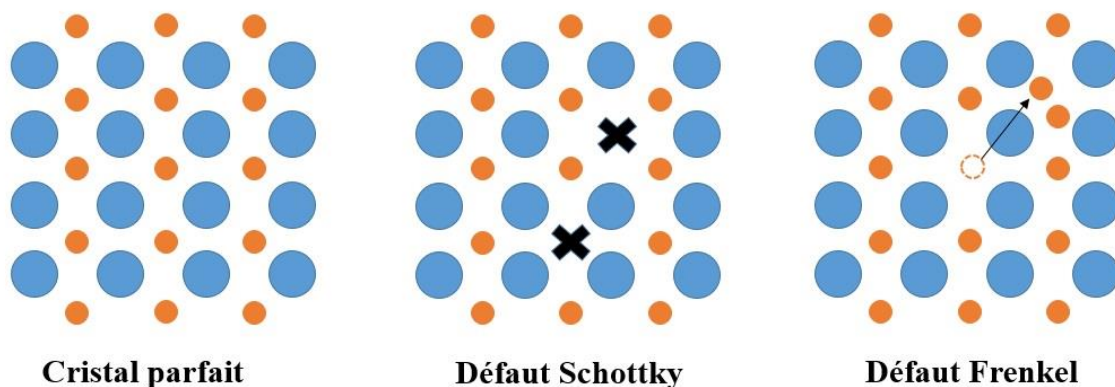


Figure 2.9 : deux types de défauts ponctuels dans un cristal, défaut Schottky et défaut Frenkel.

Les défauts ponctuels introduisent des niveaux d'énergie plus ou moins profonds dans la bande interdite du semi-conducteur et ainsi peuvent doper le semi-conducteur de façon non intentionnelle. Dans le cas de GaN par exemple, ces défauts peuvent donner lieu à l'apparition d'une bande d'énergie dans les spectres de luminescence, connue sous le nom de bande jaune et qui qualifie souvent la qualité optique du matériau. Le dopage non intentionnel peut également résulter en une compensation du dopage intentionnel. Dans le cas du dopage p par exemple, l'hydrogène introduit de façon non intentionnelle par la décomposition des organo-métalliques en MOVPE passive l'accepteur magnésium, ce qui nécessite un recuit dit d'activation. De façon générale, le phénomène de compensation de dopage est d'autant plus important que le gap du semi-conducteur est important, ce qui est le cas des nitrures.



## - Dislocations

La différence de paramètre de maille entre couche de nitrures et les substrats usuels, du type Si ou saphir, est telle que les contraintes d'épitaxie sont relâchées très rapidement (l'épaisseur « critique » pour la transition élastique /plastique est faible) : la couche épitaxiée reprend quasi instantanément son paramètre de maille à l'équilibre : des dislocations dites de misfit sont alors générées à l'interface. D'autre part, la nucléation de GaN se fait sous forme colonnaire. Ces grains colonnaires sont légèrement désorientés les uns par rapport aux autres : la coalescence se fait alors par formation de dislocations aux joints de grains qui rattrapent ces désorientations de tilt et de twist (figure 2.10). Il existe donc deux types de dislocations : les dislocations dite de misfits (MD) confinées principalement à l'interface avec le substrat et les dislocations dites traversantes ou « threading » en anglais (TD) qui s'étendent dans la couche et peuvent traverser les zones actives des empilements épitaxiés (notamment les puits quantiques).

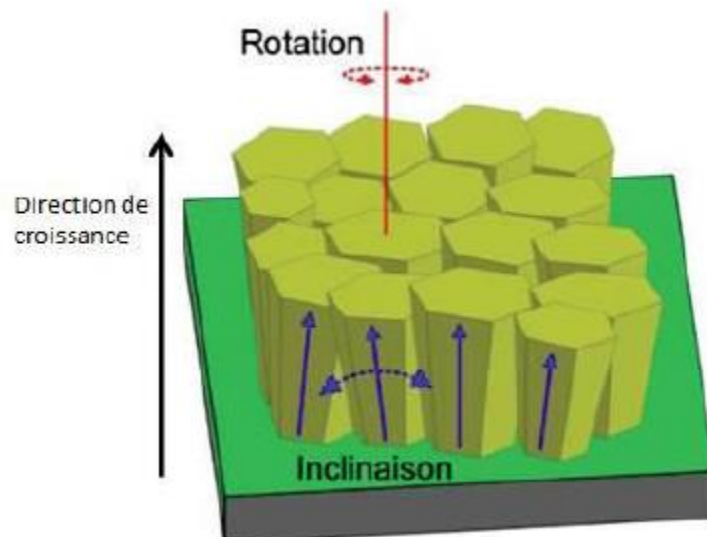


Figure 2.10 : la rotation (twist) et l'inclinaison (tilt) des grains colonnaires au démarrage de la croissance de GaN<sup>24</sup>.

De façon générale, les dislocations sont des défauts linéaires, définis par la direction de leur ligne et par leur vecteur de Burgers. Le plan de glissement est le plan qui contient la ligne et le vecteur de Burger de la dislocation. Comme décrit sur la figure suivante (figure 2.11, exemple d'une dislocation coin), le vecteur de Burgers est défini par le vecteur nécessaire pour fermer un circuit atomique dessiné autour de la dislocation. Ce circuit est nommé circuit de Burgers. Les dislocations de misfit s'étendent principalement à l'interface de l'hétéoépitaxie pour compenser partiellement ou complètement la contrainte et la déformation dues à la différence de maille entre le substrat et le GaN. D'autre part, les TD, traversent le matériau jusqu'à la surface, normalement suivant la direction de croissance. La figure 2.11 montre un exemple d'un circuit de Burgers dans un cristal parfait (a) et le même dans un cristal présentant une dislocation (b).

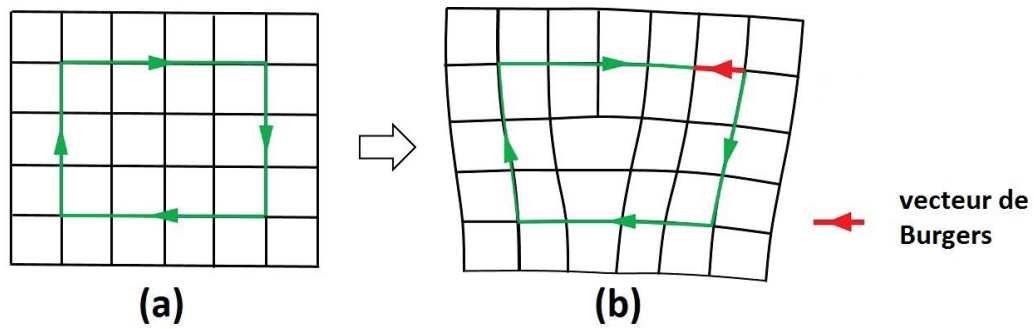


Figure 2.11 : une boucle fermée, circuit de Burgers, dans un cristal sans dislocation (a) et dans un cristal avec une dislocation de type coin (b). Le vecteur de Burgers est le défaut de fermeture de ce circuit

La Figure 2.12 montre les trois types de vecteurs de Burger des dislocations existant dans les matériaux III-N : des dislocations de type-a qui ont un vecteur de Burgers  $b = 1/3 \langle 11-20 \rangle$  parallèle au vecteur a dans la figure, des dislocations de type-c qui ont un vecteur de Burgers  $b = \langle 0001 \rangle$  parallèle au vecteur c, et des dislocations de type a+c qui ont un vecteur de Burgers  $b = 1/3 \langle 11-23 \rangle$  <sup>25</sup>.

Les dislocations ne s'arrêtent pas uniquement à la surface du matériau, elles peuvent interagir entre elles (éventuellement s'annihiler) et peuvent se présenter sous forme de boucle de dislocations. Dans les nitrures, les dislocations sont des centres de recombinaisons non radiatives : pour les applications à l'émission de photons (LEDs et Laser) elles sont néfastes pour le fonctionnement des dispositifs et pour leur durée de vie. Il est donc crucial de diminuer autant que possible la densité de dislocations dans les couches GaN epitaxiées<sup>26 27</sup>. L'état de l'art pour la densité de dislocations dans les couches GaN polaires est de l'ordre de  $3 \times 10^8 / \text{cm}^2$  <sup>28</sup> sur Si (111) et  $4.0 \times 10^7 / \text{cm}^2$  sur saphir plan c (0001)<sup>29</sup> tandis que sur des couches semi polaires elle est de l'ordre de  $3.0 \times 10^7 / \text{cm}^2$  et  $2.0 \times 10^{10} / \text{cm}^2$  sur des substrats structurés et planaires respectivement<sup>30 31</sup>.

Dans le chapitre 3, les principaux mécanismes utilisés pour réduire la densité de dislocations dans les couches de GaN polaires seront discutés en détail ainsi que dans le cas semi polaire où d'autres mécanismes peuvent être mis en œuvre pour limiter la densité des dislocations émergentes.

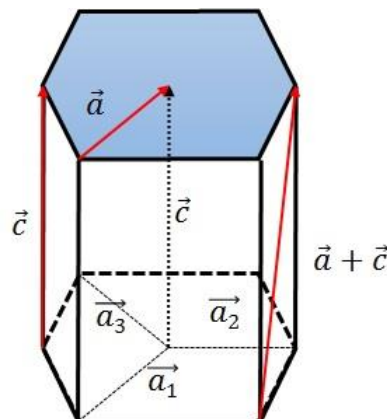


Figure 2.12 : la structure hexagonale wurtzite du GaN présentant les trois types de dislocations : a, a+c et c.

Comme nous le verrons dans ce manuscrit, les dislocations étant des centres de recombinaison non radiative, elles sont facilement détectables par des techniques d'imagerie de cathodoluminescence (CL). Bien sûr elles sont aussi clairement identifiables par microscopie électronique en transmission.

## - fautes d'empilement

Les fautes d'empilements sont les défauts structuraux les plus remarquables dans le GaN semi/non polaire. Ce sont des défauts dits 2D i.e. des défauts planaires. Ces fautes d'empilement s'étendent dans le plan  $c$ , d'où leur dénomination BSF pour Basal Stacking Faults, et sont définies comme une perturbation de la séquence de l'empilement atomique hexagonal ...ABABABAB... Ces BSFs se divisent en trois groupes<sup>32</sup> et sont présentées dans la figure 2.13:

- Les BSFs intrinsèques I1: suppression d'un plan basal et la séquence devient : ABABCBCB...
- Les BSFs intrinsèques I2 : perturbation de 2 plans dans l'empilement hexagonal et la séquence d'empilement est : ABABCACA...
- Les BSFs extrinsèques E : insertion d'un plan basal additionnel. La séquence d'empilement est : ABABCABAB...

Concernant la création des BSFs, plusieurs explications sont proposées dans la littérature. Les BSFs peuvent être une conséquence d'une « erreur » de croissance, quand les paramètres de croissance (surtout la température) sont loin d'être les bons et n'assurent pas une diffusivité suffisante des atomes vers les bons sites, ce qui favorise l'incorporation des atomes sur les mauvais sites<sup>33 34</sup>.

D'autre part, on a pu voir que la probabilité de créer des BSFs est plus grande dans le cas des croissances 3D, c.à.d de type Volmer-Weber où la croissance des ilots est favorisée<sup>35</sup>. Il faut par conséquent, adapter les conditions de croissance pour obtenir une couche coalescée et ainsi réduire la densité des BSFs dans la couche.

Une explication possible pour la génération des BSF est liée à la vitesse de croissance généralement plus faible dans la direction  $-c$ : une faible vitesse de croissance favorise l'incorporation d'impuretés et donc corrélativement favorise la formation des fautes d'empilement.

Les fautes d'empilement dans le GaN sont des défauts optiquement actifs et sont associées à des niveaux d'énergie dans la bande interdite<sup>36</sup>. Elles peuvent ainsi être détectées et localisées par photoluminescence et cathodoluminescence à suffisamment basse température (excitons et porteurs sont délocalisés à haute températures)

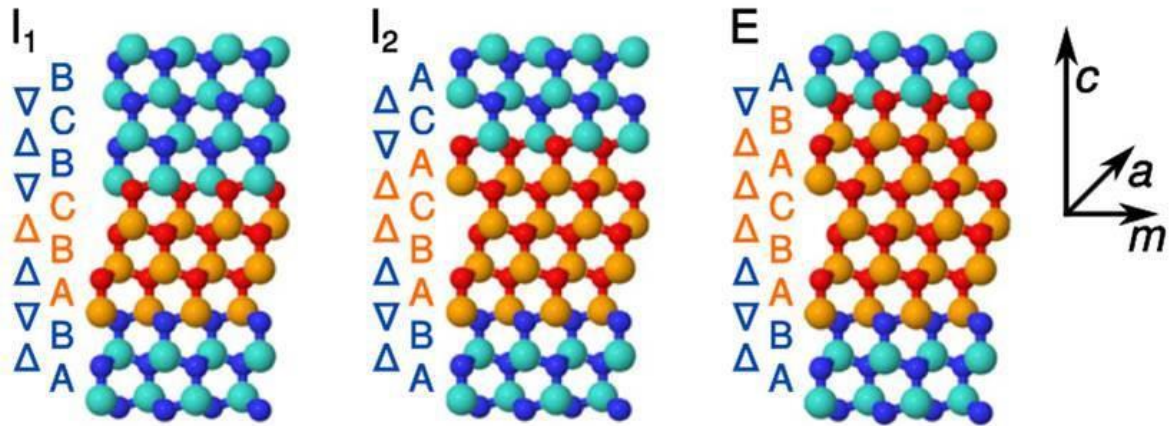


Figure 2.13 : les différents types d'empilements des BSFs. En orange les empilements zinc blende<sup>36</sup>.

## II-1-5 : Polarisation et effet Stark quantique confiné

La grande majorité des dispositifs à base de semi-conducteurs nitrures est basée sur des hétérostructures épitaxiées selon la direction polaire  $+c$ . Ces hétérostructures sont le lieu d'un champ électrique induit par la polarisation interne qui affecte négativement la performance des dispositifs. Dans les matériaux de structure wurtzite, la polarisation totale est composée d'une polarisation spontanée intrinsèque et, là où existent des contraintes, d'une polarisation piézo-électrique.

### - Polarisation spontanée intrinsèque

Comme nous l'avons dit au début de ce chapitre, la structure hexagonale du GaN n'est pas « idéale » et les atomes des deux sous-réseaux (cations et anions) sont décalés de leurs positions théoriques au centre du tétraèdre dans un cristal wurtzite. Ainsi, la distance entre le réseau d'atome Ga et le réseau d'atome N s'écarte de la valeur  $3c/8$  et est noté «  $u$  ». Il en résulte que les centres des charges positives et négatives ne coïncident pas. Par conséquent il y a création d'un dipôle électrique<sup>37</sup> selon l'axe  $[000-1]$  comme le montre la figure 2.14 et qui crée une polarisation dite spontanée, dont le signe dépend de la polarité du matériau<sup>38</sup>. De plus, elle dépend linéairement du paramètre  $u$ , ce qui indique que la différence de polarisation spontanée entre les différents matériaux est due à la variation de la longueur de liaison entre les cations et les anions i.e. la liaison entre les atomes N et les atomes III.

### - Polarisation piézoélectrique

En hétéroépitaxie la différence de maille entre le substrat et la couche épitaxiée induit des contraintes qui peuvent être relâchées, une fois une certaine épaisseur critique atteinte, par formation de dislocations (relaxation plastique), comme nous l'avons vu au paragraphe précédent II-1-5. Si la contrainte n'est pas totalement relâchée, une contrainte résiduelle est présente dans la couche (en tension sur Si et en compression sur saphir). De plus les différences de Coefficient d'Expansion Thermique (CET) laissent les couches déposées dans un certain état

de contrainte (en tension pour GaN sur Si et SiC, et en compression pour GaN sur Saphir) ; d'un autre côté, si on prend l'exemple d'une hétérostructure à puits quantiques du type GaInN/GaN, cette fois-ci les couches actives (les puits quantiques GaInN) doivent être libres de tous défauts et donc complètement contraintes (contrainte en compression pour GaInN dans GaN). Dans les deux cas, le matériau dans lequel existe une contrainte est le lieu d'une polarisation dite piézoélectrique. La déformation induite par la contrainte se traduit par un changement de paramètres de maille et donc induit un changement du moment dipolaire et par suite une polarisation dans les nitrures dite « polarisation piézoélectrique » dont le sens dépend du sens de la contrainte<sup>38 39</sup>. Cette polarisation piézoélectrique  $P_{pz}$  est reliée à la contrainte  $\sigma_j$  au travers du tenseur piézoélectrique  $e_{ij}$  comme suivant :

$$P_{pz} = e_{ij} \cdot \sigma_j$$

Et la polarisation totale est la somme de la polarisation spontanée et piézoélectrique.

$$P = P_{sp} + P_{pz}$$

La Figure 2.14 schématise les différentes orientations de la polarisation spontanée et piézoélectrique et le champ électrique correspondant en fonction de la polarité Ga ou N de la couche GaN épitaxiée et du signe de la contrainte qui s'y exerce dans les deux cas : GaN/GaInN où la couche InGaN subit une contrainte compressive ( $a_{InGaN} > a_{GaN}$ ) et GaN/GaAlN ( $a_{AlGaN} < a_{GaN}$ ) où la contrainte est extensive<sup>40</sup>.

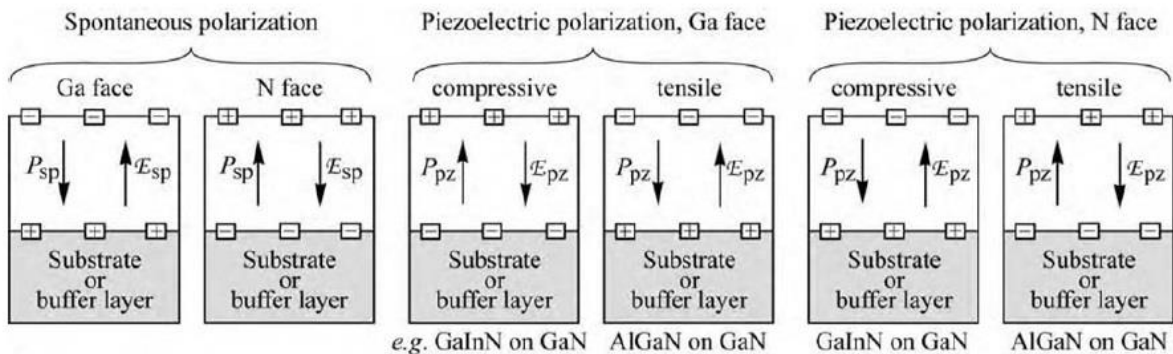


Figure 2.14 : schéma représentant les charges de surface et les directions du champ électrique ainsi que le champ de polarisation spontanée et piézoélectrique dans les III-nitrures de polarité Ga et N¹.

La différence de polarisation à l'interface de l'hétérostructure III-N crée, aux interfaces, une charge de surface définie par :

$$\sigma = (\vec{P}_1 - \vec{P}_2) \cdot \hat{n}$$

Où  $P_1$  et  $P_2$  sont les polarisations nettes aux deux côtés de l'interface et  $n$  le vecteur normal à l'interface. L'existence d'un champ électrique interne relié à la polarisation induit une courbure des bandes de valence et de conduction qui a pour effet de séparer spatialement les fonctions d'ondes des électrons et des trous: la probabilité de recombinaison radiative est fortement réduite ce qui agit directement sur la performance des dispositifs. De plus, un décalage vers le rouge (red shift) a lieu à cause de la diminution de l'énergie de transition. Ces phénomènes sont connus sous le nom d'effet Stark confiné quantique (Quantum Confined Stark Effect, QCSE) et sont représentés en figure 2.15 dans le cas des puits quantiques (5 nm GaN)/ (10 nm  $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$ )<sup>41</sup>.

Ces considérations sur les effets de polarisation dans les semi-conducteurs nitrures classiquement élaborés dans la direction  $c$  sont à la base de l'intérêt que peuvent susciter d'autres orientations, non polaires ou semi polaires pour lesquelles ces effets de polarisation seront absents ou minimaux.

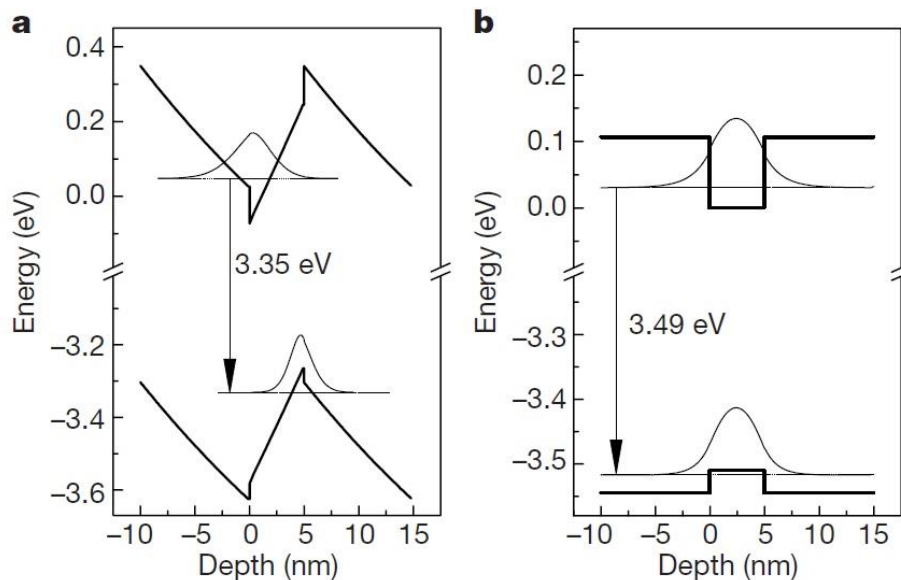


Figure 2.15 : structure de bande dans le cas d'un puits quantiques (5 nm GaN)/ (10 nm  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ ) ainsi que les fonctions d'ondes des électrons et des trous dans le cas polaire en tenant compte de l'effet de la polarisation (a) et n'en tenant pas compte (b)<sup>41</sup>.

## II-2 : GaN semi polaire

Après ces quelques généralités sur les semi-conducteurs nitrures, ce paragraphe sera consacré aux matériaux nitrures semi polaires. Nous présentons tout d'abord les intérêts attendus de ces orientations pour les dispositifs opto-électroniques, donnons ensuite l'état de l'art des LEDs semi polaires avant de parler de la croissance épitaxiale des nitrures dans ces orientations.

### II-2 -1 : Avantages et intérêts de l'orientation semi polaire

Malgré la très bonne maîtrise des procédés de croissance du GaN polaire (plus généralement les croissances III-N), des problèmes intrinsèques existent qui limitent la performance des dispositifs à base de GaN polaire. L'intérêt pour le matériau semi polaire a son origine dans les possibilités qu'il offre d'adresser les limites que rencontre le matériau polaire. C'est ce que nous décrivons ci-dessous.



## - Réduction de l'effet Stark confiné quantique

La forte polarisation totale qui existe dans le cas des croissances polaires vient du fait que le vecteur de polarisation est parallèle à la direction de croissance i.e. parallèle à l'axe  $c$ . En conséquence, si la direction de croissance est inclinée par rapport à l'axe  $c$ , la discontinuité de polarisation est plus faible. Dans le cas non polaire où la direction de croissance est perpendiculaire au plan  $c$  et donc au vecteur de polarisation, la différence de polarisation est nulle. Ceci a été démontré par Waltereit et al en 2000 sur des couches non polaires de GaN (1-100)<sup>41</sup>.

Le cas semi polaire est alors un cas intermédiaire où l'effet de la polarisation est réduit. Cette réduction dépend de l'angle que fait l'axe  $c$  avec l'interface de l'hétérostructure. Un calcul de la différence de la polarisation totale en fonction de  $\theta$  (l'angle d'inclinaison de l'axe  $c$ ) à l'interface InGaN/GaN et AlGaIn/GaN, pour différentes valeurs  $x$  de la concentration en In et en Al a été fait par Romanov et al<sup>9</sup> et aussi par Gil et al<sup>42</sup>, Cf. figure 2.16.

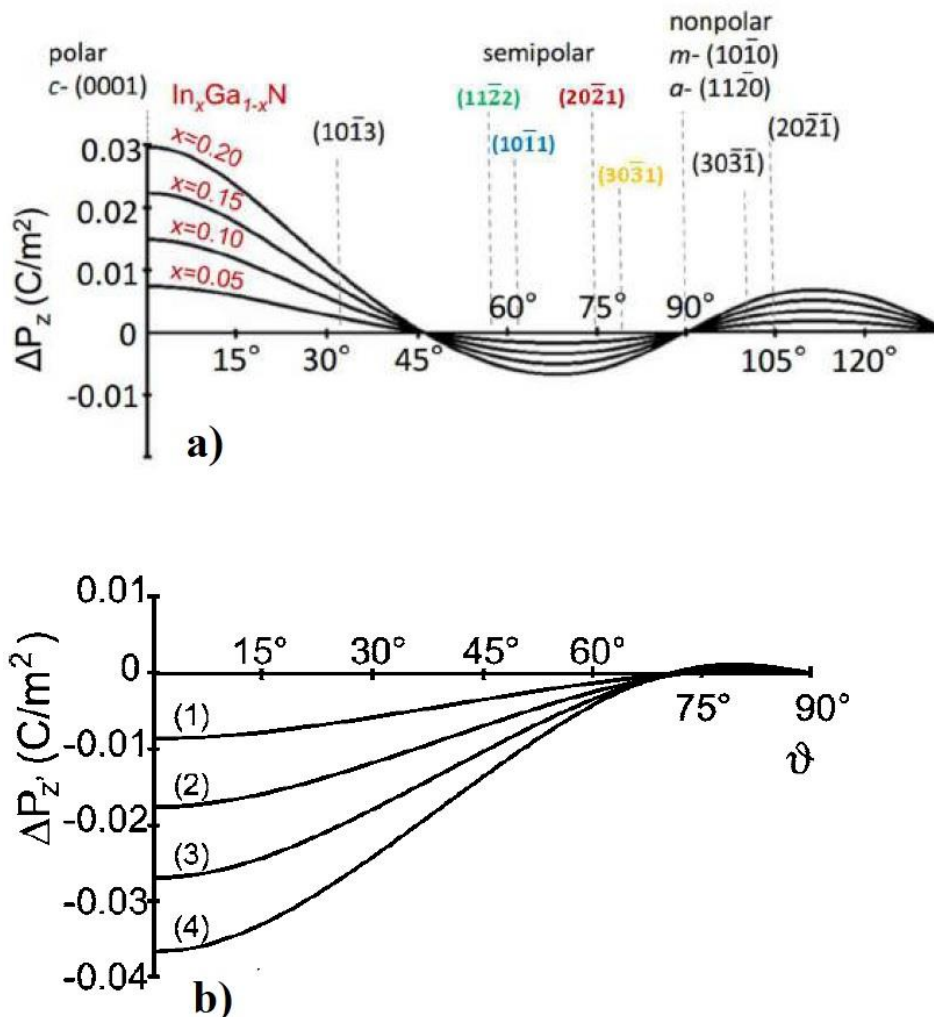


Figure 2.16 : la différence de polarisation à l'interface des puits quantiques : InGaIn/GaN (a) et AlGaIn/GaN (b) en fonction de l'angle des plans considérés par rapport à la direction  $c$  et 1,2,3,4 sont les différentes concentrations d'Al<sup>9</sup>.

Dans le cas d'InGaIn/GaN, la différence de polarisation est positive et maximale dans le cas polaire ( $\theta=0^\circ$ ), puis diminue quand l'inclinaison augmente jusqu'à s'annuler pour  $\theta$  autour de  $45^\circ$ . Puis elle change de signe et ré-augmente pour s'annuler de nouveau à  $\theta=90^\circ$  (cas

non polaire). Concernant l'AlGaIn,  $\Delta P$  possède un signe négatif et diminue en valeur absolue ensuite pour atteindre zéro à  $\theta$  autour de  $70^\circ$ , puis change de signe et atteint zéro de nouveau à  $\theta=90^\circ$ .

Pour l'orientation semi polaire qui nous intéresse, (10-11), la différence de polarisation est réduite au quart de sa valeur dans le cas polaire.

Un résultat direct de la réduction de l'effet de la polarisation (i.e. réduction de l'effet Stark) est un meilleur recouvrement des fonctions d'ondes des électrons et des trous, donc une amélioration attendue du taux de recombinaisons radiatives, et finalement de meilleures performances pour les systèmes émissifs.

Autre avantage du semi polaire, dans les hétérostructures semi polaires, on peut s'attendre à plus de stabilité de la longueur d'onde d'émission des puits quantiques d'InGaIn/GaN pour des densités de courant élevées<sup>43</sup> ce qui est un avantage potentiel important dans le cas d'émission dans le vert. En effet, pour des structures polaires, à forte injection, la présence d'une densité importante de porteurs, électrons et trous, séparés spatialement dans les puits quantiques, crée un champ interne qui s'oppose au champ d'origine spontané et piézoélectrique. Ceci résulte en un « redressement » des bandes de conduction et de valence et donc en un écrantage de l'effet stark confiné quantique. (Voir figure 2.15).

Ceci est illustré ci-dessous en figure 2.17 (a) pour une hétérostructure à puits quantiques InGaIn/GaN (10% In) ou l'intégrale de recouvrement des fonctions d'ondes des porteurs de charges est calculée dans le cas polaire, non polaire et semi polaire en fonction de la densité de courant. Corrélativement, la fig. 2.17 (b) montre la même étude mais pour InGaIn/GaN (30% In) dans les 3 cas précédents.

En plus, en ce qui concerne l'émission vers l'UV dans les hétérostructure AlGaIn/GaN, le décalage de l'émission vers le rouge est réduit en raison de la réduction du QCSE, ce qui permet de réaliser des dispositifs plus performants émettant dans les courtes longueurs d'ondes UV-B (315 – 280 nm) et UV-C (280-100 nm)<sup>44 45</sup>.

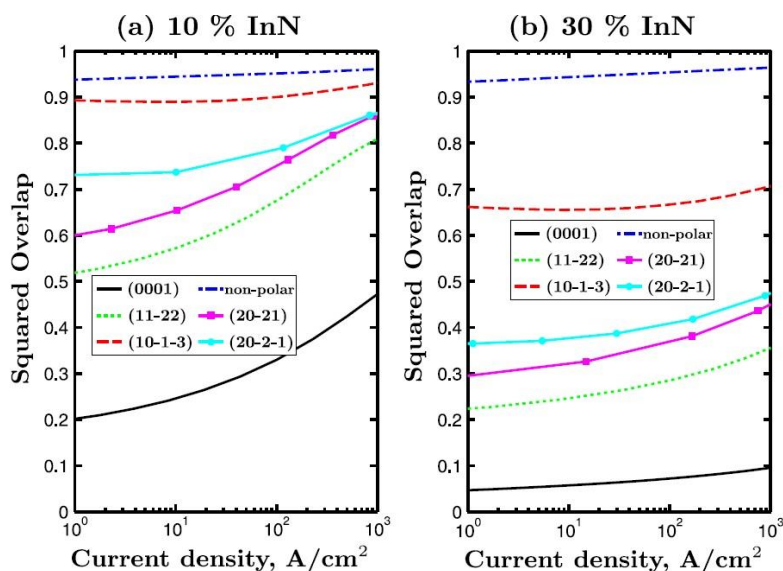


Figure 2.17 : le carré du recouvrement des fonctions d'ondes des électrons et des trous dans les puits quantiques InGaIn/GaN en fonction de la densité du courant pour différentes orientations (C) en In = 10% (a). (b) 30% d'In<sup>43</sup>.



## - Incorporation d'Indium

L'incorporation d'Indium dans les hétérostructures polaires GaN/GaInN est toujours un défi. Premièrement, en raison de sa taille importante (rayon atomique de 1.55 Å, 1.3Å et 1.25Å pour l'In, le Ga et Al respectivement) l'atome d'indium s'incorpore difficilement dans le réseau de GaN. Pour la même raison les puits quantiques GaInN dans des barrières de GaN subissent une contrainte de compression qui a tendance à limiter encore plus l'incorporation des atomes d'indium. Ce phénomène est connu sous le nom d'« Indium pulling effect ». L'incorporation de l'indium pendant l'épitaxie dépend aussi étroitement de l'orientation de la surface de croissance, et donc du nombre de sites disponibles pouvant accueillir les atomes d'indium<sup>46</sup>.

Contrairement aux surfaces polaires et non polaires, les surfaces semi polaires permettent de dépasser ces problèmes puisqu'elles présentent plus de sites disponibles pour l'incorporation d'In. Dans<sup>47</sup> les auteurs ont montré que les atomes d'In s'incorporent en des concentrations plus importantes dans les orientations (11-22) que dans les (1-100) à cause du faible potentiel chimique des atomes d'In dans les structures semi polaires.

Des mesures expérimentales ont été faites par Zhao et al<sup>48</sup> sur la variation de l'incorporation d'In avec la température de croissance sur des surfaces polaires et non polaires ainsi que sur des différents plans semi polaires. De plus, l'énergie d'émission mesurée par photoluminescence a été étudiée par<sup>49</sup> en fonction de la température de croissance. Les auteurs trouvent que le plan (10-11) peut incorporer plus d'In que d'autres plans semi polaires et le plan polaire (0001). La Figure 2.18 montre la variation de la concentration d'In en fonction de la température de croissance (a) et la longueur d'onde d'émission en fonction du pourcentage d'incorporation (b)<sup>49</sup>.

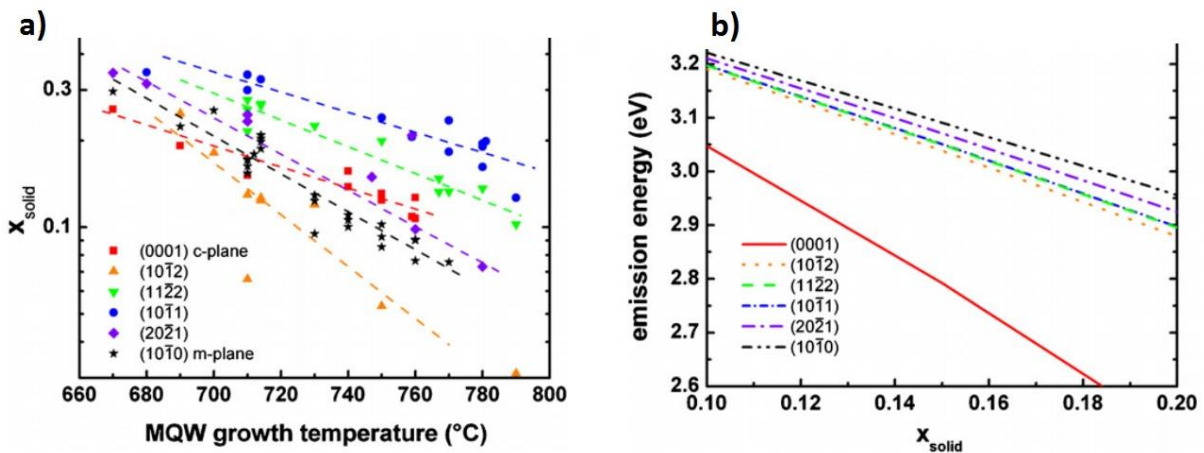


Figure 2.18: la variation de l'incorporation d'indium avec la variation de la température de croissance (a) et la variation de l'émission en fonction du pourcentage d'incorporation d'In pour différentes orientations polaires / non polaires et semi polaires<sup>49</sup>.

## - Efficiency droop

Un deuxième défi pour les LEDs à base de GaN est la chute d'efficacité à des densités de courant élevées<sup>50</sup> ou à des températures élevées de fonctionnement<sup>51</sup>. Ce phénomène de chute de rendement est appelé 'efficiency droop' comme le montre la figure 2.19 ou l'efficacité quantique externe des LEDs bleues et vertes est montrée en fonction de l'intensité du courant appliqué<sup>52</sup>.

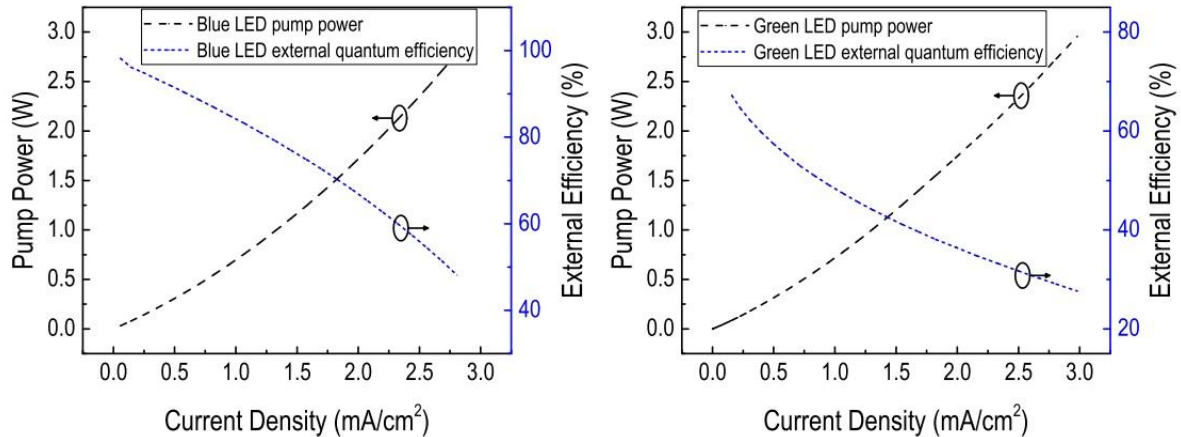


Figure 2.19 : l'évolution de l'efficacité quantique externe en fonction du courant injecté dans une led bleue (courbe à gauche) et verte (courbe à droite)<sup>52</sup>.

La cause de ce phénomène de droop est toujours en discussion, mais des explications ont été avancées:

- Les recombinaisons non radiatives de type Auger<sup>53</sup>. Un électron peut se recombiner avec un trou et transférer l'énergie libérée pour exciter un autre porteur de charge au lieu d'émettre un photon. La recombinaison non radiative de type Auger implique donc trois porteurs et son intensité varie donc comme le cube de la densité de porteurs. La recombinaison Auger devient donc de plus en plus importante pour des densités de courant plus élevées<sup>54 53</sup>.

Augmenter l'épaisseur des puits permet de diminuer l'effet Auger, puisque, à injection de porteurs égale, la densité de porteurs y diminue<sup>55</sup>, mais en même temps l'augmentation d'épaisseur accroît l'effet du champ électrique interne sur la variation de potentiel dans les puits ce qui réduit le chevauchement des fonctions d'ondes des électrons et des trous<sup>56 57</sup>. La croissance dans des directions semi polaire / non polaires permet de réduire voire éliminer l'effet du champ interne et offre donc la possibilité de faire des puits quantiques épais pour diminuer ces effets Auger

- Fuite d'électrons : c'est la fuite des électrons depuis la région dopée n de la zone active vers la région dopée p au-dessus des puits quantiques (« over Spill ») où ils se recombinent avec des trous plutôt que de se recombiner dans la zone active des puits quantiques. Les structures semi polaires permettent de réduire ces phénomènes de fuite puisqu'elles présentent un champ piézoélectrique réduit et donc une structure de bande moins déformée. La Figure 2.20<sup>43</sup> montre un calcul du flux d'électrons et de trous dans une structure de puits quantique InGaN polaire, semi polaire et non polaire, avec 10% d'In. On voit clairement que pour une structure polaire, les électrons peuvent dépasser facilement le puits quantique (en gris), à cause de leur diffusivité importante, et atteindre la couche p pour se recombiner ensuite avec des trous à travers des recombinaisons non radiatives, tandis que les orientations semi polaires (20-21) et (11-22) présentent les meilleures formes des bandes qui servent à bloquer la fuite du courant.

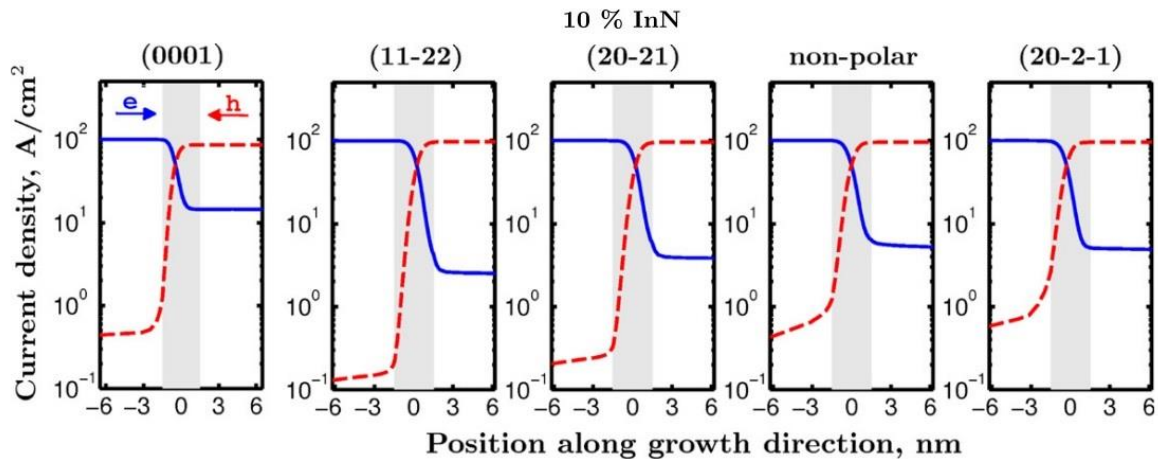


Figure 2.20 : le mouvement et le positionnement des électrons et des trous dans les puits quantique InGaN de 10% pour des différentes orientations de GaN<sup>43</sup>. (Image éditée)

### - Croissance de couches métamorphiques

Dans les hétéro-épitaxies, la couche épitaxiée est soumise à une contrainte, compressive ou extensive, selon les paramètres de maille du matériau et du substrat utilisé. A partir d'une épaisseur appelée épaisseur critique, il y aura une relaxation de la contrainte, le plus souvent par la création de dislocations dans la couche (de GaN par exemple) : il s'agit alors d'une relaxation plastique qui se traduit par une diminution de la déformation élastique. Si la déformation élastique résiduelle est nulle, c'est-à-dire que la relaxation de la couche est totale, et que toutes les dislocations de relaxation sont confinées à l'interface entre couche et substrat, la couche est dite métamorphique : elle est donc libre de contraintes, et exemptes de défauts cristallins dans son épaisseur. C'est donc le « graal » de l'hétéro-épitaxie !

Le phénomène de relaxation par création de dislocations dans les couches polaires et non polaires n'est pas aussi facile que dans les couches semi polaires, où la relaxation se fait d'une manière plus efficace.

En effet, dans des structures wurtzites hexagonales, les plans les plus favorables pour le glissement de dislocations sont le plan basal (0001) (plan primaire), les plans prismatiques (plans secondaires) et les plans inclinés {11-22}, {1-101} et {1-102}<sup>58</sup>. Les plans primaires et secondaires sont perpendiculaires et parallèles, respectivement, à la direction de croissance polaire<sup>59</sup> <sup>60</sup>, ce qui rend impossible le glissement des dislocations suivant ces deux plans là. Le choix de l'orientation est donc important pour améliorer l'efficacité des phénomènes de relaxation, d'où l'importance de la croissance des couches semi polaires.

Dans cette dernière, le plan (0001) du matériau est incliné par rapport à la direction de croissance, ce qui le rend activable pour le glissement des dislocations. Sous l'effet de la contrainte, les dislocations sont soit générées à la surface de croissance (formation de marches) et migrent dans le plan basal, soit, si elles proviennent du substrat ou de la couche sous-jacente, courbées dans le plan basal sous l'effet de la contrainte. Dans les deux cas, des segments de dislocations se forment à l'interface entraînant une relaxation plastique de la couche III-N.

La Figure 2.21 est une représentation schématique de ces procédés de relaxation plastique dans le cas des couches AlGaIn et InGaIn crues sur du GaN semi polaire et montre les plans de glissement principaux (le plan c) et le mécanisme de glissement des dislocations préexistantes et de relaxation dans le cas semi polaire.

On conçoit donc que ces phénomènes de relaxation soient plus faciles pour des croissances dans des orientations semi polaires.

L'obtention de couches semi polaires métamorphiques devrait ouvrir la voie à la réalisation de dispositifs émissifs de bonnes performances. Dans le cas par exemple d'hétérostructures à puits quantiques GaInN /GaN, le premier avantage sera, comme expliqué ci-dessus, que la densité de dislocations émergentes (TDs) sera plus faible et donc que les recombinaisons non radiatives seront réduites. Le deuxième avantage est que l'incorporation d'indium y sera facilitée. L'effet de « pulling » est en effet fonction de la contrainte de compression qui agit dans le puits quantique: l'utilisation d'une couche d'InGaN totalement relaxé permettra donc une incorporation facile de l'indium dans le puits quantique (figure 2.22)

Un exemple d'application est le système InGaN/GaN pour la fabrication des dispositifs optiques émettant dans les grandes longueurs d'ondes, et le système AlGaIn/GaN émettant dans les courtes longueurs d'ondes<sup>61</sup>.

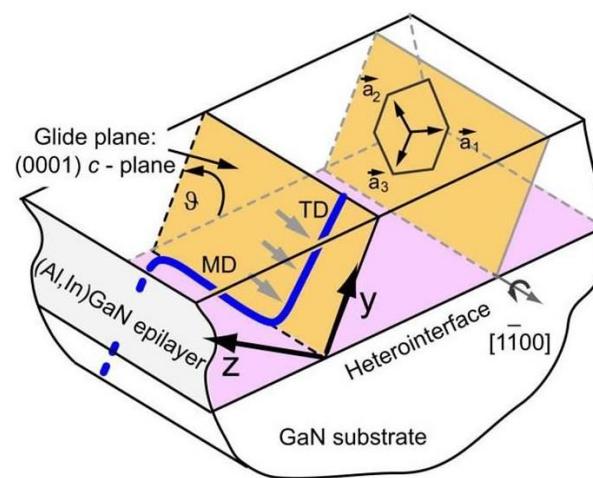


Figure 2.21: schéma représentant le mécanisme de la relaxation des contraintes et la formation des dislocations dans le cas semi polaire<sup>15</sup>.

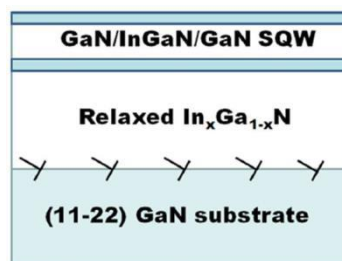


Figure 2.22 : schéma représentant la couche relaxée intermédiaire InGaN et le puits quantique GaN/InGaN :GaN au-dessus<sup>62</sup>.

### - Dopage des couches GaN semi polaires

De même, le dopage dans les couches de GaN semi polaires présente des différences et des avantages par rapport au dopage dans les couches polaires selon le type de dopage. Cette incorporation des impuretés intentionnelles et non intentionnelles dépend assez fortement de la structure cristalline de la surface en jeu pendant l'épitaxie ainsi que certaines conditions de

croissance. Nous comparons ci-dessous, les différents types d'impuretés présentes selon l'orientation de l'épitaxie, notamment pour les couches en orientation soit polaire, soit semi polaires (10-11) et (11-22). La figure 2.23 montre la variation de la concentration du Fe à 1145°C en fonction de la pression de croissance (a) et celle du Mg à 100 Torr en fonction de la température (b) pour plusieurs orientations du GaN polaire, non polaire et semi polaire<sup>63</sup>. Ceci qui montre que, mis à part l'effet du changement des paramètres de croissance, la concentration dépend de l'orientation de la couche GaN et de l'état de surface.

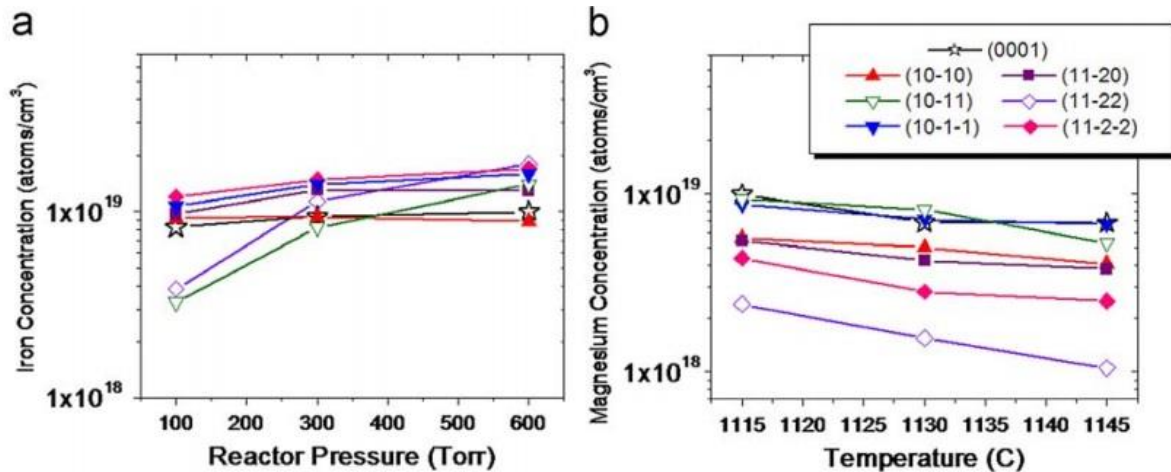


Figure 2.23: la variation de la concentration de Fe en fonction de la pression (a) et celle de Mg en fonction de la température de croissance (b) pour différentes orientation cristallines de GaN<sup>63</sup>.

De plus, Monroy et al ont démontré que le dopage Mg dans les couches semi polaires de GaN (11-22) peut être similaire au cas polaire (de 10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup>), avec une FWHM en DRX de 0.6° comparable aux couches involontairement dopées mais l'avantage est que ces couches semi polaires sont obtenues sans défauts pyramidaux trouvés généralement dans du GaN polaire dopé Mg. De plus, on n'observe pas de précipités basaux et prismatiques riches en Mg, que l'on trouve parfois dans le cas de c-GaN<sup>64</sup>.

Concernant le Si, il a été démontré comme étant un donneur dans du GaN (10-11) en augmentant le rapport des gaz mono-méthyl-Si/ TMG. Sawaki et al ont montré qu'en changeant le rapport, la conduction de la couche change d'une conduction type-p vers une conduction type-n<sup>65</sup>. D'autre part, le carbone qui est utilisé dans les couches polaires pour compenser la conduction de type-n et rendre le matériau semi isolant, joue un rôle différent dans les couches semi polaires où il crée un niveau d'accepteur peu profond<sup>65</sup>.

De plus, des études ont été faites pour étudier la variation de la concentration d'oxygène en fonction de la température de croissance et du flux de TMGa utilisé (figure 2.24). Cette concentration qui paraît constante pour certaines orientations, peut varier d'une manière significative pour d'autres orientations. Cette variation peut atteindre un ordre de grandeur environ en ce qui concerne la concentration d'oxygène en fonction du flux d'ammoniacque surtout pour l'orientation (10-10) (figure 2.25)<sup>63</sup>.



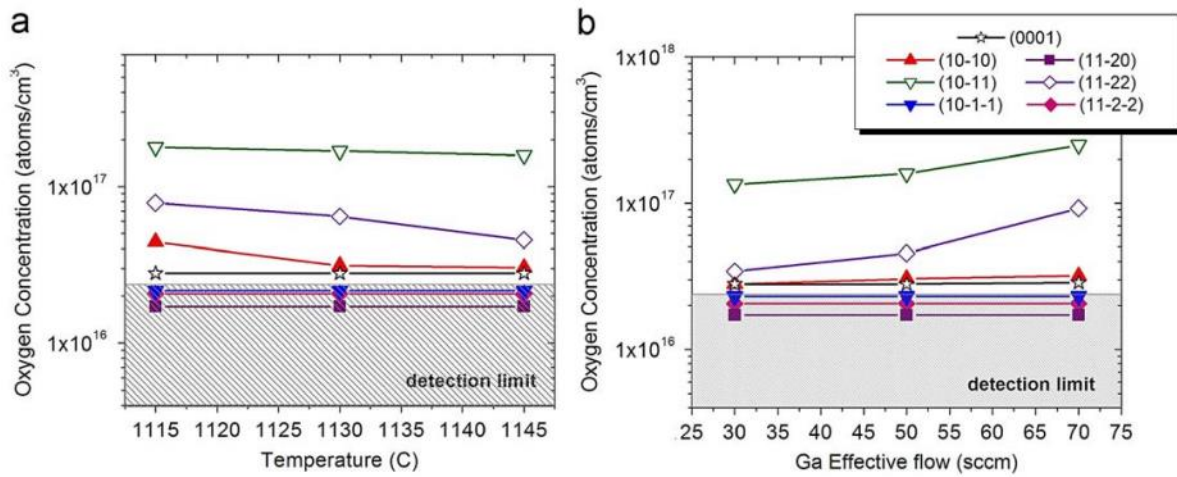


Figure 2.24 : la variation de la concentration d'oxygene en fonction de la temperature de croissance (a) et le flux du TMGa (b) pour diverses orientations<sup>63</sup>.

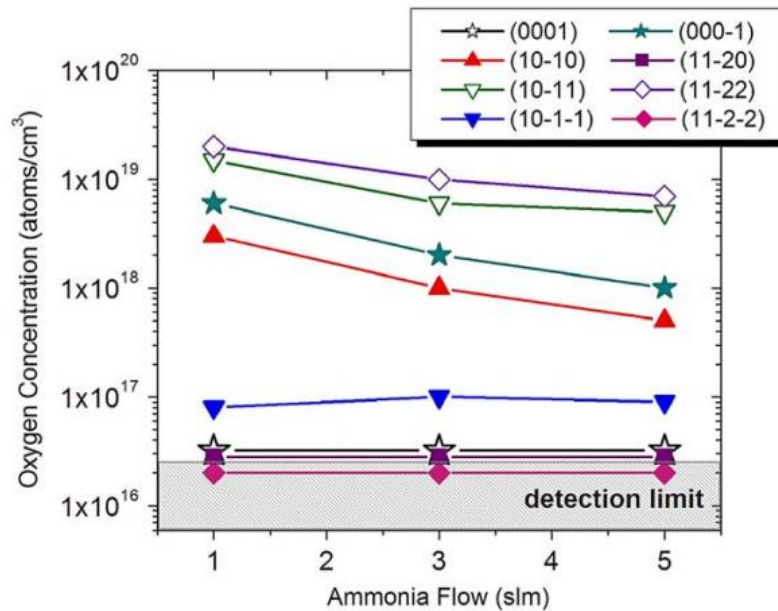


Figure 2.25 : variation de la concentration d'oxygène en fonction du flux de NH<sub>3</sub> pour différentes orientations polaires, non polaires et semi polaires<sup>63</sup>.

En conclusion de ce paragraphe, le matériau semi polaire présente un avantage majeur qui est relié à la réduction des effets de champ interne. Pour certaines orientations l'incorporation d'indium et le dopage intentionnel peuvent être facilités et l'incorporation d'impuretés plus ou moins contrôlée, d'où l'importance de bien choisir l'orientation semi polaire convenable selon les besoins. Ces orientations présentent donc beaucoup d'avantages potentiels, surtout pour l'amélioration des performances d'une large gamme de dispositifs optoélectroniques émettant dans la gamme du vert au rouge. Le GaN semi polaire montre un potentiel prometteur pour passer à un niveau de performance supérieur pour les LEDs, Cependant, les problèmes de fabrication rencontrés restent un défi à dépasser que ce travail de thèse adresse en apportant la preuve de la faisabilité de l'hétéroépitaxie des couches semi polaires de haute qualité sur Si.

## II-2-2 : Etat de l'art des LEDs semi polaires

LEDs et LDs ne peuvent que tirer parti des avantages du semi polaire, tels que discutés ci-dessus. Au fil du temps, l'efficacité des LEDs semi polaires devient de plus en plus importante. En 2007, en utilisant des substrats GaN de haute qualité coupés dans un substrat de GaN bulk, Zhong et al ont démontré une LED semi polaire assez efficace (10-1-1) (à 62° de l'axe c) émettant dans le violet à une longueur d'onde de 411 nm et avec une efficacité externe de 34% à 20 mA. Cette valeur d'EQE était à l'époque l'état de l'art<sup>66</sup>. En plus, en 2010 à l'université de Santa Barbara à Californie (UCSB), Koslow et al obtenaient une LED bleue d'InGaN sur des substrats Free standing GaN semi polaire (30-3-1). Ces LEDs émettaient à 452 nm avec une EQE de 26.5% à 14.5 mW<sup>67</sup>. La figure 2.26 montre l'efficacité externe et la puissance optique d'une telle LED en fonction du courant injecté.

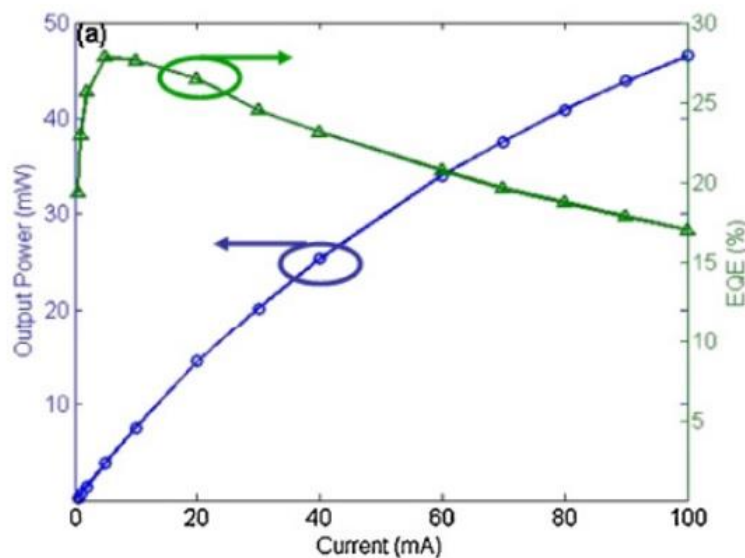


Figure 2.26 : l'évolution de l'EQE et la puissance optique pour une LED semi polaire émettant à 452 nm crue sur des substrats GaN semi polaires (30-3-1)<sup>67</sup>.

En 2010 et 2011, Zhao et al ont obtenu une efficacité externe de plus de 50% sur des LED émettant dans le bleu sur de GaN autosupporté (10-11)<sup>68</sup> et (20-21)<sup>68</sup> ce qui se rapproche des valeurs obtenues avec les LEDs InGaN sur du GaN polaire, de 80 % pour le bleu et le vert<sup>69</sup>. Par contre, les couches semi polaires hétéro-épitaxiées présentent une très forte densité de défauts ce qui les rend moins efficaces. Hongjian et al obtenait en 2017 une LED à base d'InGaN semi polaire sur des substrats de saphir structurés émettant dans le jaune-vert à 550 nm avec une efficacité quantique externe de 1.3%<sup>70</sup>.

Les substrats massifs de GaN étant encore de faible dimension et de prix toujours important pour une utilisation à grande échelle, l'intérêt du semi polaire pour les dispositifs émissifs ne se comprend donc que si nous arrivons à améliorer la qualité du matériau déposé en hétéro-épitaxie sur des substrats du type silicium ou saphir. C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail.

Pour l'émission dans le vert, les recherches sont déjà bien avancées quant à l'efficacité des dispositifs LEDs<sup>71 72 73</sup> et LDs<sup>74</sup> qui ont atteint de bonnes performances à condition que des substrats semi polaires massifs soient utilisés (homoépitaxie). De plus, il y a eu des

améliorations remarquables sur l'efficacité des dispositifs émettant à 520nm<sup>75</sup>, 530 nm comme démontré par Adachi et al<sup>76</sup> sur des diodes laser InGaN sur des couches GaN semi polaires (20-21), 531 nm<sup>77</sup> sur des substrats de GaN semi polaire (20-21) suspendus (free standing) comme le montre le spectre dans la figure 2.27 sur du GaN (11-22) et des LEDs avec une longueur d'onde d'émission entre le 527nm et 568nm. Figure 2.28 montre 4 LEDs émettant à 527, 531, 556 et 568 nm<sup>78</sup>.

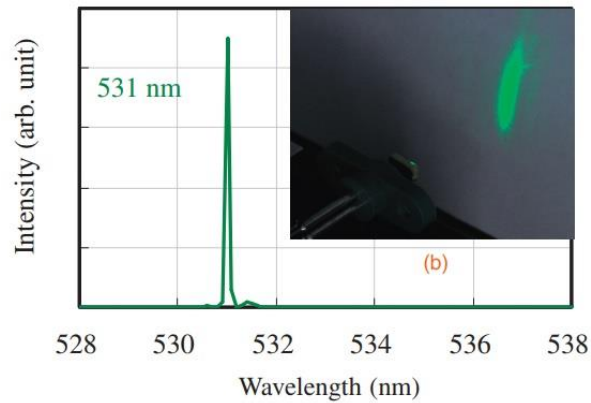


Figure 2.27 : l'émission de la diode laser semi polaire vert à 531 nm<sup>77</sup>.

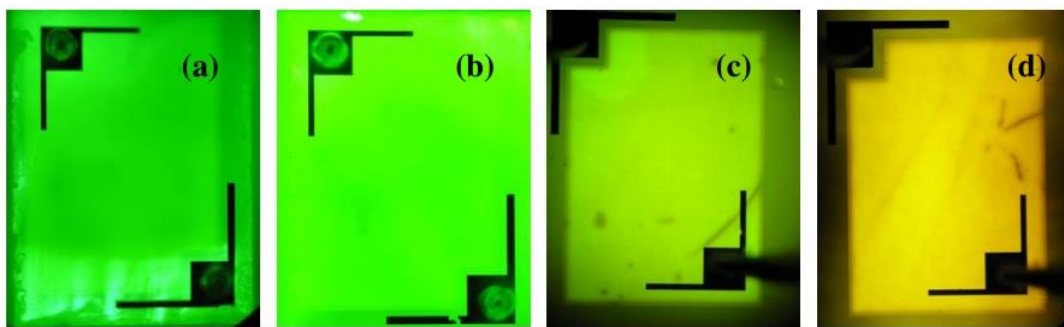


Figure 2.28 : différentes LEDs semi polaires émettant à 527, 531, 556, et 568 nm à une polarisation directe de 1mA<sup>78</sup>.

### II-2-3 : quel substrat pour la croissance épitaxiale de GaN semi polaire ?

Après avoir présenté les avantages liés à l'utilisation des couches semi polaires, il reste à obtenir une couche de bonne qualité structurale et optique qui permettrait d'avoir des dispositifs optoélectroniques performants pour tirer parti de ces avantages. Nous présentons ci-dessous l'état de l'art de la croissance du GaN pour ces orientations semi polaires.

#### - GaN semi polaire par homoépitaxie

Plusieurs méthodes ont été mises en œuvre pour pouvoir réaliser des dispositifs optoélectroniques à base de GaN semi polaire de haute qualité et avec une très basse densité de dislocations. Des résultats remarquables ont été publiés par Fujito et al<sup>10</sup> en utilisant de l'homoépitaxie. Les substrats utilisés sont des substrats massifs de GaN polaires (quelque cm<sup>2</sup>) crus par HVPE (Hybrid Vapor Phase Epitaxy) qui sont ensuite découpés d'une manière inclinée à des angles spécifiques pour obtenir, finalement, des substrats semi polaires aux orientations



correspondantes (figure 2.29). Ces couches présentent une densité de dislocations de l'ordre de  $10^5/\text{cm}^2$ .

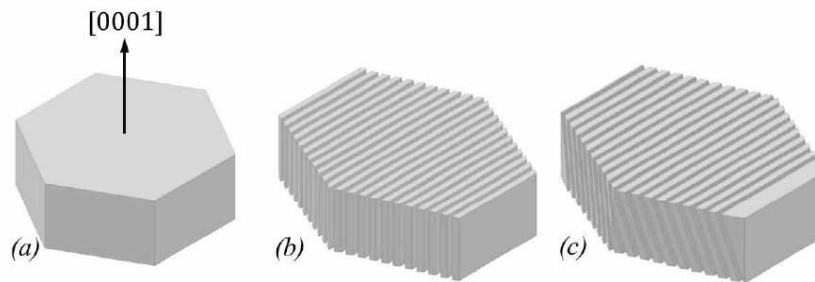


Figure 2.29 : découpe d'un substrat polaire pour l'obtention des substrats non et semi polaire.

Les substrats GaN peuvent également, être élaborés par voie ammonothermal<sup>79 80 81</sup>. En 2012 une densité de dislocations de l'ordre de  $10^4/\text{cm}^2$  a été démontrée en utilisant cette méthode de croissance et des largeurs à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction de rayons X de 20 à 60 arcsec ont été atteintes avec et sans polissage respectivement<sup>79</sup>. Des monocristaux de GaN avec des densités TD aussi faibles que  $10 - 100/\text{cm}^2$  ont également été rapportés en utilisant une croissance à haute pression d'azote (HNPS)<sup>11</sup> avec une FWHM de 20 arcsec. Ces couches de haute qualité structurale ont été utilisées pour épitaxier des multipuits quantiques AlGaIn/GaN avec un quasi absence de dislocations dans les images de microscopie électronique à transmission (TEM)<sup>11</sup>.

Ces couches de GaN homoépitaxiées restent toujours l'état de l'art des couches de GaN semi polaires avec des densités de dislocations beaucoup plus faibles que celles obtenues par hétéroépitaxie.

Mais ces substrats restent de petite taille et donc pas adaptés pour la production des dispositifs optoélectroniques, compliqués à obtenir regardant les techniques de fabrication et finalement de cout élevé. La littérature est donc beaucoup plus abondante sur les procédés d'hétéroépitaxie de GaN semi polaire comme détaillé ci-après.

## - GaN semi polaire par hétéroépitaxie :

### • Hétéroépitaxie sur des substrats planaires

Il est tout d'abord important de détailler les relations d'hétéro-épitaxie. Dans ce travail de thèse le plan semi polaire considéré est (10-11) (le plan le plus stable). La croissance de GaN a été effectuée sur des substrats de silicium.

Les différentes orientations cristallines du GaN sur des substrats de silicium sont obtenues en respectant les relations épitaxiales spécifiques entre le substrat et le GaN, puisque l'orientation cristalline du substrat impose l'orientation de la couche épitaxiée. La Figure 2.30 présente trois relations d'épitaxie observées entre le GaN et le Si qui sont : GaN (0001) // Si (111) et GaN (20-21) // Si (114) désorienté  $1^\circ$  et GaN (10-11) // Si (001) désorienté  $7^\circ$ .

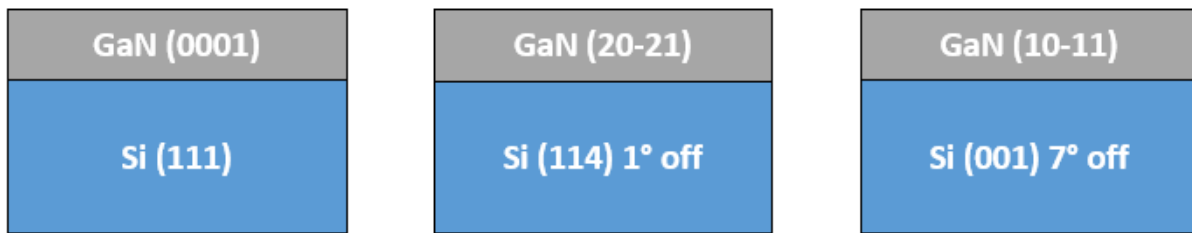


Figure 2.30 : Relations d'épitaxies entre le GaN et le Si. GaN (0001) // Si (111), GaN (20-21) // Si (114) désorienté 1° et GaN (10-11) // Si (001) désorienté 7°.

La première méthode, et la plus simple, c'est de faire croître le GaN semi polaire sur des substrats planaires. On cite: GaN (11-22) et (10-13) sur des saphirs plan  $m^{82}$   $^{31}$ , sur des substrats de Si de haut indice (11h) démontrés par Ravash et al<sup>83</sup>, et du GaN semi polaire sur des substrats spinelles (i.e.  $MgAl_2O_4$ ) dont le rms (Root mean square (RMS) roughness), i.e. la rugosité moyenne quadratique, est de 5 nm<sup>84</sup>. Mais les densités de dislocations (de l'ordre de  $10^{10}/cm^2$ ) et des fautes d'empilement (de l'ordre de  $10^5/cm$ ) provenant de ce type de croissance restent très importantes et la qualité des couches obtenues est clairement insuffisante pour la fabrication de structures émissives telles que des LEDs.

Des essais ont été réalisés pour réduire la densité des défauts, tel que la croissance latérale<sup>85</sup> sur des substrats planaires mais en utilisant un masque pour des croissances sélectives ultérieures, ou bien l'insertion de fines couches  $AlN^{86}$  sur des substrats planaires de Si (112) pour empêcher les dislocations d'atteindre la surface, mais ces méthodes laissent toujours une grande partie de la surface avec une densité de défauts élevée. Pour cela, d'autres techniques de croissance doivent être utilisées pour assurer l'obtention des couches avec des faibles densités de défauts et de bonne qualité.

- **GaN semi polaire par hétéro-épitaxie sur des substrats structurés**

Dans ce travail, pour obtenir les orientations (10-11) du GaN, ce dernier est cru sur des facettes inclinées (111) révélées à la surface des substrats structurés de Si. La relation d'épitaxie est toujours  $(0001)_{GaN} // (111)_{Si}$  mais l'orientation de la couche GaN dépendra de l'inclinaison des facettes Si par rapport à la surface.

Nous détaillons dans le paragraphe suivant la méthode générique utilisée pour structurer le substrat (Si) et y épitaxier les couches de GaN semi polaire.

- **Réalisation des substrats structurés**

L'idée de ces substrats structurés est de faire croître le GaN sur des facettes inclinées (facettes (0001) du saphir, et (111) du Si) sur laquelle a lieu la croissance polaire (suivant l'axe c) puisque cette dernière est bien maîtrisée. Ceci a tout d'abord été démontré par Honda et al, qui ont utilisé des substrats structurés pour révéler des facettes inclinées où la croissance polaire va prendre place<sup>87</sup>. Ensuite la couche continue de GaN se forme après la coalescence des différentes bandes de GaN crues sur les facettes du substrat. C'est le cas pour le silicium<sup>88</sup> et le saphir<sup>89</sup>  $^{90}$   $^{91}$ .

Par rapport à la croissance sur substrat planaire, la croissance sur des facettes inclinées présente l'avantage que, du fait que la surface d'interaction entre la couche GaN et le substrat (l'empreinte/footprint) est fortement réduite, le nombre total de dislocations générées est moindre. Nous avons en effet mentionné plus haut que la plupart des dislocations émergentes proviennent de l'interface avec le substrat et correspondent à la coalescence de grains colonnaires nucléés à cette interface. Donc, à dimension de grain donnée, réduire la surface de nucléation permet de réduire le nombre de dislocations émergentes.

Une structuration est alors nécessaire avant la croissance pour créer la structure voulue sur la surface du substrat (souvent une structure en bandes) et révéler les facettes de croissance. Cette structuration se fait en plusieurs étapes, décrites brièvement ici, et bien détaillée dans les chapitres qui suivent (figure 2.31) :

- 1- Une couche fine de  $\text{SiO}_2$  (ou un isolant) sera déposée à la surface du substrat pour servir de masque pour la structuration pendant les étapes de gravure et qui va empêcher la croissance parasite du GaN sur toute la surface du substrat.
- 2- Un dépôt de résine aura lieu (selon la nature du substrat) et ensuite l'échantillon subit la photolithographie avec un masque spécifique et un développement pour créer la morphologie voulue.
- 3- Ceci est suivi d'une gravure sèche du  $\text{SiO}_2$  par ICP, puis d'une gravure chimique (KOH pour le Si et  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  pour le saphir) pour révéler les facettes de croissances, (111) pour le Si et (0001) pour le saphir. .
- 4- A cause de la géométrie des facettes dans le cas du silicium, un deuxième dépôt de masque  $\text{SiO}_2$  est nécessaire pour masquer une des deux facettes Si (les détails seront discutés dans le chapitre IV).

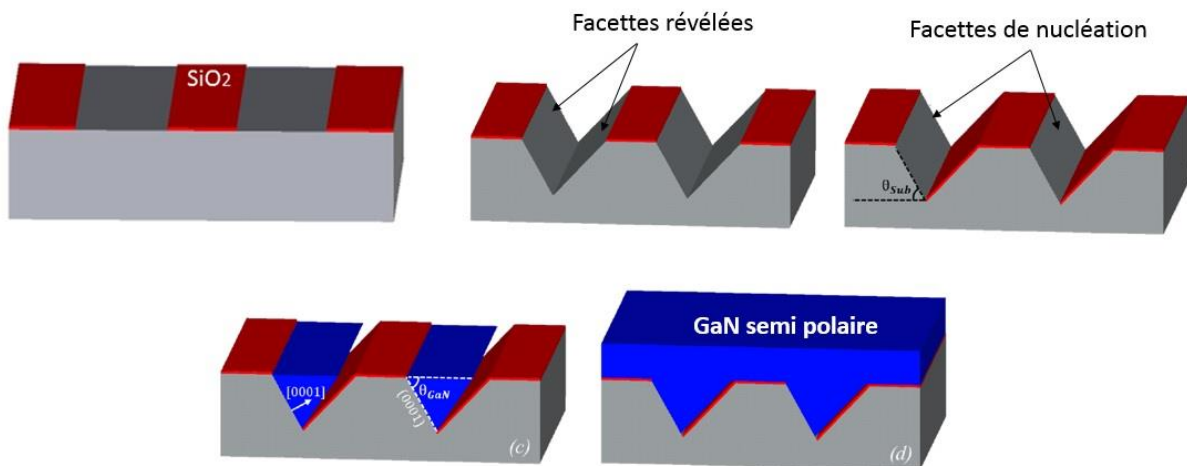


Figure 2.31 : les différentes étapes de structuration jusqu'à la croissance: photolithographie, gravure sèche, gravure humide, dépôt du mask et croissance.

Après la préparation des substrats, la croissance sélective peut prendre place, comme cela sera détaillé dans le chapitre III, pour aboutir à une couche GaN semi polaire dont l'orientation dépend de l'inclinaison des facettes, autrement dit de l'orientation du substrat. Nous reviendrons en détail sur ces procédés de structuration et la relation d'épitaxie détaillée de l'orientation utilisée dans cette thèse au chapitre IV.

## Conclusions

Malgré les avantages des couches semi polaires présentées dans ce chapitre, les couches hétéroépitaxiées sur des substrats exogènes contiennent des densités de défauts cristallins élevées par rapport à celle dans le cas polaire ce qui les rend impropres à la réalisation de dispositifs performants. Dans le prochain chapitre, nous détaillerons la croissance épitaxiale de GaN semi polaire sur Si et saphir, et nous expliciterons quelles sont les différentes méthodes de réduction des dislocations, utilisées et optimisées au cours de cette thèse. Nous décrirons aussi les équipements utilisés pour les caractériser.

Au vu de ce qui est déjà discuté dans ce chapitre et à cause de l'importance de la diminution de la densité de défauts, le travail de thèse sera focalisé sur la réduction de cette densité, notamment la densité des dislocations traversantes pour dépasser l'état de l'art et améliorer la qualité de la couche semi polaire du GaN.

# Chapitre III : Croissance hétéroépitaxiale de GaN semi-polaire et Réduction de la densité des défauts

Au cours de ce travail, plusieurs méthodes ont été mises en œuvre pour réduire la densité de dislocations dans les couches de GaN semi polaire. De façon générale, ces dislocations ont un effet nocif sur les semi-conducteurs, réduisant les performances des dispositifs fabriqués à partir de ces matériaux. Dans ce qui suit, nous commencerons par décrire succinctement quelques-uns des effets négatifs associés aux dislocations dans les dispositifs à base de semi-conducteurs. Nous détaillerons ensuite les principales méthodes utilisées pour la réduction des dislocations dans les couches épitaxiées en orientation semi polaire ainsi que les résultats obtenus. Nous présenterons également rapidement les outils expérimentaux optiques et électriques utilisés dans ce travail de thèse pour la caractérisation de ces défauts.

## III-1 : Les défis de la croissance hétéroépitaxiale de GaN semi-polaire

Contrairement à l'homo-épitaxie, l'hétéroépitaxie présente plusieurs défis à relever pour obtenir des couches de bonne qualité. Ceci est dû à la différence des propriétés physiques et aux potentielles réactions chimiques entre le substrat et la couche, comme on le verra ci-dessous. Les problèmes se divisent principalement en quatre cas.

Le premier est lié à la différence de coefficient de dilatation thermique entre le substrat et la couche GaN. Le coefficient de dilatation thermique dans le plan pour le Si (111) est de  $3.77 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et de  $5.59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour le GaN (0001), ce qui met la couche GaN sous une contrainte en tension lors du refroidissement post-croissance. Ceci risque de créer des fissures pendant la descente en température surtout si l'épaisseur de la couche dépasse  $1 \mu\text{m}$  comme démontré par Krost et al<sup>92</sup>. Cet effet de fissuration est rédhibitoire pour obtenir des couches exploitables avec une faible densité de dislocations : les mécanismes communément mis en jeu pour réduire la densité de dislocations lors de l'épitaxie de GaN sur Si nécessitent des épaisseurs qui dépassent largement  $1 \mu\text{m}$ .

En effet, dans le cas polaire, l'épitaxie de GaN sur substrat Si se fait par croissance d'un empilement de couches AlN-AlGaIn graduées qui a pour but de mettre la couche GaN sous une contrainte compressive pour compenser la contrainte en tension<sup>93 94 95</sup> qui s'exercera au refroidissement. Cela a pour conséquence d'obtenir des couches GaN sans fissures<sup>96</sup>. Le même principe est utilisé avec un super réseau AlN/GaN comme template, élaboré à haute température<sup>97</sup> (figure 3.1-a) et à basse température pour des DELs sur Si (111)<sup>98</sup>. Des couches de  $7 \mu\text{m}$  environ et sans fissures ont été démontrées par cette méthode<sup>99</sup>.

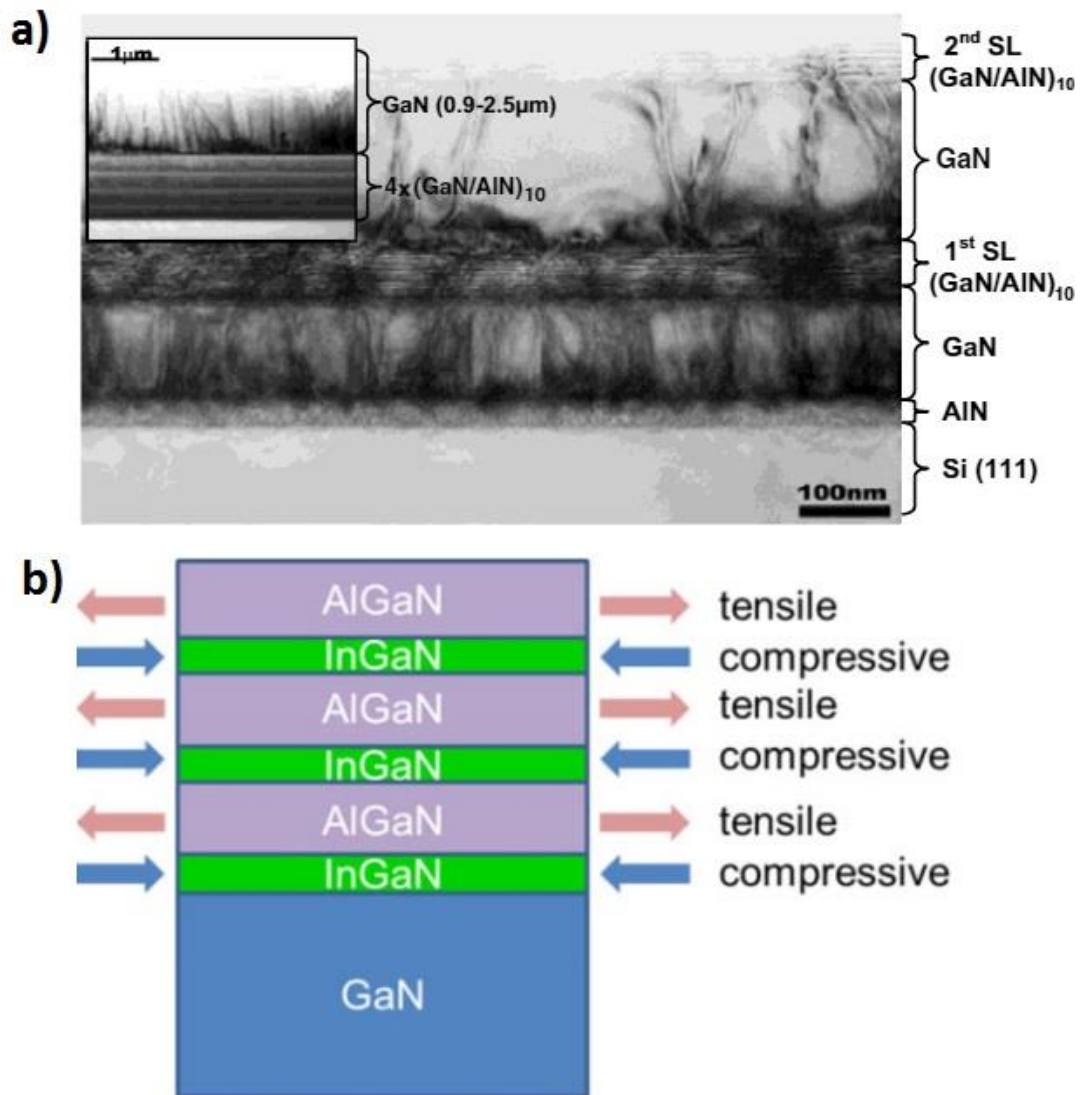


Figure 3.1 : super réseau d'AlN/GaN épitaxié pour éviter les fissures dans la couche 2D polaire(a)<sup>97</sup> et un super-réseau AlGaN :InGaN (11-22) pour la gestion de la contrainte dans une couche AlGaN semi-polaire finale<sup>100</sup>.

Pristovek et al en 2014 ont démontré que l'utilisation d'une couche AlGaN à 12% Al entre la couche AlN, déposée pour éviter le meltback etching (qui sera défini dans la suite de ce paragraphe), et la couche GaN a pu éliminer les fissures de la surface du GaN semi polaire (11-22)<sup>101</sup>. D'autres techniques sont basées sur un super réseau AlGaN/InGaN sur du GaN (11-22) qui permet de gérer la contrainte sur la couche AlGaN final et pour éviter la création des fissures<sup>100</sup> (figure 3.1-b).

Une autre technique est utilisée pour éviter les fissures : la réduction de l'empreinte du substrat qui consiste à diminuer la surface de croissance par la structuration du substrat, ce qui empêche la couche d'être sous une contrainte en tension<sup>102 103</sup> due à une meilleure relaxation latérale de la contrainte. Des épaisseurs de 3.6 μm ont été atteintes en utilisant cette technique<sup>104</sup>.

Ces problèmes de dilatation thermique différentielle sont similaires pour les orientations semi polaires et polaires. Même si les coefficients de dilatation thermiques dépendent de

l'orientation, les différences de CTE entre GaN et substrats sont de même signe quelle que soit l'orientation envisagée.

Le deuxième problème majeur dans le cas de l'hétéroépitaxie de GaN sur Si, et qui n'est pas le cas sur saphir, c'est le meltback etching. Le meltback etching est une réaction chimique qui se passe entre le Si et le Ga et qui est plus rapide à haute température<sup>94</sup>. Cette interaction détruit complètement l'échantillon et crée des cavités dans le substrat de Si, le Si diffusant très fortement dans le GaN pour y former un eutectique. Le mécanisme a été déjà décrit en détail<sup>105</sup>. C'est pour cela qu'une couche d'AlN est habituellement déposée avant la croissance GaN pour limiter l'interaction entre le Ga et le Si. Ceci marche effectivement pour les croissances polaires, même pour des tailles de substrats 200 et 300 mm. Pour les croissances semi polaires, le meltback etching apparaît beaucoup plus problématique. Ceci peut être dû à la préparation et la structuration de surface, notamment aux gravures chimiques nécessaires pour révéler les facettes inclinées. Pour cela l'addition d'une couche AlN ne suffit pas dans le cas semi polaire comme on le verra en détails dans le chapitre IV (IV-4-2). La figure 3.2 montre par exemple un exemple du meltback etching pour un échantillon semi polaire avec formation de cavités lors de l'interaction.

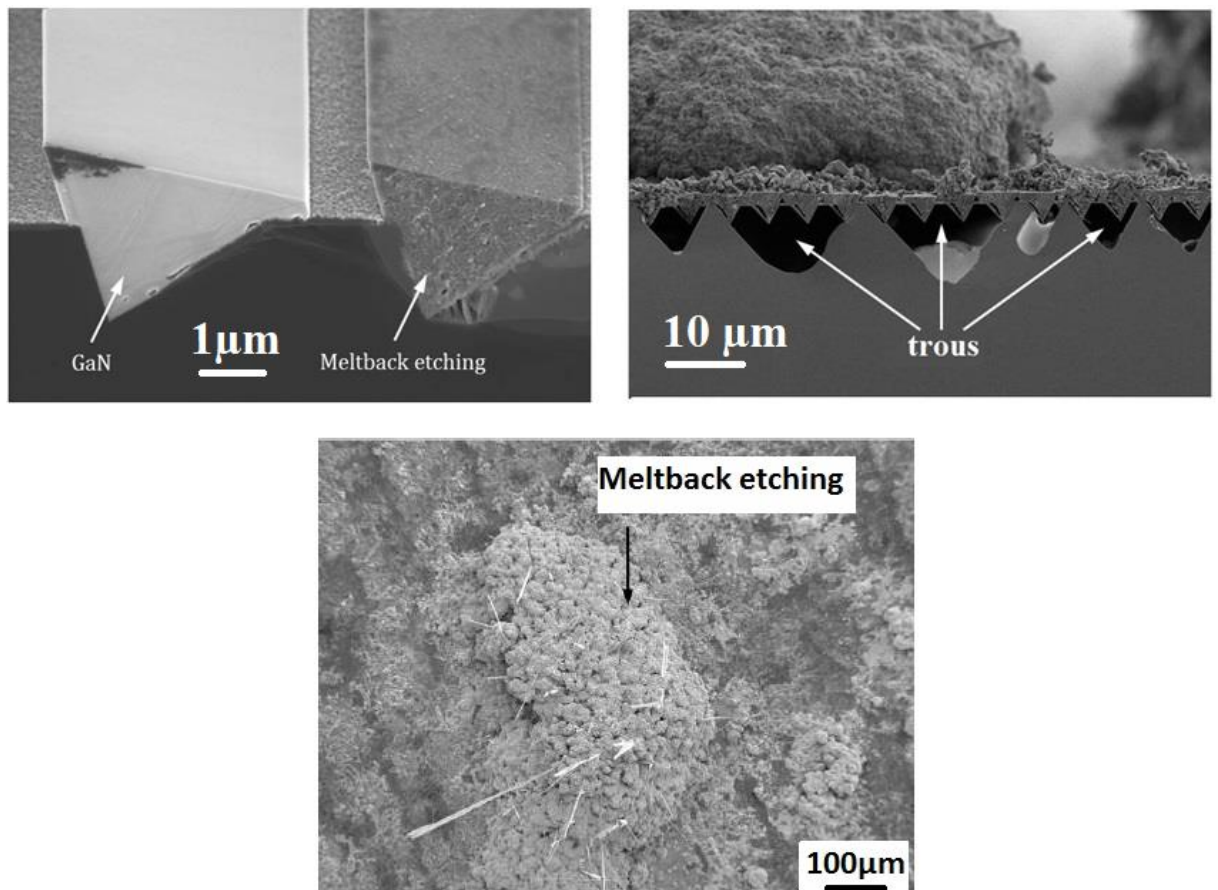


Figure 3.2 : images MEB montrant le meltback etching<sup>7</sup>.

Pour éviter ce phénomène, plusieurs paramètres ont été étudiés. La température de dépôt d'AlN a été variée<sup>7 106</sup>. Une couche GaN crue sur une couche AlN déposée à 1350° présente toujours du meltback etching, tandis qu'à plus basse température (1100° et 1150°), aucun meltback n'est détecté à la surface. Par contre, la qualité cristalline est beaucoup moins bonne et la morphologie est irrégulière (figure 3.3).



D'autre part, les impuretés et les résidus qui se trouvent dans le bâti de croissance, et provenant des croissances précédentes, peuvent empêcher la couverture totale de la surface par la couche AlN et laissent ensuite des trous qui favorisent la fuite de Si vers le Ga et vice-versa.

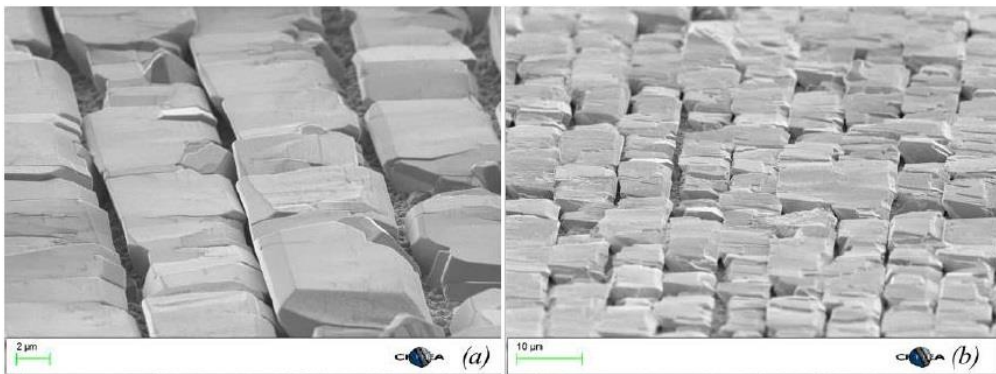


Figure 3.3: Images MEB qui montre la morphologie de la surface d'une couche GaN semi polaire épitaxiée sur une couche AlN déposée à basse température : 1100° (a) et 1150° (b)<sup>7</sup>.

Le rapport des gaz porteurs N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> utilisés peut aussi drastiquement affecter la présence de meltback etching comme démontré par M .Khoury<sup>107</sup> qui a été remarqué qu'ajouter une faible quantité de N<sub>2</sub> avec le H<sub>2</sub> peut arrêter complètement l'interaction Ga-Si (figure 3.4). Mais de même, la qualité de la couche GaN est affectée négativement.

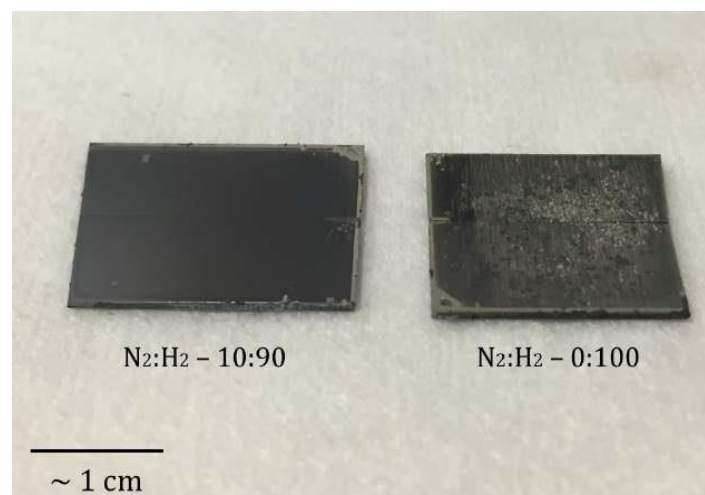


Figure 3.4 : une photo de deux surfaces de GaN épitaxiées avec N<sub>2</sub> (10%- échantillon à gauche) et sans N<sub>2</sub> (échantillon à droite)<sup>107</sup>.

Yu et al<sup>108</sup> ont utilisé un masque avec des bandes dans la direction perpendiculaire à celle des bandes initiaux pour créer des canaux dans lesquels le NH<sub>3</sub> peut toujours circuler, ce qui contrôle la température de l'échantillon et assure l'absence du meltback etching. Figure 3.5- a et b montrent deux images MEB du substrat structuré en vue de dessus et en section respectivement, c et d montrent le résultat de la croissance des bandes GaN en vue de dessus et en section respectivement<sup>108</sup>.

Ce phénomène reste un peu mal compris jusqu'à présent, mais cette chaîne d'interaction qui pilote le meltback etching dans le cas des orientations semi polaire, une fois commencée, ne s'arrête qu'à la fin de la croissance<sup>109</sup>.



L'un des objectifs de ce travail de thèse est d'éviter voire supprimer le meltback etching pour les orientations semi polaires. La méthode que nous avons développée sera détaillée dans les chapitres qui suivent.

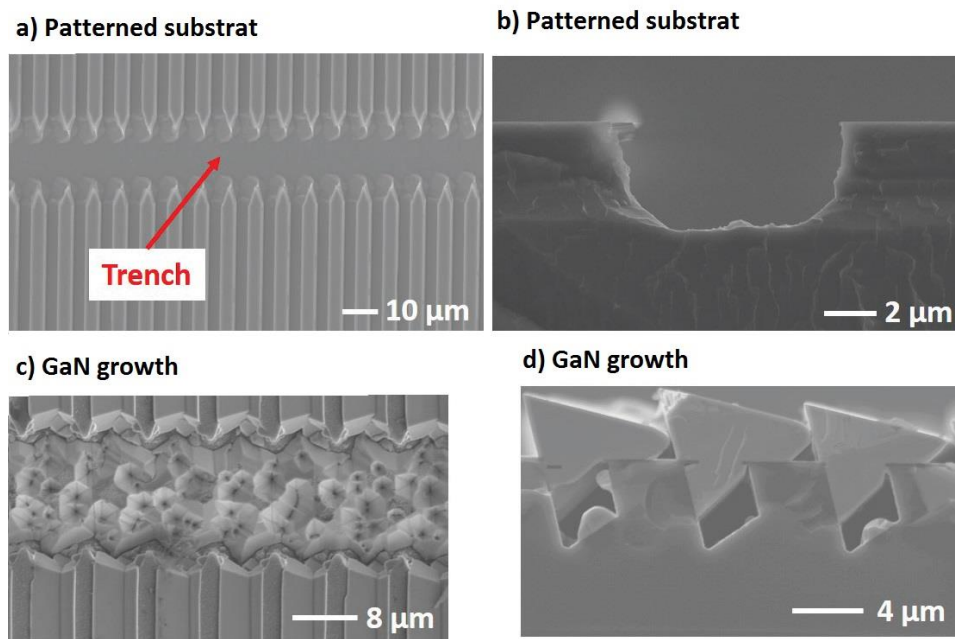


Figure 3.5 : Images MEB pour le substrat de Si structuré (a et b) et la croissance de GaN au-dessus (c et d)<sup>108</sup>.

Le troisième problème est relié au mouillage dans le cas de l'hétéroépitaxie : si l'énergie de l'interface entre le matériau qui est épitaxié et le substrat est importante ceci favorise la croissance en îlot et donc empêche la croissance 2D pendant les étapes ultérieures de la croissance. Ce qui entraîne, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, du twist/tilt entre grains colonnaires pendant la nucléation, à l'origine de la création des dislocations traversantes qu'on peut obtenir à la surface de l'échantillon.

Un quatrième problème rencontré lors de l'hétéroépitaxie est la différence de paramètre de maille : le Si possède un paramètre de maille 'a' de 0.38403nm pour l'orientation Si (111) en comparaison avec celui de GaN (0001) de 0.31892nm qui résulte en une différence de paramètre de maille de -16.9%. Ceci crée une contrainte en tension, et est à l'origine de la création d'une forte densité de dislocations de misfit dans les couches GaN/Si(111). Dans le cas GaN(0001)/ saphir c le désaccord de paramètre de maille est de 16,1% ce qui crée une contrainte cette fois-ci en compression, mais la différence de paramètre de maille et les mécanismes de croissance sont semblables au cas Si.

Cette thèse porte sur la croissance de GaN semi polaire sur des substrats de silicium, la structuration des substrats jusqu'à la croissance et la caractérisation des couches GaN.

Le Si est de faible coût, disponible en grande taille : des substrats de 12 pouces (300 mm de diamètre) sont déjà produits<sup>110</sup> et des 18 pouces (45cm) sont prévus dans un prochain avenir<sup>111</sup>. De plus, l'un des avantages du silicium est de pouvoir être utilisé pour la croissance suivant des orientations semi polaires intéressantes sans difficulté, contrairement aux autres substrats, notamment le saphir qui n'est pas facile à découper dans des directions spécifiques qui peuvent donner des orientations « exotiques » du GaN. Une autre raison d'utiliser le Si comme substrat dans ce travail de thèse, c'est que la densité de dislocation dans du GaN semi polaire sur Si est

encore à améliorer, étant plus élevée que celle du saphir sur lequel plusieurs méthodes ont été mises en œuvre pour diminuer la densité de dislocations.

Avant de parler des méthodes de réduction de la densité de dislocations, dans la partie suivante de ce chapitre, nous discutons de l'effet des dislocations sur les dispositifs III-N

### III-2- Effet des dislocations sur les dispositifs III-N

Les dislocations sont des défauts sur lesquels les porteurs, électrons ou trous, se recombinent de façon non radiative<sup>112</sup>. Ceci nuit donc à l'efficacité radiative des dispositifs optiques<sup>113</sup> et à celle des dispositifs électroniques<sup>114</sup>. Pour les LEDs par exemple, la présence de centres de recombinaison non radiative diminue assez fortement l'efficacité radiative, comme le montre clairement la figure 3.6-a ci-dessous par Dai et al<sup>115</sup> dans le cas de LEDs bleues GaN/ GaInN. C'est aussi le cas des LEDs UV : la figure 3.6-b montre une modélisation de l'effet des densités de dislocations sur l'efficacité quantique interne (qui mesure le taux de recombinaison radiative) de LEDs UV-C<sup>116</sup>.

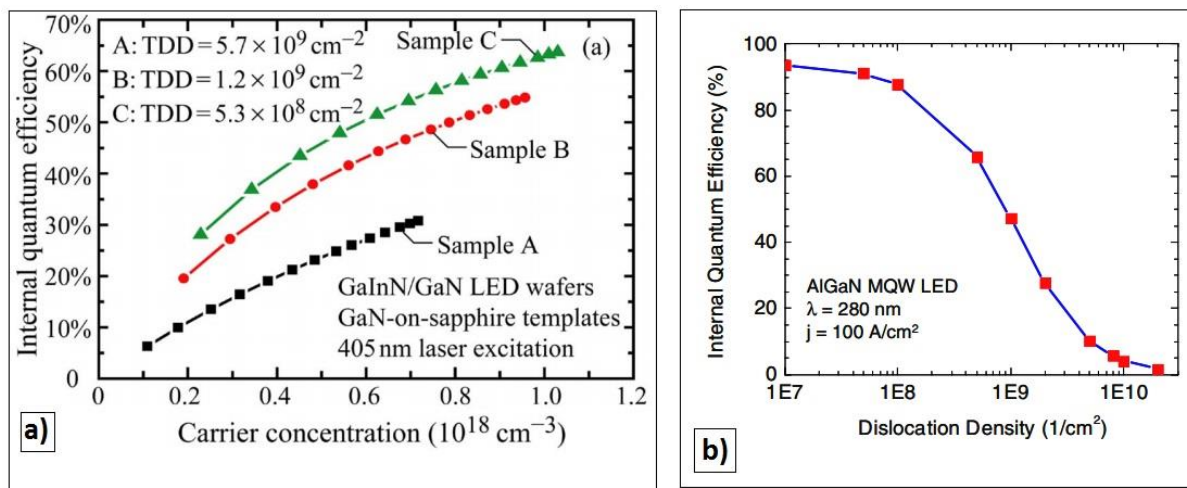


Figure 3.6 : la variation de l'efficacité quantique interne (IQE) des LEDs bleues GaN/InGaN en fonction de la densité des défauts et de la concentration des porteurs (a)<sup>115</sup>. Modélisation numérique de la variation de l'IQE d'une LED AlGaIn UV-C en fonction de la densité de dislocations (b)<sup>116</sup>.

Une autre conséquence de l'augmentation de la densité de dislocations est la diminution de la durée de vie des dispositifs optiques fabriqués sur de telles couches<sup>27</sup> (figure 3.7).

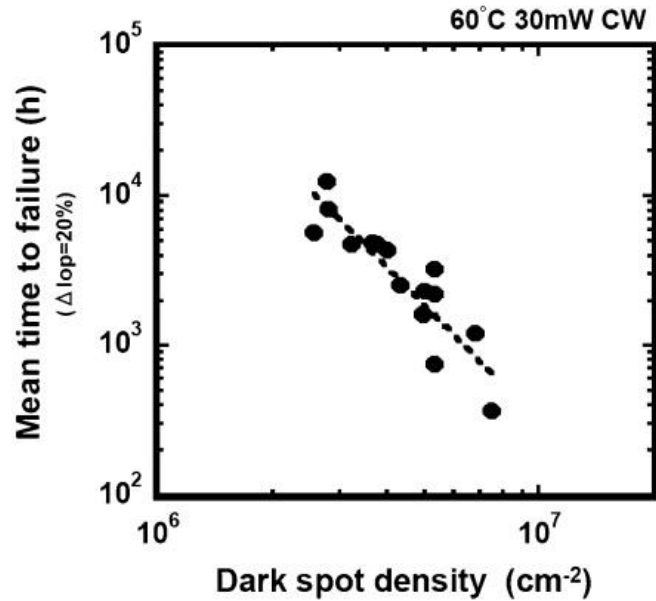


Figure 3.7 : variation du temps de vie des dispositifs (diodes laser) en fonction de la densité de dislocations. les valeurs des densités de « points noirs » sont estimés en utilisant la  $\mu$ PL et sont en accord avec la densité estimée par CL et TEM<sup>27</sup>.

L'effet nuisible des dislocations ne s'arrête pas au niveau des performances optiques et électroniques mais concerne aussi les propriétés thermiques et donc la gestion de chaleur. L'étude de Muth et al est une étude de la conductivité thermique des matériaux en fonction de la densité des dislocations. La figure 3.8 montre que plus la densité est importante, plus la conductivité thermique diminue, et le matériau a donc tendance à confiner plus de chaleur. Ils montrent que la dépendance conductivité-dislocation est valable à partir d'une densité de dislocations égale à  $10^6 \text{ cm}^{-2}$ . La conductivité thermique est indépendante de la densité de dislocations jusqu'à cette concentration limite. Au-delà de  $10^7 / \text{cm}^2$ , la conductivité décroît d'une façon logarithmique.

L'autre échelle qui apparait dans la figure, c'est l'épaisseur de la couche GaN hétéroépitaxiée en HVPE, puisqu'elle est liée à la densité de dislocations. Muth et al ont démontré à travers des études théoriques et expérimentales (en CL) que la densité de dislocations diminue de deux ordres de grandeur quand l'épaisseur de la couche augmente de  $10 \mu\text{m}$  à  $1000 \mu\text{m}$ , la conductivité thermique devenant meilleure<sup>117</sup>.

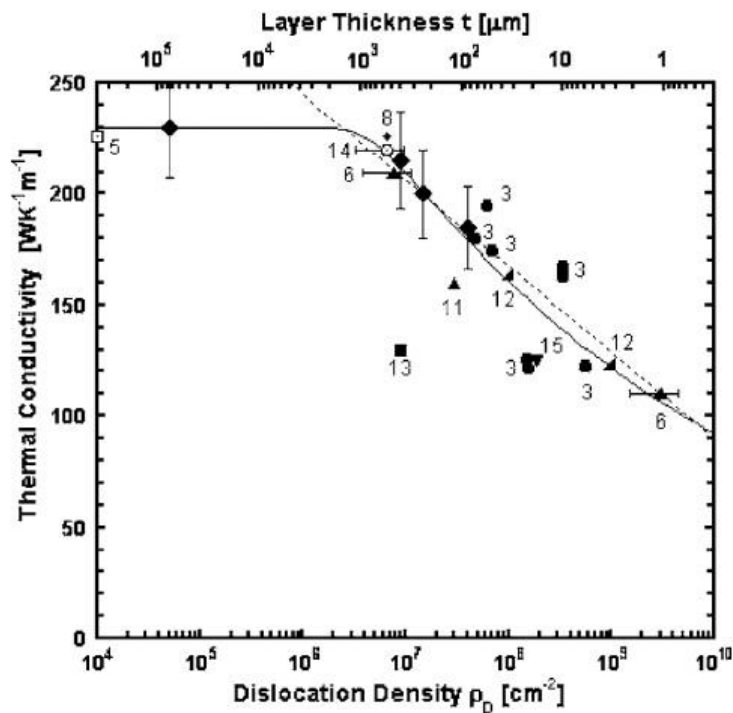


Figure 3.8 : variation de la conductivité thermique en fonction de la densité de dislocations et l'épaisseur d'une couche GaN obtenue par HVPE<sup>117</sup>.

Au-delà des dislocations, il est important de mentionner, comme vu au chapitre II, que d'autres défauts sont également présents : les fautes d'empilement dans le plan basal, dans le cas non/semi polaire pour lesquels la direction de croissance perpendiculaire à la surface n'est plus la direction c. Ces BSFs se terminent, dans la plupart des cas, par des dislocations partielles (PDs) ou par des fautes d'empilement du plan prismatique (PSFs)<sup>118</sup>.

Quelle que soit la nature du substrat utilisé pour la croissance de la couche GaN, on retrouve les mêmes types de défauts (sur Si<sup>83</sup>, SiC<sup>119</sup> ...).

### III-3 - Méthodes de réduction des défauts dans les couches de nitrures semi polaires

De façon générale, la croissance des couches semi polaires peut être divisée en deux grands domaines : la croissance homoépitaxiale et la croissance hétéroépitaxiale. La première consiste à utiliser des cristaux massifs de GaN préparés par voie ammonothermal ou bien des couches épaisses par HVPE. Il s'agit ensuite de les découper selon les directions semi polaires voulues<sup>81 79 120</sup>. Ceci donne des couches de GaN semi polaires de très bonne qualité, mais ceci ne permet pas d'élaborer des échantillons de grande taille, qui pourraient être utilisés pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques d'une part, et de bas coût d'autre part.

La deuxième méthode est la croissance des couches sur des substrats différents, dits hétéro-substrats (Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC...) Ceci permet d'obtenir des couches semi polaires à bas coût

et de grande taille mais qui présentent en même temps une forte densité de défauts, notamment des dislocations.

D'où l'importance de développer des stratégies afin de diminuer la densité des défauts pour améliorer les performances des dispositifs. Vu l'importance de l'enjeu, ce paragraphe sera dédié à la présentation des principales méthodes développées dans les dernières années pour obtenir des couches de GaN semi polaires avec des densités de défauts réduites. Plusieurs méthodes ont été développées qui seront détaillées ci-dessous. On notera par exemple l'insertion de couches AlN à basse température entre deux couches de GaN, efficace pour la réduction des BSFs pour des désorientations faibles (comme le (1-104)<sup>86</sup>). D'autre part, des traitements de surface in situ<sup>121</sup> avec du SiN<sup>122</sup> ont été étudiés. De plus, la croissance épitaxiale latérale (Epitaxial Lateral Growth ELO) a permis de diminuer la densité des dislocations énormément<sup>118</sup> sur des substrats planaires ou sur des facettes inclinées. La croissance sélective sur des facettes inclinées gravées dans les substrats sera le centre d'intérêt de ce travail de thèse. Ces différentes méthodes sont rappelées ci-dessous.

### III-3-1 : méthodes appliquées à des substrats planaires

#### - Couches AlN intercalaires :

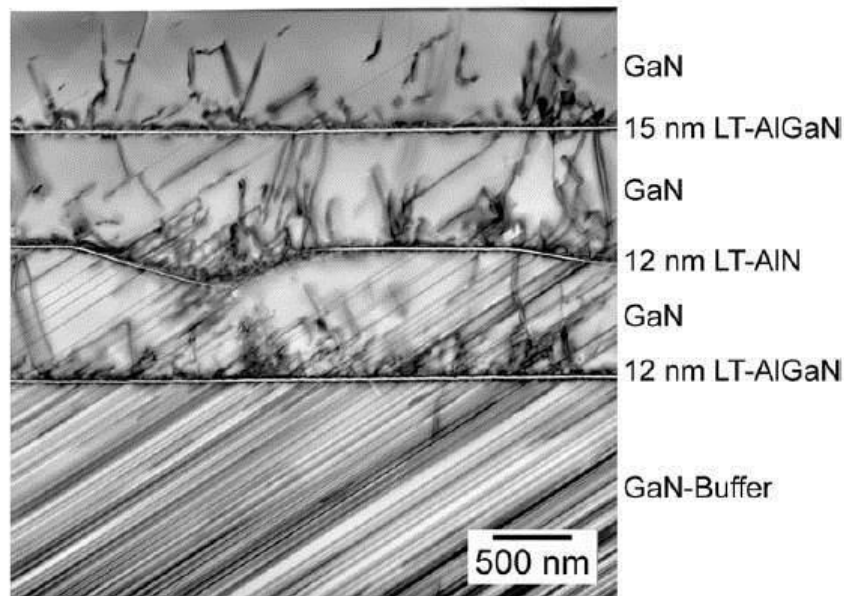


Figure 3.9 : réduction des BSFs dans les couches de GaN semi polaire (10-13) par insertion de couches AlN intercalaires<sup>123</sup>. On notera que des dislocations sont générées à chaque insertion.

La méthode consiste simplement à insérer des couches AlN (ou AlGaIn) à basse température entre les couches GaN. La présence de ces couches intercalaires va filtrer les BSFs au fur et à mesure (Figure 3.9)<sup>123</sup>, les dislocations partielles en bout de BSF étant utilisées comme dislocations de misfit à l'interface GaN / AlN. Cette méthode, utilisée dans le cas

polaire<sup>124</sup> pour diminuer la densité de dislocations permet, dans le semi polaire<sup>86</sup>, la réduction des BSFs.

### - Masques nano-poreux

De plus, des couches intercalaires non continues, comme du SiN ou ScN, présentant involontairement des trous de dimensions aléatoires et non contrôlées, peuvent être déposées sur la couche GaN<sup>125 126 127</sup> (figure 3.10). Cette structuration va favoriser la croissance 3D de GaN, ses ouvertures agissant comme des centres de nucléation, ce qui permet de profiter du phénomène de la courbure des dislocations pour diminuer leur densité. La densité des BSFs n'est pas fortement réduite à cause de la nouvelle génération de BSFs pendant la croissance des îlots<sup>127</sup> similaire à la croissance dans la direction  $-c$  sur des substrats structurés.

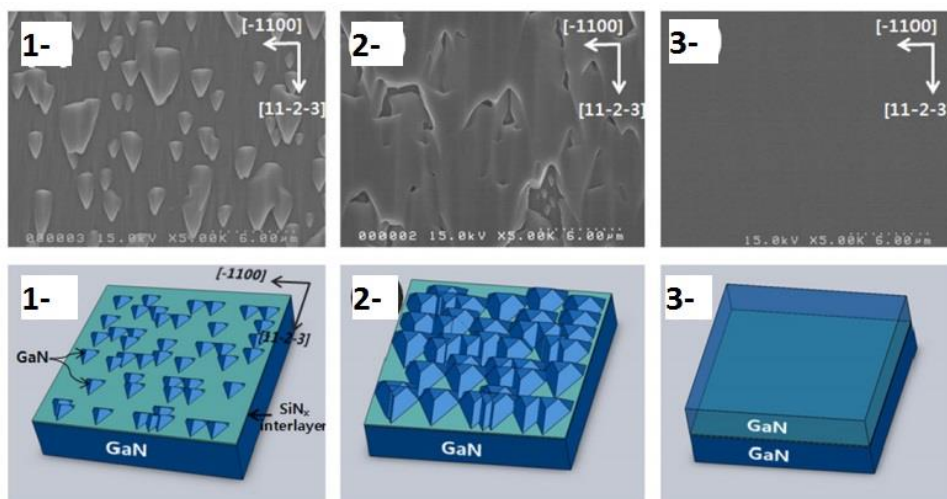


Figure 3.10: la nucléation du GaN (3D) et la coalescence des cristaux pour former une couche 2D sur un masque de SiN nanoporeux<sup>126</sup>.

Le phénomène de courbure des dislocations, schématisé dans la figure 3.11, est largement utilisé dans le cas de la croissance polaire. Le dépôt d'un nano-masque SiN sur une couche de GaN induit une croissance 3D avec la formation graduelle de pyramides. Les dislocations provenant de la couche de GaN et se propageant dans ces pyramides se courbent dans le plan basal (0001) quand elles rencontrent l'intersection entre la facette latérale et la facette basale (c) supérieure de la pyramide. Les seules dislocations qui peuvent éventuellement traverser verticalement sont celles qui rencontrent les sommets des pyramides GaN. Celles qui se courbent vont se rencontrer lors de la coalescence, interagir pour éventuellement s'annihiler ou se courber vers la surface. Ce procédé de masquage in-situ est la méthode la plus utilisée pour réduire la densité de dislocations dans les couches de GaN polaires. Le phénomène de courbure des dislocations sera largement mis à profit dans la suite de ce travail.



Figure 3.11 : schéma représentatif du phénomène de la courbure des dislocations sur des substrats planaires.

- **Croissance épitaxiale latérale (Epitaxial Lateral Overgrowth, ELO):**

Cette méthode, utilisée souvent pour les orientations polaires, consiste à utiliser un masque diélectrique ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiN}_x$ ...) avec une structure spécifique (des bandes<sup>128</sup>, des trous<sup>129</sup>) sur une couche GaN épitaxiée et ensuite à reprendre la croissance dans les ouvertures. Ceci permet de passer de la croissance GaN 2D à la croissance dite 3D. Finalement les cristaux coalescent par croissance latérale, ce qui se fait en changeant les paramètres de croissance (pression, rapport V/III ...) ou en introduisant du Mg pendant la croissance<sup>130</sup>.

Dans ce cas-là, les dislocations présentes sous le masque sont alors bloquées et celles qui passent par les ouvertures traversent jusqu'à la surface si rien n'est fait pour les arrêter. Il y a donc bien une diminution de la densité de dislocations.

De plus, pour éviter que les dislocations qui passent au travers des ouvertures du masque ne se propagent jusqu'à la surface, il est possible de courber toutes les dislocations dans le plan basal par une croissance de pyramides pendant la reprise de croissance 3D en changeant les paramètres de croissance<sup>131</sup>. Ensuite, les paramètres de croissance sont adaptés pour assurer une croissance latérale et donc pour assurer la coalescence. Cette technique de 2 étapes est dite 2S-ELO.

La figure 3.12 montre les différentes étapes de la croissance ELO pour l'orientation c où les cristaux GaN possèdent une forme pyramidale après le changement des paramètres à la reprise de croissance. La plupart des dislocations émergeant à la surface sont confinées dans les zones de coalescence.



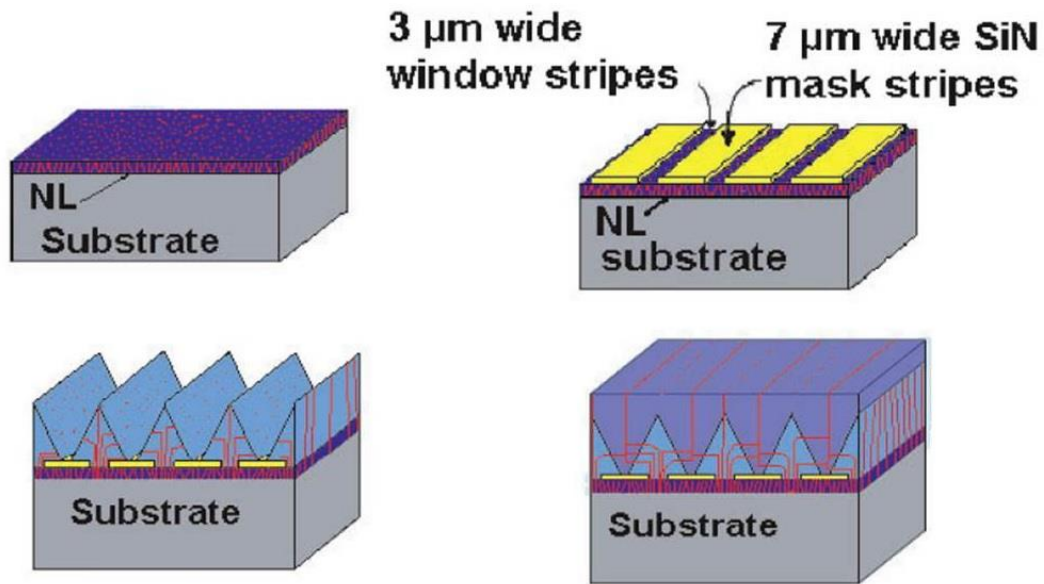


Figure 3.12 : les différentes étapes de la croissance ELO et le mécanisme de réduction des dislocations dans le cas de croissances orientées  $c$ <sup>132</sup>.

L'image MEB en figure 3.13 est un exemple de la croissance GaN sur un masque SiN contenant des ouvertures. Les facettes de GaN qui apparaissent lors de la croissance 3D sont les facettes  $\{1-101\}$ <sup>132</sup>.

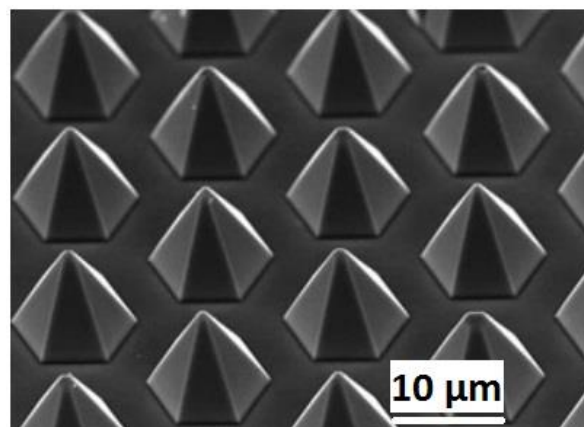


Figure 3.13: la croissance GaN sur un masque SiN contenant des ouvertures. Les facettes de GaN sont les facettes  $\{1-101\}$ <sup>132</sup>.

Cette technique a tout d'abord été utilisée avec des couches de GaN polaire<sup>85</sup> et ensuite mise au point pour des couches non polaires et semi polaires<sup>133</sup>. La figure 3.14 montre une image TEM d'une couche ELO GaN non polaire (11-20) sur du saphir plan  $r$  où on peut distinguer trois régions : la région au-dessus des ouvertures de masque avec une forte densité de défauts, une région de faible densité de défauts qui correspond à la croissance latérale selon  $+c$  et une région correspondant à la croissance selon  $-c$  qui présente peu de dislocations mais une quantité importante BSFs.



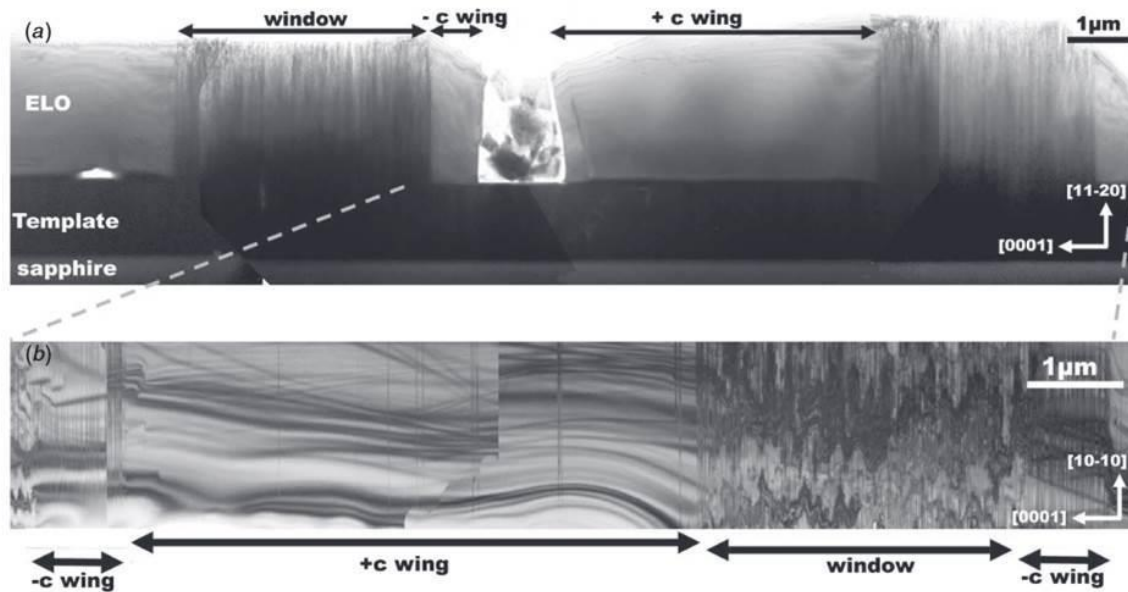


Figure 3.14 : Image TEM d'une couche GaN non polaire (11-20) crue en ELO sur des substrats de saphir d'orientation  $r$  en section transverse (a) et en vue plane (b) qui montre la répartition des dislocations dans les différentes zones de la surface.

### - Croissance latérale asymétrique (AS-ELO)

Avec le même principe que l'ELO, le masque peut être mis directement sur le substrat, pour réduire son empreinte, suivi d'une croissance 3D des pyramides de GaN et finalement par la coalescence par croissance latérale. Ceci est déjà fait sur des substrats de saphir planaire [101-1] et sur des substrats de GaN polaire crus sur du saphir (0001)<sup>134</sup> et sur des substrats de Si (111)<sup>135</sup>. Dans ce cas, le taux de réduction de la densité de dislocations est relié au taux de réduction de la surface d'interaction. Ceci peut être fait en ajustant les paramètres du masque réalisé par photolithographie (taille des ouvertures et masquage) dans le cas d'une croissance planaire ou bien en réduisant le temps de gravure du substrat dans le cas d'une croissance sélective sur des facettes inclinées par exemple.

L'ELO est également utilisée dans la croissance semi polaire de GaN, on note le travail fait par Ni et al par MOCVD sur la croissance de GaN (11-22) par ELO en utilisant des masques de SiO<sub>2</sub> (ou SiN) sur des couches de GaN (11-22) crues sur saphir et aussi celui de Bougrioua et al du GaN sur de substrats de saphir directement, comme le montre la figure 3.15 ci-dessous.

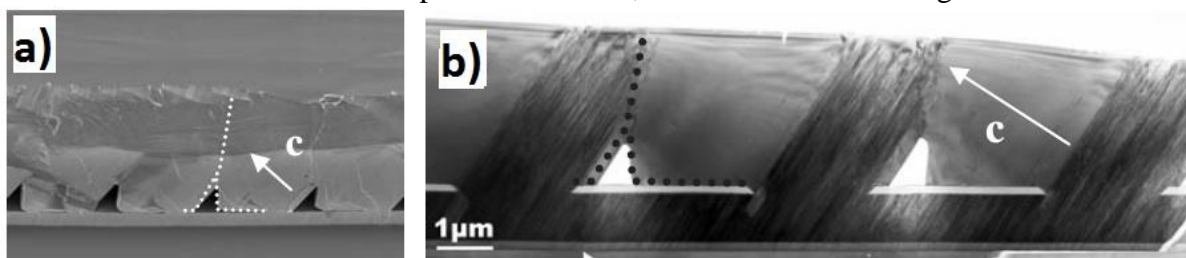


Figure 3.15: une image MEB en coupe (a) et une image TEM (b) de la croissance de GaN (11-22) par ELO sur des substrats de saphir. Les lignes noirs dans l'image TEM proviennent des dislocations ou/et des fautes d'empilements<sup>85</sup>.

De Mierry et al ont utilisé l'idée de chevauchement des pyramides de GaN pour bloquer les BSFs qui viennent de la croissance  $-c$  et les défauts qui proviennent des fenêtres. Cette méthode consiste à changer les paramètres de croissance afin de la favoriser dans une direction spécifique (direction  $+c$  dans ce cas). Par conséquent, le cristal du GaN croît au-dessus de son voisin ce qui permet, pendant la coalescence, de bloquer la zone à haute densité de dislocations<sup>136</sup> (figure 3.16-b). Cette croissance asymétrique est dite : AS-ELO, comme démontrée par De Mierry et al<sup>137</sup> sur du GaN (11-22) et montrée dans la figure 3.16 en détails.

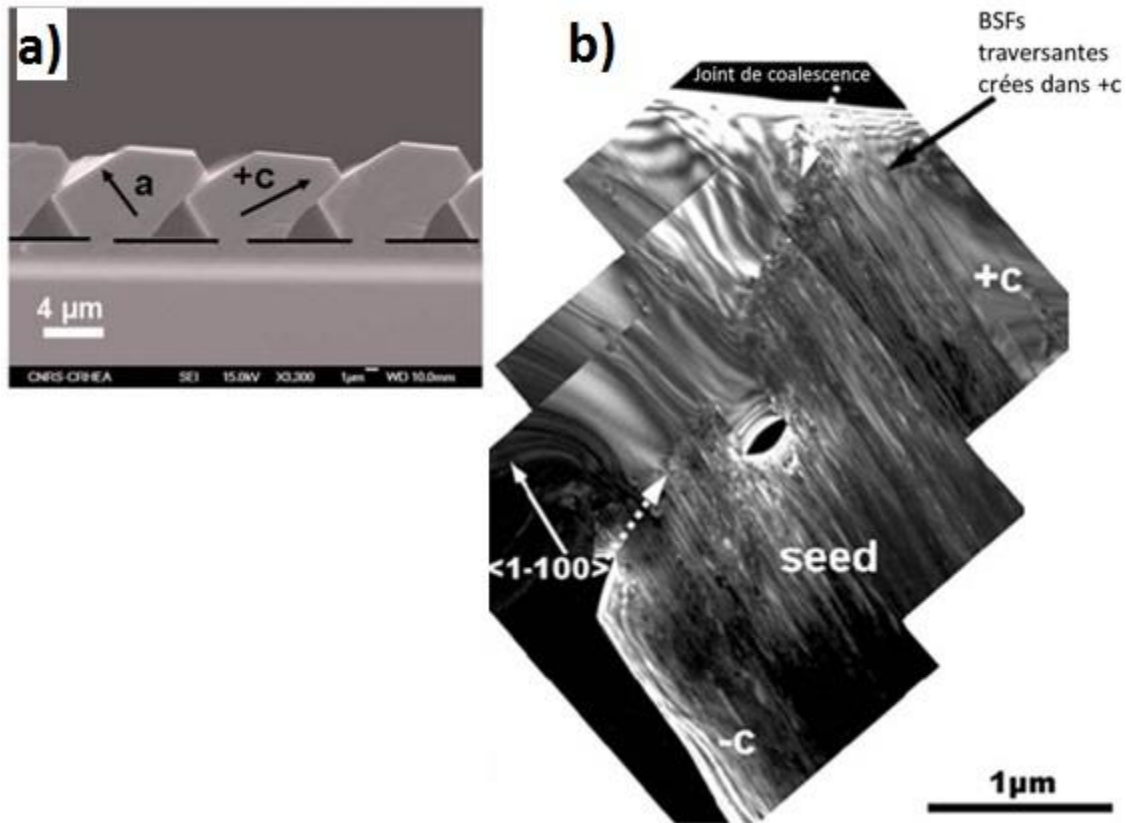


Figure 3.16 : Images MEB d'une croissance AS-ELO de GaN 11-22 sur Saphir r (b) image TEM qui montre les BSFs qui se propagent vers la surface tandis que les dislocations venant des ouvertures sont bloquées. Les flèches blanches montrent les joints de coalescence et la zone  $-c$  fait  $1\mu\text{m}$  environ<sup>136</sup>.

### III-3-2 : Méthodes appliquées à des substrats structurés : réduction de l'empreinte du substrat : croissance localisée selon $c$

Comme on vient de le montrer dans la partie précédente, sur des substrats planaires, la réduction de la surface d'interaction entre le substrat et la couche GaN (réduction de l'empreinte) peut se faire également sur des substrats structurés. La croissance dans ce cas la prend place sur des facettes inclinées et surtout selon la direction polaire  $c$  pour profiter du savoir-faire des croissances polaires bien maîtrisées pour croître des couches semi polaires.

## - Croissance sur des substrats de saphir structurés:

Des couches 2D ont été hétéroépitaxiées sur des substrats de saphir structurés (PSS) où la croissance se fait sur des facettes (0001) inclinées du saphir gravées chimiquement à l'aide du mélange  $H_3PO_4/H_2SO_4$  (25/ 75%). Cette croissance commence par la formation des pyramides inversées et le phénomène de courbure des dislocations présentée succinctement ci-dessus s'applique. Cependant, le plan basal est incliné, les dislocations se courbant dans le plan c se propagent vers la surface. Ci-dessous une brève explication du phénomène dans le cas des substrats structurés.

La figure 3.17 explique le phénomène: c'est le même principe que dans le cas des substrats planaires. Mais cette fois ci, chaque dislocation qui rencontre l'intersection entre la facette latérale et la facette basale de la pyramide GaN en train de se former (représentées par des cristaux en pointillés) va se courber dans le plan c soit vers le haut à  $90^\circ$ , soit vers le bas. Les dislocations qui se courbent vers le bas vont s'arrêter et les autres vont émerger à la surface. La dernière dislocation à se courber est celle qui se rapproche le plus du sommet de la pyramide. Ceci détermine la largeur  $W$  de la région de la surface avec une grande densité de dislocations, qui est simplement la projection de la facette pyramidale sur la surface de la couche. «  $L$  » est la taille de la pyramide complète.

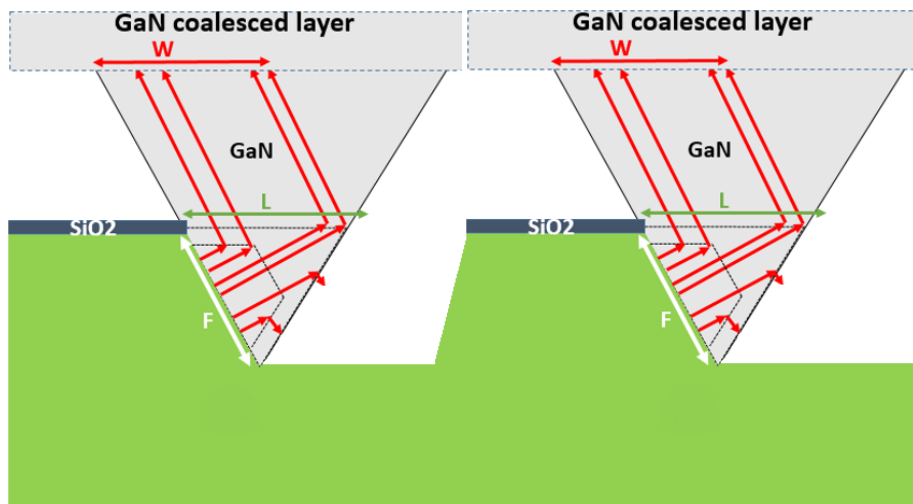


Figure 3.17 : un schéma explicatif du phénomène de la courbure de dislocations dans le cas d'une croissance sur des facettes inclinées d'un substrat de saphir structuré plan r.

Après la coalescence des bandes de GaN, une couche 2D de GaN semi polaire (11-22) est obtenue. Par cette méthode des densités de dislocations de  $10^7/cm^2$  et de fautes d'empilement de  $10^2/cm$  ont été obtenues<sup>8</sup>. La figure 3.18 montre un schéma du substrat de saphir à la fin de sa structuration (a). Les deux facettes sont révélées après gravure chimique dans les ouvertures des masques  $SiO_2$ . La figure (b) montre une image de cathodoluminescence à 300K où les dislocations apparaissent comme des points noirs.

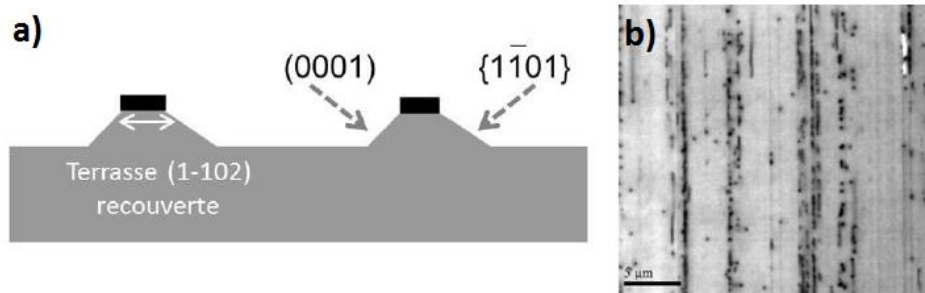


Figure 3.18 : image CL pour une couche GaN semi polaire (11-22) épitaxiée sur des substrats de saphir structurés PSS<sup>8</sup>.

### - Blocage par chevauchement des cristaux

Une autre approche consiste à ne pas faire des formes pyramidales des cristaux de GaN, et donc à ne pas utiliser de phénomène de courbure des dislocations, mais à laisser les dislocations se propager le long de la direction  $c$ . Ces dislocations seront bloquées à la surface de la cavité créée entre deux cristaux voisins (Cf. le cercle blanc dans la figure 3-19). De même pour les BSFs qui seront bloqués par la cavité dans la direction  $-c$  (ligne rouges dans la figure 3.19). La figure 3.19 explique schématiquement, avec une image MEB, le trajet des dislocations et des BSFs dans une couche GaN (11-22) sur un substrat de Si (113) structuré<sup>88</sup>.

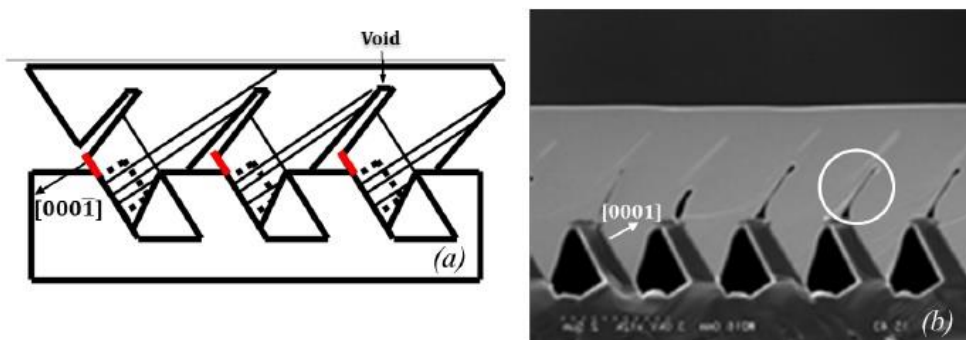


Figure 3.19 : mécanisme de blocage des défauts par le chevauchement des cristaux<sup>88</sup>.

### - Structuration de saphir à grande période

Pour aller plus loin, une technique a été développée dans la cadre de la thèse de Florian Tendille au CRHEA<sup>8</sup> et qui est basée sur la structuration du saphir par une nappe de scie à fils diamantés après un dépôt de masque  $\text{SiO}_2$ . L'espace des fils est de 1.2 mm avec une largeur du fil de 300 μm et la profondeur de gravure obtenue est de quelques dizaines de microns (figure 3.20). L'espace relativement large permet d'avoir moins de bandes de GaN et donc moins de défauts de coalescence. La croissance se fait en deux étapes : la première est la nucléation des pyramides GaN par MOVPE sur les facettes  $c$  du saphir (obtenues par gravure chimique) et la deuxième, la croissance par HVPE, dont on veut utiliser la forte vitesse de croissance pour une hétéroépitaxie rapide de ces larges bandes de dizaines de microns. La croissance est arrêtée avant la coalescence des bandes.

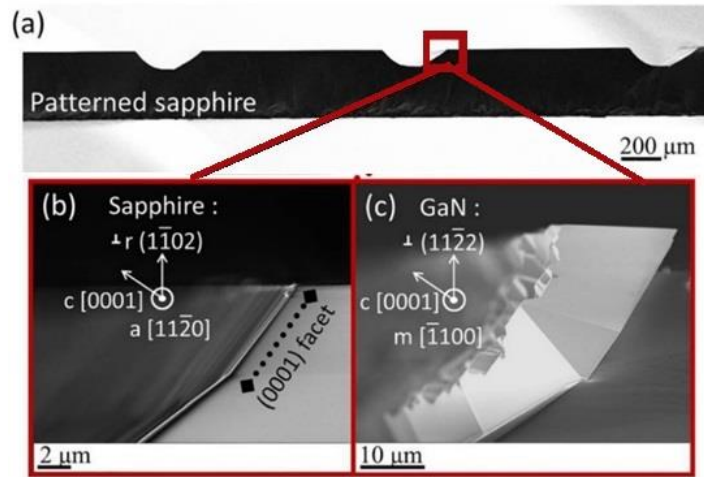


Figure 3.20 : Images MEB du substrat de saphir structuré par rainurage à la scie à fils a) et zoom sur la facette c du saphir obtenue par gravure chimique b), et de la nucléation de GaN MOVPE sur les facettes inclinées (c)<sup>138</sup>.

On obtient ainsi des densités de dislocations très faibles, typiquement de l'ordre de  $10^6$  /cm<sup>2</sup> ou en dessous sur une largeur de plusieurs centaines de μm. (figure 3.21).

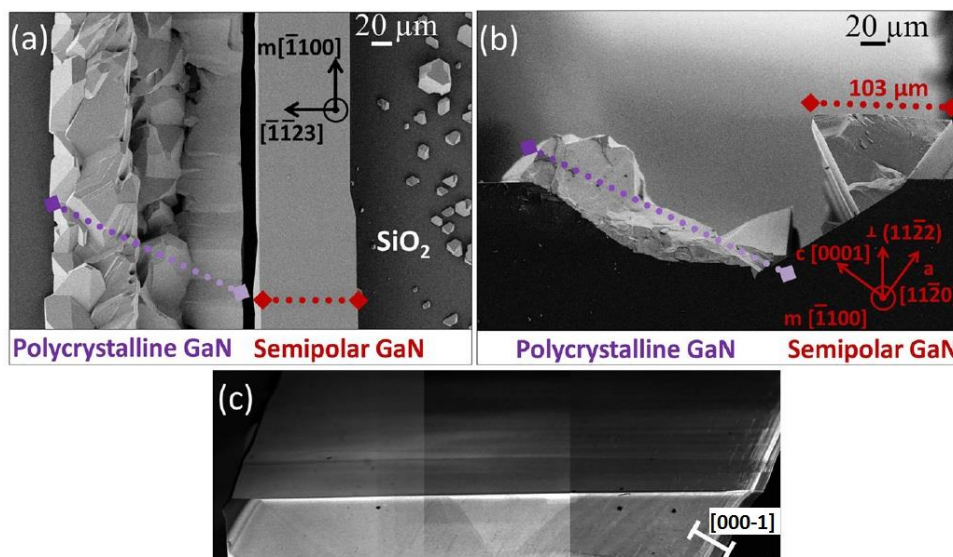


Figure 3.21 : image MEB en vue du dessus (a) et en section (b) de la croissance de GaN sur des substrats de saphir structurés au large espacement. Une nucléation parasite importante apparaît, venant de la nucléation de GaN sur le reste de l'ouverture. (c) image MEB avec un tilt pour une bande GaN<sup>138</sup>.

La caractérisation de ces échantillons par CL (Figure 3.22), montre la diminution de la densité de dislocations en s'éloignant des bandes de saphir où la nucléation a eu lieu, pour atteindre  $10^5$  cm<sup>-2</sup> <sup>138</sup> à des distances de quelques centaines de μm de la facette sur laquelle elles ont été générées.



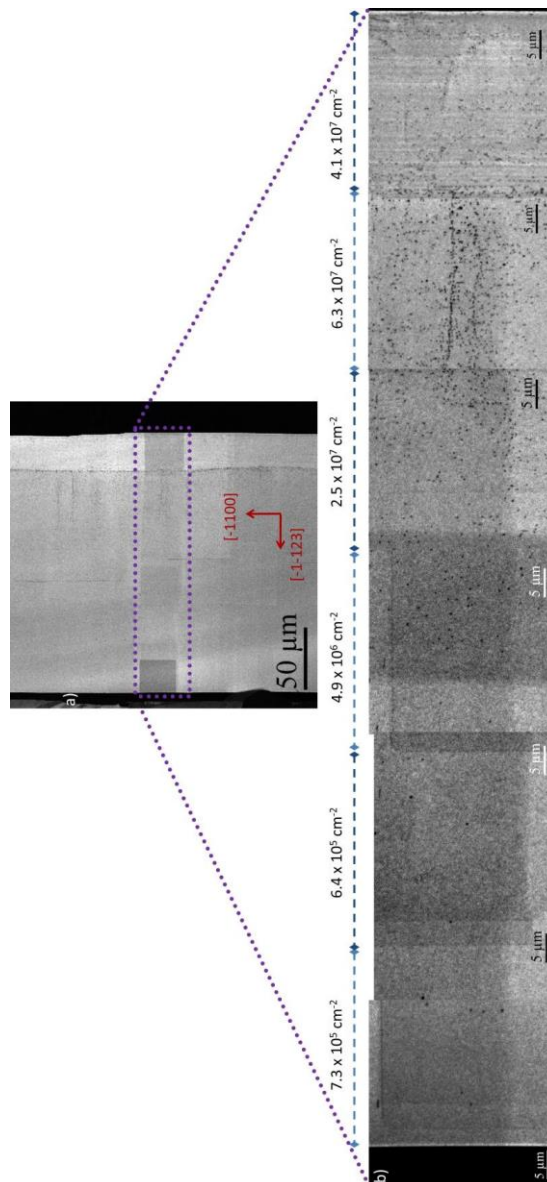


Figure 3.22 : images CL panchromatique à 300 °K prise en vue plane d'une bande GaN après 2h de croissance HVPE (a). (b) plusieurs images à plus haute résolution de la partie en rouge dans l'image (a).

### - Blocage par une couche SiN

Comme nous l'avons dit au chapitre précédent, le GaN semi polaire (10-11) a été épitaxié de nombreuses fois sur des substrats de Si structurés, notamment au CNRS / CRHEA<sup>7</sup>. La croissance prend place sur des facettes Si (111) inclinées, de quelques microns de hauteur. Afin de réduire la densité de dislocations dans les couches GaN sur Si, une stratégie a été développée par Khoury et al<sup>139</sup> qui consiste à utiliser une couche SiN après avoir créé les pyramides GaN. Cette couche SiN agit comme une couche de blocage des dislocations

traversantes<sup>139</sup>. Le blocage par SiN permet de diminuer la densité des dislocations jusqu'à  $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  dans la couche GaN semi polaire. La figure 3.23 montre une image TEM qui met en évidence l'arrêt des dislocations au moment de leur interaction avec la couche SiN.

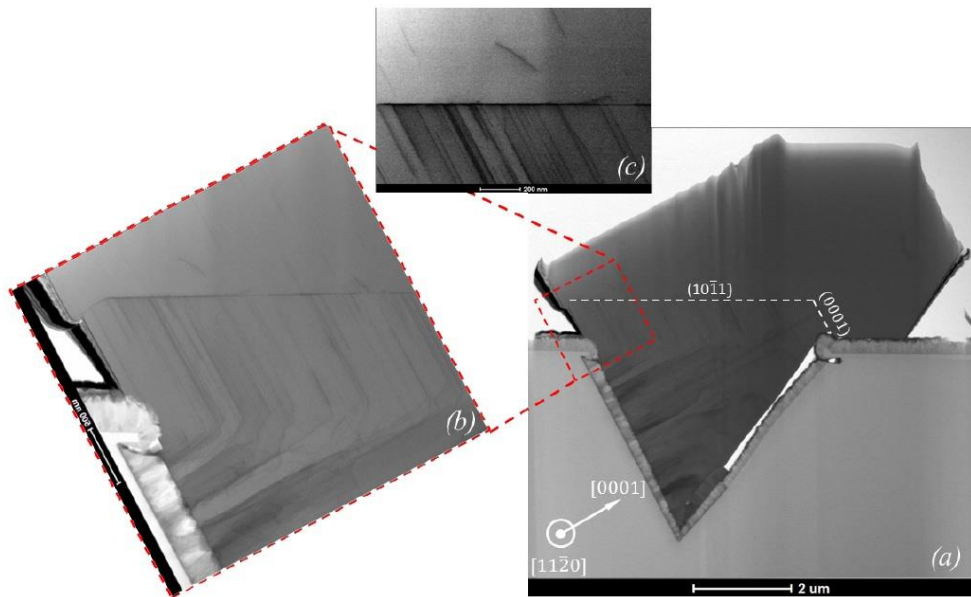


Figure : 3.23 : image TEM montrant le blocage des dislocations par la couche SiN formée lors de la croissance<sup>139</sup> 7.

L'image CL ci-dessous (figure 3.24) montre les dislocations à la surface et les zones de regroupement des dislocations, et la figure 3.25 montre les valeurs de largeur à mi-hauteur des pics de diffraction des rayons X d'une couche ayant subi un traitement de surface SiN pendant la croissance (d'une valeur moyenne de 477 arcsec), et celles d'une couche sans traitement de surface (dont la valeur moyenne est deux fois moins bonne 817 arcsec)<sup>139</sup>.

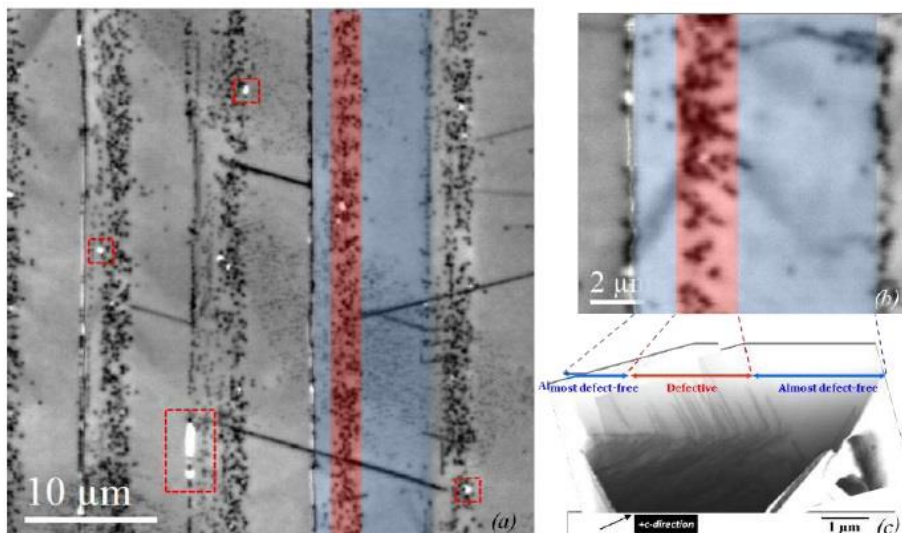


Figure 3.24 : image CL pour une couche GaN (10-11) sur Si bulk, avec une densité de dislocations moyenne de  $2-3 \times 10^8 / \text{cm}^2$ <sup>7,139</sup>.

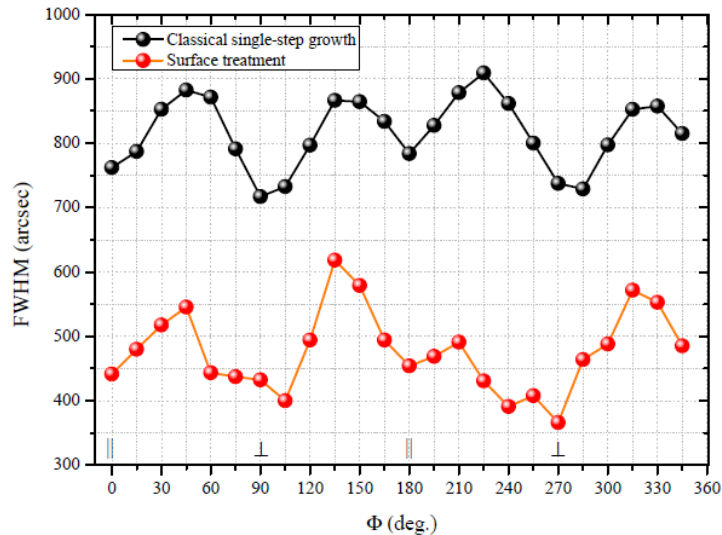


Figure 3.25 : mesure DRX en Phi scan des FWHM de deux couches GaN : avec (rouge) et sans (noir) traitement de surface<sup>139</sup>.

### III-4 : Caractérisation des morphologies de surface et des défauts

Après avoir décrit les différentes méthodes qui permettent de réduire la densité de dislocation dans les couches GaN, nous introduisons ici les différentes techniques utilisées dans cette thèse pour la caractérisation de ces défauts et l'étude de la morphologie de la surface.

#### III-4-1 : Microscope électronique à balayage (MEB)

Un microscope électronique à balayage (MEB) est un type de microscope qui produit des images d'un échantillon en balayant la surface avec un faisceau d'électrons focalisé. Les électrons interagissent avec les atomes à différentes profondeurs de l'échantillon, produisant divers signaux contenant des informations sur la topographie de la surface et la composition de l'échantillon. Différents types de signaux sont produits, notamment les électrons secondaires (SE), les électrons réfléchis ou rétrodiffusés (BSE), les rayons X caractéristiques et la lumière (cathodoluminescence) (CL) et d'autres. Les détecteurs d'électrons secondaires sont des équipements standards dans tous les SEM, mais il est rare qu'un seul équipement dispose de détecteurs pour tous les autres signaux possibles.

La figure 3.26 montre un schéma explicatif du MEB : il est composé d'une source d'électrons, d'un système optique de lentilles électromagnétiques et d'un détecteur d'électrons. Le faisceau électronique est accéléré et focalisé sur l'échantillon à travers le système de lentilles. L'échantillon va émettre des électrons secondaires qui seront détectés. Le nombre d'électron détectés dépend de la surface de l'échantillon et une image de la surface topographique de l'échantillon est formée en balayant et détectant la variation du nombre d'électrons détecté.

En imagerie électronique secondaire (SEI), les électrons secondaires sont émis à proximité de la surface de l'échantillon. On peut donc produire des images à très haute résolution de la surface d'un échantillon.



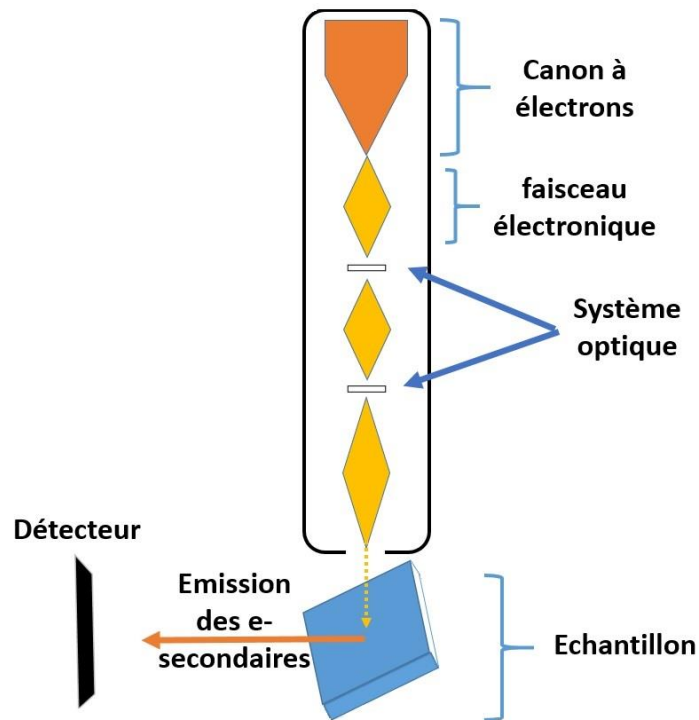


Figure 3.26 : un schéma explicatif d'un microscope électronique à balayage MEB.

### III-4-2 : Diffraction de rayons X (DRX)

Un système de diffraction de rayons X (DRX) est un équipement très utile pour la caractérisation non destructive des structures cristallines : qualité cristalline (estimation de la densité de défauts) et mesure des paramètres de maille de l'échantillon. Le principe de base des mesures DRX est basé sur la loi de Bragg :

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$$

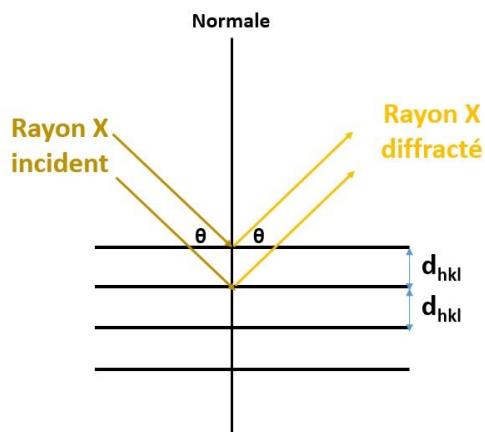


Figure 3.27 : schéma explicatif de la diffraction de Bragg.

$d$  est la distance entre les plans atomiques,  $\theta$  est l'angle d'incidence,  $\lambda$  est la longueur d'onde de rayon X et  $n$  un entier caractérisant l'ordre de la diffraction. Comme conséquence de la structure périodique du cristal, les rayons X incidents à la surface vont subir une diffraction comme illustré dans la figure 3.27, générant une interférence constructive à certains angles d'incidence spécifiques qui doivent obéir à la loi de Bragg.

La figure 3.28 montre les principaux angles et rotations utilisés communément en DRX.

Un balayage très utilisé dans les mesures DRX est un balayage selon  $\omega$  appelé 'rocking curve' dans lequel l'échantillon subit une rotation selon l'axe  $\omega$ . Ce type de balayage est habituellement utilisé pour évaluer la qualité cristalline de la couche, la largeur de pic augmentant avec la présence des défauts de surface et selon la mosaïcité. La largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum FWHM) est calculée alors pour l'estimation de la qualité cristalline. La densité de défauts<sup>140 141</sup> et la rugosité de la surface<sup>142</sup> affectent énormément la largeur à mi-hauteur. Il est important de noter que dans le cas du GaN polaire la valeur FWHM de  $\omega$  est indépendante de la valeur de l'angle  $\phi$ <sup>143</sup> contrairement au cas semi-non polaire<sup>141 142</sup> à cause de l'anisotropie présente dans les couches semi-non polaires<sup>140</sup> due probablement à l'hétéroépitaxie comme supposé par Paskova et al<sup>143</sup>.

Un autre balayage  $2\theta$ -  $\omega$  correspond à la rotation de l'échantillon selon  $\omega$  et le detector est tourné de  $2\theta$ . Ce type de scan est utilisé pour évaluer les paramètres de maille.

Dans ce travail de thèse, des mesures de diffraction rayon X à haute résolution ont été faites à travers un diffractomètre rayon X Panalytical utilisant une radiation  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=0.154056$  nm).

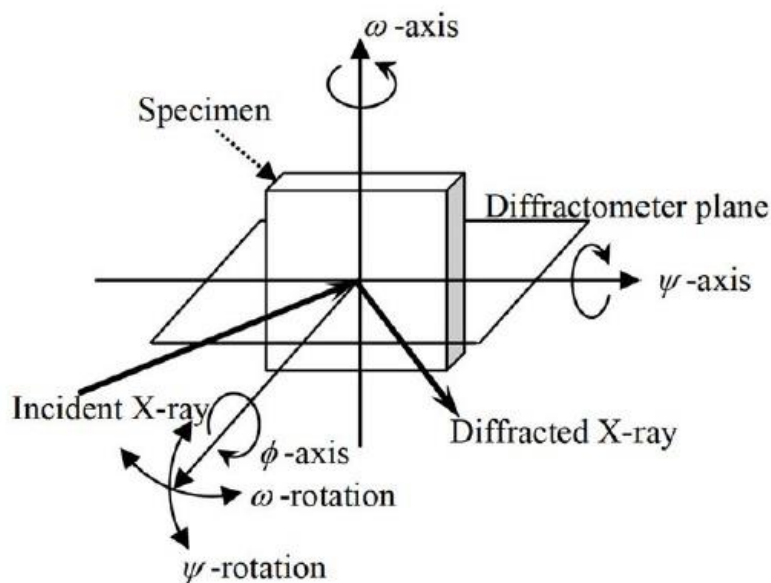


Figure 3.28 : les différents axes de rotation utilisés dans les mesures de diffraction rayon X.

### III-4-3 : Cathodoluminescence (CL)

Pour ce type de caractérisation, un faisceau d'électrons est utilisé, comme dans le cas du MEB, pour interagir avec l'échantillon. Dans ce cas-là, on ne détecte pas les électrons rétrodiffusés mais des photons émis<sup>144</sup>. Le volume excité par le faisceau d'électron dépend de la tension utilisée pour accélérer les électrons. La lumière émise est collectée par un miroir parabolique placé entre l'échantillon et la source d'électrons.

Il existe deux modes d'imagerie en CL: le mode panchromatique et le mode monochromatique.

- Le mode panchromatique : l'image est réalisée en intégrant tout le spectre de CL. En même temps, une image MEB de la zone excitée est obtenue en synchronisation avec le balayage du faisceau d'électrons.
- Le mode monochromatique : l'image est faite en sélectionnant une longueur d'onde particulière dans le spectre. les photons collectés sont guidés vers un monochromateur qui va créer une image à une longueur d'onde particulière, contrairement au mode panchromatique.

En plus de ces deux modes de détection, il est possible de faire une cartographie de l'échantillon sur une zone bien définie en balayant pas à pas, ce qui permet d'enregistrer en chaque point le spectre de luminescence pour réaliser une carte 2D<sup>145</sup>. En plus, la CL présente une haute résolution spatiale qui dépend de la taille du faisceau et de la longueur de diffusion des porteurs et du voltage utilisé pour l'accélération des électrons de l'ordre de 100 nm. La haute tension change en même temps la profondeur dont sont issues les informations.

Comme décrit ci-dessous, deux types de défauts peuvent être détectés dans une mesure CL : les dislocations traversantes et les fautes d'empilements.

### - **Les dislocations**

Les dislocations peuvent être facilement détectées à toute température et donc notamment à la température ambiante (300 °K). Il faut en effet rappeler que les dislocations sont des défauts non radiatifs sur lesquels les porteurs de charges vont se recombinaison. Par conséquent les dislocations apparaissent comme des lignes noires ou comme des points noirs si elles sont vues du dessus.

La CL est connue comme une des meilleures techniques pour la caractérisation quantitative des dislocations dans les couches GaN semi polaires pour des densités suffisamment faibles pour qu'elles soient éloignées d'une distance supérieure au double du libre parcours moyen des porteurs (300 nm)<sup>146</sup>.

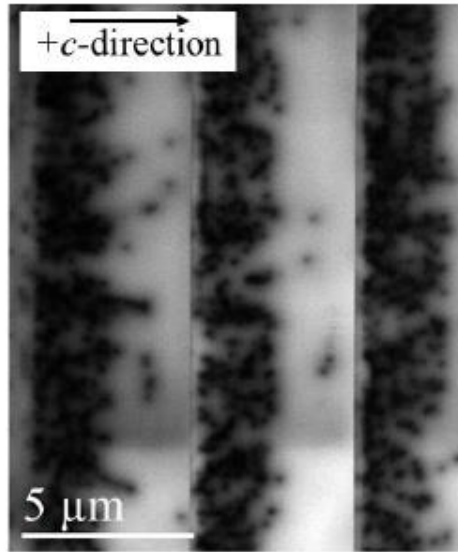


Figure 3.29 : image CL à 300 K d'une couche GaN semi polaire (10-11) sur un substrat de Si structuré, qui montre les dislocations émergentes qui apparaissent comme des points noirs à la surface<sup>7</sup>.

La CL permet de faire une cartographie de la distribution spatiale des dislocations, en particulier dans le cas des croissances sélectives comme l'épitaxie latérale. Dans ce cas-là, les dislocations sont distribuées d'une manière inhomogène à la surface, regroupées dans une zone bien déterminée et absentes dans le reste de la surface. La figure 3.29 montre une image CL pour une couche GaN semi polaire épitaxiée sur un substrat de Si structuré en forme de bandes<sup>7</sup>. L'image CL montre que la surface de l'échantillon présente une région à haute densité de dislocations et une autre avec une très faible densité de dislocations.

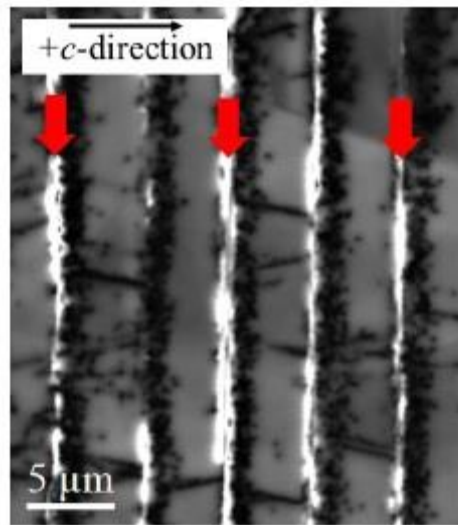
Par contre, et contrairement à la technique de caractérisation de microscopie électronique à transmission TEM, il est impossible par CL d'identifier le type de dislocation (a, c, a+c).

### - Les fautes d'empilement basales (BSFs)

Contrairement aux dislocations, les BSFs ne peuvent être détectées qu'à basse température (80°K dans notre cas). Et vu que ce type de défauts est radiatif, elles apparaissent comme des lignes brillantes sur les images CL. Comme déjà expliqué dans le chapitre 2, les 3 types de BSFs reviennent à des insertions de 1,2 et 3 empilements cubiques dans la structure wurtzite. On peut alors les décrire comme des phases cubiques compressées qui possède une énergie de gap plus faible que celle du wurtzite ce qui fait ressembler les BSFs à des puits quantiques pour les électrons<sup>147</sup> dans le GaN wurtzite et qui donne naissance à une luminescence selon l'énergie de gap<sup>148 149</sup>.

La figure 3.30 montre une image CL d'une couche GaN (10-11) sur Si structuré à 80K où les BSFs apparaissent d'une façon périodique (flèches rouges) correspondant à la morphologie de surface du substrat après structuration. Nous verrons plus loin que les BSFs se forment lors de la croissance -c sur le masque. De même, si les lignes de BSFs sont superposées le calcul de la densité de BSFs devient impossible. L'évaluation de cette densité se fait en mesurant la longueur totale des lignes brillantes correspondant aux BSFs et en la divisant par la surface

totale de l'image (des images de microscope électronique à transmission peuvent être utilisées pour un calcul plus précis de la densité des BSFs). La densité est donc exprimée en  $\text{cm}^{-1}$ .



*Figure 3.30 : image CL à 77 K qui montre les fautes d'empilements comme étant des lignes blanches brillantes.*

Les images de CL dans cette thèse sont obtenues dans un système Gatan MonoCL4 intégré dans un MEB JEOL 7000F, un spectromètre avec un photomultiplicateur et une camera CCD pour la carte spectrale.

### **III-4-4 : Photoluminescence (PL)**

La technique PL n'est pas vraiment une technique de caractérisation des défauts, à l'exception des BSFs qui présentent des pics d'émission caractéristiques, mais elle sera utilisée dans notre travail de thèse pour étudier la luminescence de nos couches, ainsi que leur état de contrainte. Elle est effectivement utilisée pour étudier les propriétés optiques des semi-conducteurs. Quand un laser vient illuminer la surface d'un semi-conducteur, les photons sont absorbés (en supposant que l'énergie des photons est plus grande que l'énergie du gap du semi-conducteur).

Les électrons de la bande de valence sont alors excités vers la bande de conduction et laissent des trous à leurs places. Le système revient rapidement à son état initial relaxé. Cette relaxation va mener à la création des phonons dans le cas des semi-conducteurs à gap indirect et l'émission des photons dans le cas des semi-conducteurs à gap direct. D'autre part, les recombinaisons peuvent se faire entre les électrons de conduction et les trous de valence ou bien entre les électrons de conduction et les trous présents dans des niveaux d'énergie situés dans le gap. Ces derniers sont associés à des défauts dans la structure cristalline ou à des impuretés (oxygène, Si...) et leurs natures sont caractérisées par l'énergie des photons émis.

Le tableau 3.1 montre les différents types d'excitons présents et leurs énergies d'émission correspondantes.

Description	Photoluminescence (T = 10K)
Exciton libre A non-contraint (contraint)	3.478 eV (3.45 eV-3.49 eV)
Exciton libre B	A + 7-8 meV
Exciton libre C	A + 20 meV
A - LO (réplique phonon de A)	A - 89 meV
$A^{n=2}$ (état excité de A)	A + 19-20 meV
$D^0X$ (exciton lié à un donneur neutre)	A - 6 meV
$D^0X - n$ LO (répliques phonon de $D^0X$ )	$D^0X - n$ 91.5 meV
$D^0X^{n=2}$ (réplique à deux électrons de $D^0X$ )	$D^0X - 21-23$ meV
$A^0X$ (exciton lié à un accepteur neutre)	A - 11-12 meV
$A^0X - n$ LO (répliques phonon de $A^0X$ )	$A^0X - n$ 91.5 meV
DAP (paire donneur-accepteur)	3.27 eV
DAP - n LO	DAP - n 91.5 meV
BSFs non contraint, E-I2-I1	3.29 eV – 3.35 eV – 3.42 eV
Emission de bande jaune	2.25 eV (FWHM 0.3-0.4 eV)

Tableau 3.1 : les différentes émissions détectées en PL et les énergies d'émission correspondantes.

Les deux lasers utilisés dans ce travail de thèse sont un laser à double fréquence en ions d'argon Ar émettant à 244 nm et un laser HeCd émettant à 325 nm. Le signal est ensuite détecté par un monochromateur Jobin-Yvon de distance focale 64 cm.

### III-5: Croissance de nitrures semi polaires : état de l'art

En résumé, nous avons mentionné plusieurs limites à l'approche semi polaire, comme mentionné dans II-1-7-2. En homoépitaxie, le substrat GaN massif est coûteux, et il faut ensuite le découper selon les orientations semi polaires voulues<sup>10</sup>. De plus les surfaces disponibles seront de faibles dimensions (quelques cm<sup>2</sup>) ce qui rend difficile leur utilisation dans les dispositifs optoélectroniques semi-polaires.

Concernant la croissance hétéroépitaxiale et pour des orientations semi polaires spécifiques, un polissage physico-chimique est nécessaire pour avoir au final une couche lisse à la surface<sup>8</sup> ce qui ajoute un coût additionnel à la fabrication des DELs. Habituellement, les substrats utilisés sont du saphir ou du silicium disponibles sous différentes tailles et à faible prix. Le problème de coût et de taille semble être résolu avec ces substrats. Cependant, la croissance semi/non polaire sur des « hétéro-substrats » engendre un nombre élevé de défauts (des dislocations et des fautes d'empilements) ce qui, par conséquent, cause une chute drastique de la performance des dispositifs.

Concernant les BSFs, comme déjà dit, ce type de défauts est radiatif, les énergies d'émission selon chaque type de BSF sont bien connues. Les fautes d'empilements sont nuisibles pour les dispositifs optoelectroniques, surtout pour les propriétés de transport, ce qui rend la minimisation de la densité de BSFs indispensable. Ainsi, Zhang et al<sup>150</sup> ont montré qu'une forte densité de BSFs entraîne une diminution importante de la mobilité du gaz d'électrons bidimensionnel (2DEG) dans les hétérostructures AlGaIn/GaN.

L'état de l'art au démarrage de cette thèse, pour la densité de dislocation et BSFs dans les couches semi polaires épitaxiées sur des différents substrats, est présenté en figure 3.31.

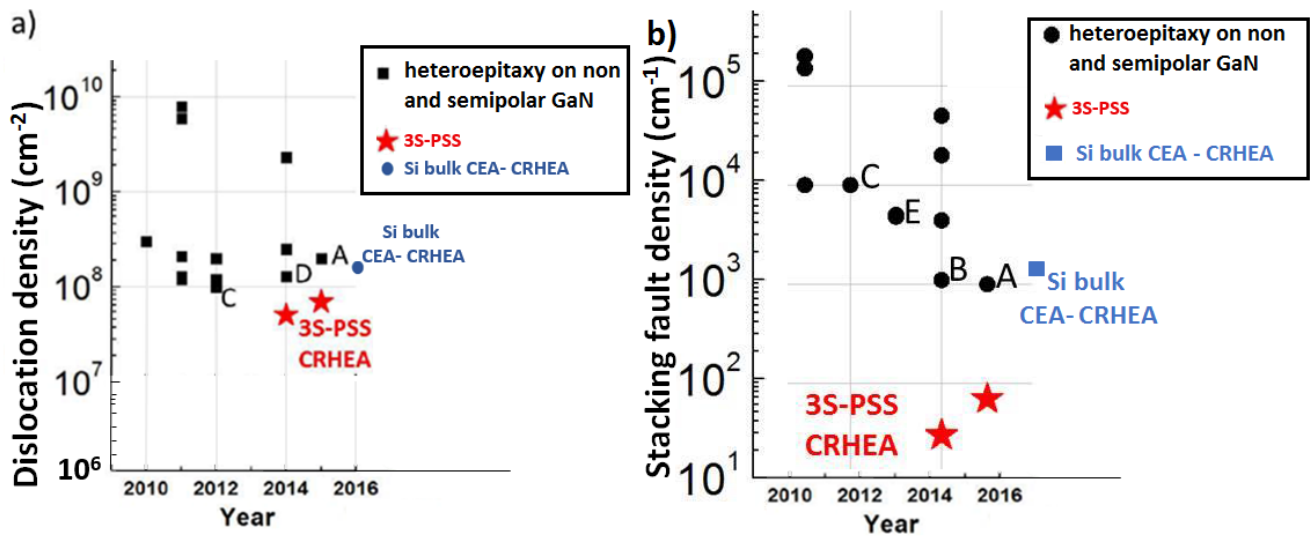


Figure 3.31: l'état de l'art pour les dislocations (a) et les fautes d'empilements (b) pour du GaN non et semi polaire hétéroépitaxié sur des substrats de saphir et du Si.

La figure 3.31 (a et b) représente l'évolution au cours des années des densités de dislocations et de BSF dans les couches de GaN semi polaire et non polaire épitaxiées sur saphir et sur silicium. La densité de dislocations sur des PSS reste plus faible que celle sur Si en tenant compte des méthodes développées dans le but de diminuer la densité de dislocation.

Dans ce contexte, le travail de cette thèse va être focalisé sur la croissance de GaN sur des substrats de silicium avec une structure spécifique pour éviter les problèmes majeurs déjà discutés dans ce chapitre liés à la forte densité de dislocations présentes dans les couches GaN semi polaire sur Si, si possible en éliminant tout meltback etching. .

## Conclusions

Les résultats que nous avons décrits ci-dessus définissaient donc, au démarrage de ce travail de thèse, l'état de l'art pour la croissance de nitrures semi polaires que ce soit sur saphir ou sur silicium. Sur silicium, restait cependant à contrôler l'élimination du meltback etching et à voir si les densités de dislocations, supérieures à celles obtenues sur saphir, pouvaient être encore réduites. Il était aussi important de savoir si la croissance sur des substrats du type silicium pouvait être simplifiée par rapport à celle sur saphir PSS, impliquant, comme nous l'avons vu, trois étapes de croissance (« 3SPPS »). Pour répondre à ces objectifs, nous avons choisi une structure spécifique pour le substrat silicium, le SOI (Silicon On Insulator) pour faire



la croissance sélective du GaN semi polaire sur Si. Les raisons pour lesquelles cette structure sera utilisée, les étapes de structuration, les paramètres de croissance et leur effet sur la croissance ainsi que les résultats de la caractérisation des échantillons seront présentés au chapitre IV.

# **Chapitre IV : Croissance de GaN semi polaire (10-11) sur des substrats SOI (silicon on insulator) structurés**

Après avoir discuté des différentes méthodes utilisées pour la réduction des dislocations dans les couches GaN semi polaires, ce chapitre présentera la première partie du travail réalisé pendant cette thèse. Il portera sur la croissance d'une couche GaN semi polaire (10-11) sur des substrats de structures spécifiques pour la réduction des dislocations où la croissance prendra place sur des facettes inclinées de substrats de SOI structurés. Une première partie sera dédiée à la technique de fabrication et de structuration de ces substrats avant que la croissance ne prenne place. Ensuite, les études reliées à la croissance seront présentées et les différents paramètres de croissance seront étudiés jusqu'à l'obtention de la couche 2D. Enfin cette couche sera à la fin caractérisée en termes de dislocation, fautes d'empilements, contraintes et d'occurrence du meltback etching.

## **IV-1- Equipement de croissance : épitaxie en phase vapeur aux organométalliques :**

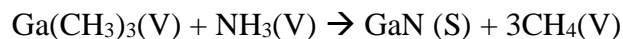
Le système utilisé dans ce travail de thèse pour la croissance de GaN est un système d'épitaxie aux organométalliques (OM) en phase vapeur (metal organic vapor phase epitaxy, MOVPE). Ce système est basé sur des réactions chimiques entre des précurseurs pour déposer des couches épitaxiées de pureté élevée et de haute qualité. Des gaz réactifs, qui représentent les précurseurs de groupe III et V, sont mélangés dans la chambre du réacteur pour réagir sur un substrat dont la température sera très précisément contrôlée.

Pour la croissance des matériaux III-N, les précurseurs de groupe III utilisés sont le trimethylgallium (TMGa), le trimethylaluminium (TMAI) et le trimethylindium (TMIn) tandis que pour l'élément de groupe V, c'est-à-dire l'azote, le précurseur utilisé est l'ammoniaque (NH<sub>3</sub>). Quant aux dopants, du silane SiH<sub>4</sub> et du bis (cyclopentadienyl) magnésium (CP<sub>2</sub>Mg) sont utilisés pour le dopage type-n et type-p respectivement. De plus, des gaz porteurs H<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> sont utilisés pour transporter les précurseurs vers la surface de croissance.



Figure 4.1 : réacteur MOCVD Thomas Swan.

La réaction chimique en jeu pour la croissance de GaN est<sup>151</sup> :



Où 'V' définit la phase vapeur et 'S' la phase solide.

Il existe deux types principaux de géométrie de réacteur MOPVE, le réacteur horizontal et le réacteur vertical. La différence entre les deux concerne la chambre elle-même mais la configuration des lignes de gaz et le contrôle des unités sont les mêmes. Notre réacteur est composé de plusieurs parties dont:

- La chambre : notre réacteur est un réacteur MOVPE Thomas Swan (TS) vertical (figure 4.1) 3x2''. Les différentes parties du réacteur sont présentées dans la figure 4.2.
- les purificateurs des gaz porteurs avant injection dans le système de livraison des gaz.
- les OM qui sont contenus dans des bouteilles d'acier inoxydable à l'état liquide. Chaque bouteille est placée dans un bac d'eau à température contrôlée. La pression est à son tour contrôlée par un contrôleur de pression. Et pendant la croissance, les OM sont transportés des bouteilles par les gaz porteurs H<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>.

Le contrôle des deux paramètres déjà mentionnés est indispensable dans la croissance puisqu'il contrôle le débit des flux des OM et donc ensuite la vitesse de croissance.

La relation entre la pression partielle de l'OM et sa température (contrôlée par la température de bac d'eau) est donnée par :

$$\text{Log}(P_p) = B - A/T$$

Où P<sub>p</sub> est la pression partielle des OM en torr, A et B sont des constantes et T la température en kelvin.

Finalement, le flux des OM est déterminé selon l'équation ci-dessous :

$$F_{OM} \left( \frac{\text{mole}}{\text{min}} \right) = F_{\text{gazcarrier}}(\text{sccm}) / 22400 \left( \frac{\text{scc}}{\text{mole}} \right) \times \left[ \frac{P_p(T)}{(P_{\text{bouteille}} - P_p(T))} \right]$$

Avec :  $F_{OM}$  est le flux des OM,  $F_{\text{gazcarrier}}$  est celui des gaz carrier,  $P_p$  c'est la pression partielle et  $P_{\text{bouteille}}$  c'est la pression dans les bouteilles d'OM.

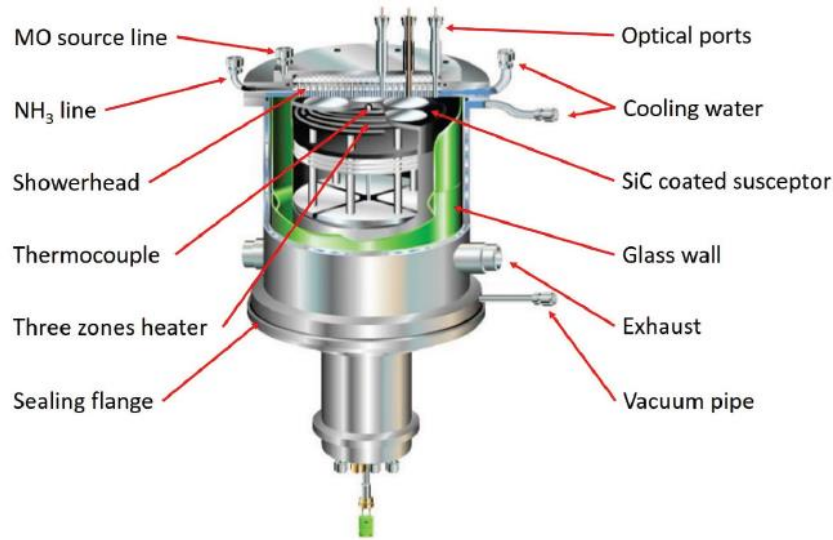


Figure 4.2 : les différentes parties du suscepteur du réacteur TS.

## IV-2 : Le substrat SOI (Silicon on insulator) pour la croissance semi polaire

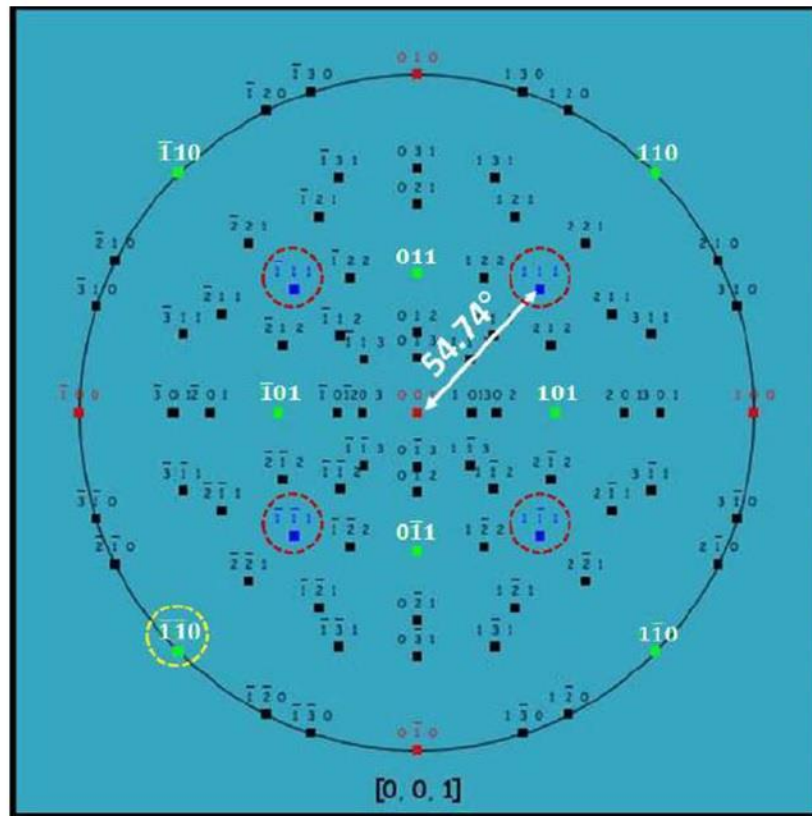
### IV-2-1 : choix de l'orientation du Si

Comme on l'a déjà décrit et expliqué au chapitre II, l'avantage de la croissance semi polaire sur des substrats structurés avec des facettes de croissance inclinées ((0001) pour le saphir et (111) pour le Si) est qu'on peut profiter du savoir-faire des couches GaN polaires, autrement dit, on croit du GaN (0001) sur les facettes (111) des substrats Si (ou facettes c des substrats saphir). L'orientation finale de la couche GaN semi polaire dépend donc de l'inclinaison de la facette du substrat

Dans le but d'avoir une couche de qualité, une relation d'épitaxie entre le GaN et le substrat (plus précisément la facette de croissance) doit être respectée: l'angle entre la facette de croissance et la surface du substrat doit être égale à l'angle entre le plan (0001) et le plan semi polaire ciblé. Dans ce travail de thèse l'orientation de GaN est le (10-11) qui fait un angle de 61,76° avec le plan polaire<sup>87</sup>. Concernant le substrat Si, la figure 4.3-a montre une projection stéréographique du Si(001) qui montre 4 plans {111} placés symétriquement par rapport au plan (001) à 54,74° de ce dernier. Par conséquent, pour obtenir du GaN (10-11), il faudra un

substrat Si (001) incliné de  $7^\circ$  et finalement on obtient deux facettes : Si (-1-11) à  $61,74^\circ$  ( $54,74^\circ+7^\circ$ ) et Si (111) à  $47,74^\circ$  ( $54,74^\circ-7^\circ$ ) ; la facette de croissance est celle orientée (-1-11).

a)



b)

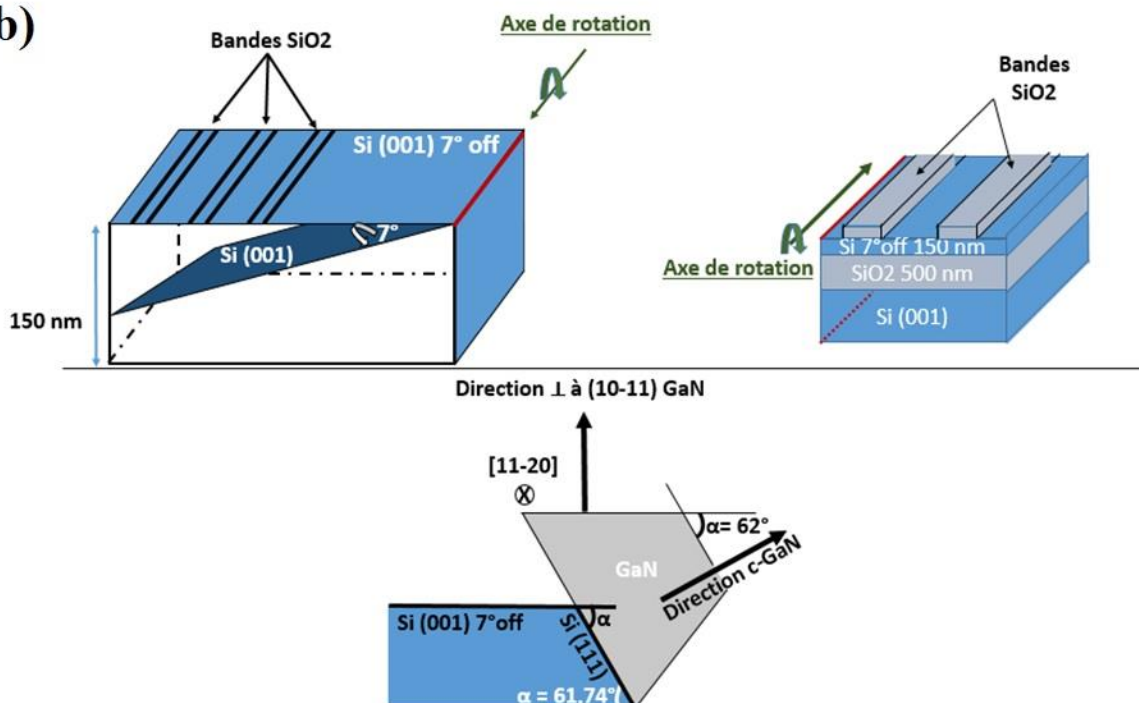


Figure 4.3 : a : une image d'une projection stéréographique du Si (001) qui montre l'inclinaison des plans  $\{111\}$  par rapport au plan (001)<sup>7</sup>. b : schéma explicatif qui montre les différents plans atomiques de la structure SOI et les orientations des bandes SiO<sub>2</sub> et de la surface adaptée pour la croissance du GaN (10-11).

Dans ce travail de thèse les substrats utilisés sont du Si (001) 6°off au lieu de 7° off à cause de l'indisponibilité des substrats à 7°off. Les bandes de SiO<sub>2</sub> seront créées pour qu'elles soient parallèles à l'axe de rotation et dans la direction [-110] du Si (figure 4.3-b).

## IV-2-2 : du substrat Si massif au SOI (silicon on insulator)

Comme mentionné au chapitre III la densité de dislocations émergentes pour du GaN (10-11) sur des substrats de Si structurés, avec des facettes de taille 3µm, est au mieux autour de  $3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$  en moyenne<sup>7</sup>, voir par exemple la figure 4.4 b. Cette valeur moyenne est relativement bonne pour du GaN sur silicium. Mais la région à forte densité de dislocations à la surface, de l'ordre de quelques  $10^9 \text{ cm}^{-2}$ , après courbure des dislocations, fait de 3 à 4 µm de largeur (à peu près la moitié de la bande GaN) pour une croissance « classique », et jusqu'à un minimum de 2 µm après un traitement SiN comme le montre les images de cathodoluminescence dans la figure 4.4 (a et b respectivement). On en déduit que l'émission est non uniforme spatialement et qu'une partie non négligeable de la surface est non-émissive, ce qui réduit d'autant la puissance optique des LEDs. Ceci rend l'utilisation de ces échantillons pour la fabrication des LEDs non favorable. En même temps, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, il est impossible d'éviter le meltback etching sans affecter la qualité de la couche GaN (croissance sous mélange N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> plutôt que sous H<sub>2</sub> pur). D'où l'idée de trouver une méthode pouvant diminuer encore la densité totale de dislocations, tout en ayant une répartition quasi uniforme des dislocations (ce qui revient à rétrécir la zone à forte densité de dislocations) et permettant en même temps d'éliminer le phénomène de meltback etching.

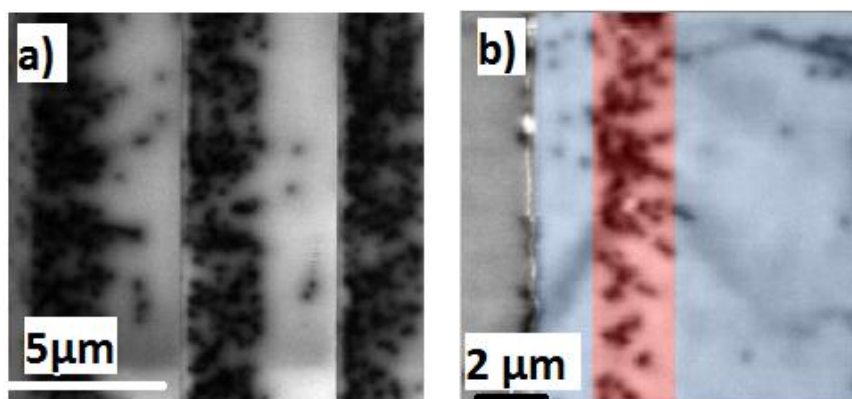


Figure 4.4 : image CL à 300K d'une couche GaN sans (a) et avec (b) traitement de surface<sup>7</sup>.

Dans le but d'expliquer et de comprendre pourquoi nous avons utilisé une nouvelle structure pour la croissance de GaN semi polaire sur Si, nous allons reprendre dans la figure 4.5-a le mécanisme de courbure des dislocations.

Nous définissons W, L et F comme étant la largeur de la zone à haute densité de dislocations, l'ouverture du masque et la taille de la facette respectivement. D'une part, W et F sont reliés, et d'autre part, la taille de la facette dépend de l'ouverture du masque de photolithographie (L) puisque la gravure va s'arrêter lorsque la gravure triangulaire (en forme d'un V) est formée<sup>7</sup> ('F' est plus petit quand 'L' est plus petit).



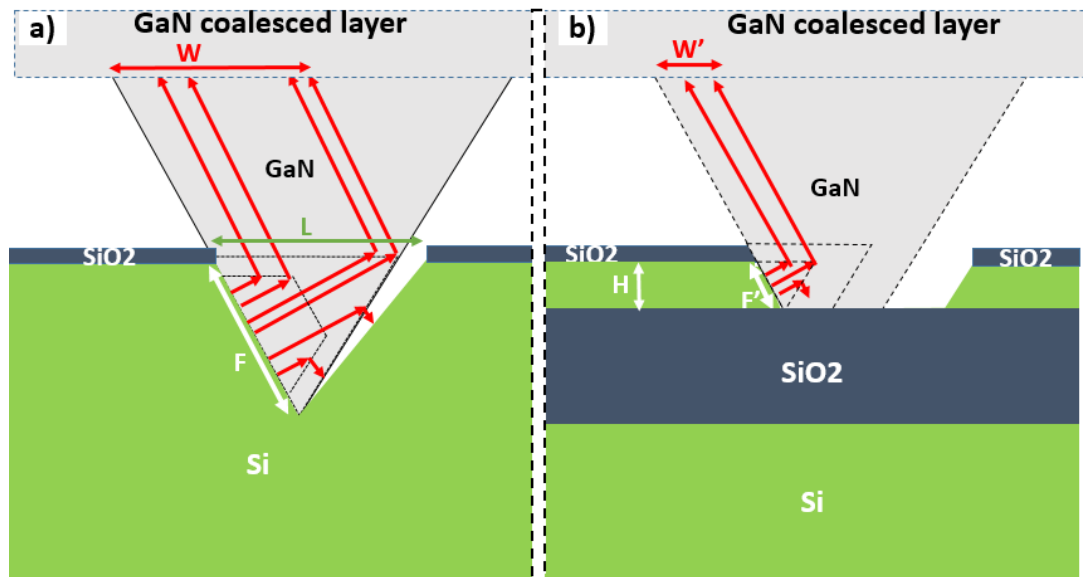


Figure 4.5 : le principe de la courbure des dislocations et l'effet de la structure SOI.

Le système est alors géométriquement relié et dans le but de diminuer  $W$  il faut absolument réduire  $F$  et pour le faire on a 3 solutions :

Diminuer  $F$  en réduisant le temps de la gravure chimique durant laquelle les facettes de croissance sont révélées. Cette solution est compliquée à mettre en œuvre. La gravure ne démarre pas en même moment sur toute la surface de l'échantillon, c.à.d. au moment où l'échantillon est complètement plongé dans le bain chimique, à cause de la présence d'une couche native de  $\text{SiO}_2$  à la surface qui peut retarder/bloquer le démarrage de la gravure de  $\text{Si}$ <sup>152</sup><sup>153</sup>, ce qui conduit finalement à des facettes de taille différente à différents endroits de l'échantillon : le retard à la gravure est aléatoire et inhomogène sur la surface de l'échantillon et il est alors impossible de le gérer.

Un nettoyage flash de l'échantillon, après la gravure  $\text{SiO}_2$ , dans du HF dilué (acide fluorhydrique) ou bien BOE (buffered oxide etch) 7 :1 (HF :  $\text{NH}_4\text{F}$  : 87.5%) peut enlever la couche d'oxyde natif résiduel sur la facette de croissance.

Ce problème est d'autant plus compliqué que les facettes ciblées sont petites, et avec des facettes nanométriques cette solution devient impossible à utiliser.

Une autre solution est de réduire l'ouverture du masque et par conséquent de révéler des facettes  $\{111\}$  plus proches l'une de l'autre, donnant donc une forme V plus petite. Cette solution est faisable mais limitée. D'une part, techniquement, l'utilisation des ouvertures au-dessous de 1-2 microns pose beaucoup de problèmes, ce qui de toute façon n'est pas suffisamment étroit : les facettes de croissance utilisées dans cette thèse sont de l'ordre de 200 nm ce qui nécessite, en appliquant cette méthode, des ouvertures de moins de 200 nm. D'autre part, la diminution de la taille de l'ouverture du masque entraînerait une augmentation de la densité de joints de coalescence si la période de la structuration est également réduite ou une augmentation de la croissance  $-c$  (et donc du nombre de BSFs) si la période de structuration restait constante.



La troisième solution, utilisée dans ce travail de thèse, consiste à interposer une couche qui bloque la gravure KOH à l'épaisseur de Si voulue : le SiO<sub>2</sub>. Cette couche est insérée entre deux couches de Si et la structure finale de nos substrats est : une couche fine de Si superficielle de 150 nm, une couche SiO<sub>2</sub> intermédiaire de 500 nm et finalement une couche de Si massif qui construisent le SOI (figure 4.5-b). Avec cette structure, on garde la même période de masque (5µm) et on élimine alors les problèmes techniques mentionnés plus haut. En même temps, il est possible de surgraver le Si pour assurer l'homogénéité des tailles des facettes le long de la surface.

Cette épaisseur de la couche superficielle de Si amène à des facettes de croissance d'environ 170nm à la fin de la structuration. Comme nous l'avons expliqué, ces petites facettes vont créer moins de dislocations à l'interface et donc une région W correspondant à l'émergence des dislocations moins large (figure 4.5-b). En parallèle, avec une surface d'interaction plus petite entre le Ga et le Si, le phénomène de meltback etching sera fortement réduit et éliminé.

A partir des simples considérations géométriques, on peut déduire la largeur de la zone de dislocation à la surface de l'échantillon semi polaire. Dans notre cas, comme la facette est inclinée à 60 ° de la surface, nous déduisons une largeur de la zone disloquée  $W = H / \sin 60$ , H étant l'épaisseur de la couche de Si supérieure du SOI. H = 150 nm, donc  $W \sim 175$  nm.

### IV-2-3 : Fabrication du SOI spécifique

La fabrication des substrats SOI a été faite au LETI pour nos besoins spécifiques. Elle est basée sur la technique appelée « smart cut ». Cette méthode de fabrication, expliquée dans la figure 4.6 (SOITEC), demande deux échantillons Si massifs au départ nommés A et B (étape 1). Le substrat A, qui sera dans notre travail désorienté de 6°, va subir une oxydation thermique pour créer une couverture de SiO<sub>2</sub> d'épaisseur bien connue (2). Ensuite, une implantation d'ions hydrogène a lieu (3) et le substrat subit un nettoyage (4).

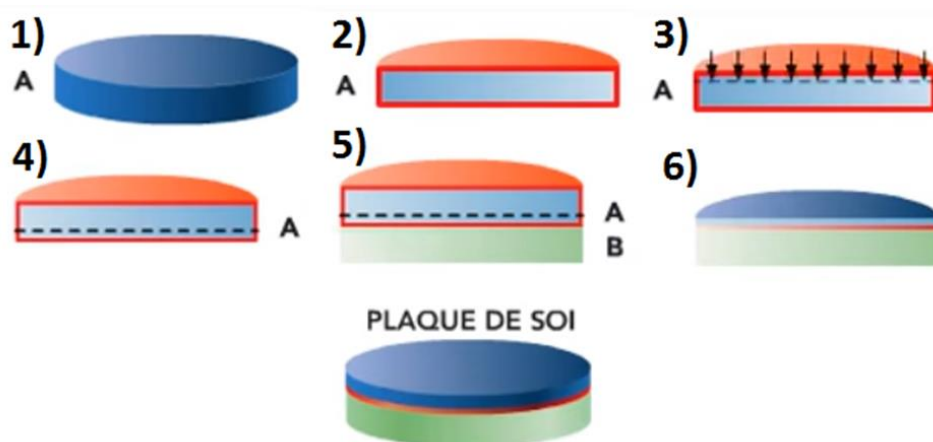


Figure 4.6 : les différentes étapes de la technique 'smart cut' pour la fabrication des substrats SOI.

De l'autre côté, le substrat B est aussi oxydé puis collé par collage moléculaire sur le substrat A oxydé et implanté (5). Le collage  $\text{SiO}_2 / \text{SiO}_2$  est renforcé par recuit puis un recuit à plus haute température est utilisé pour délaminer la couche implantée, la zone d'implantation agissant alors comme un scalpel pendant le processus de smart cut. Ceci permet à des fines tranches de films monocristallins d'être découpées facilement d'un échantillon donneur à un autre récepteur. Un polissage mécano-chimique est réalisé et le même échantillon A peut-être réutilisé pour une deuxième fabrication d'un SOI. Le tableau de la figure 4.7 résume les étapes de structuration.

Nos plaques SOI font 8'' et sont découpées mécaniquement par une tronçonneuse en des petits échantillons de  $36 \times 36 \text{ mm}^2$ . La surface finale de nos échantillons est (001)  $6^\circ \text{off}$ .

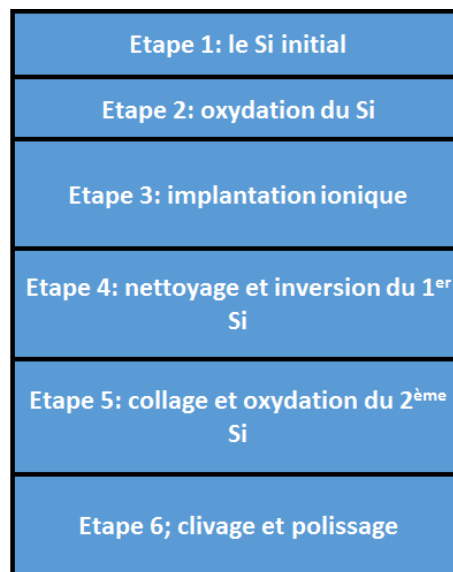


Figure 4.7 : tableau résumant les étapes de structuration des substrats de SOI par 'smart cut'.

### IV-3 : Structuration des substrats SOI

Les étapes de structuration des substrats de SOI sont adaptées de celles utilisées dans le cas des substrats de Si massif décrites dans le chapitre II. Cette partie sera dédiée à décrire en détail ces étapes.

Avant tout, l'échantillon SOI subit des mesures rayons X pour trouver l'orientation de l'axe de rotation des plans (001). Cette étape est indispensable puisque les bandes de  $\text{SiO}_2$  et les ouvertures doivent être parallèles à l'axe de rotation pour que les facettes Si aient les bonnes inclinaisons.

Avant de commencer la structuration, on dépose une couche  $\text{SiO}_2$  (50 nm), qui agit d'une part comme un masque pour éviter la croissance sur toute la surface Si et qui d'autre part va aider à structurer la surface dans les étapes qui suivent. Les différentes étapes sont présentées dans la figure 4.8. La première étape consiste à déposer une résine positive (étape 1 dans la

figure) et utiliser un masque formé de bandes dans la direction  $[-110]$  du Si avec des ouvertures de largeur  $2.5\ \mu\text{m}$  et de période  $5\ \mu\text{m}$  pour la photolithographie (2). Après avoir créé le motif sur la résine en utilisant un développeur, un nettoyage par un plasma  $\text{O}_2$  a lieu pour nettoyer la surface des résidus de résine. Une gravure de  $\text{SiO}_2$  est ensuite réalisée, par une source plasma ICP ('inductively coupled plasma'), (3) en utilisant le  $\text{CHF}_3/\text{O}_2$ . La gravure des bandes  $\text{SiO}_2$  doit être assez précise pour éviter la présence d'une couche  $\text{SiO}_2$  en surface qui bloquerait complètement la gravure KOH du Si. Un deuxième nettoyage plasma  $\text{O}_2$  se fait après la gravure pour s'assurer de l'absence d'une couche de carbone due à l'utilisation de  $\text{CHF}_3$ .

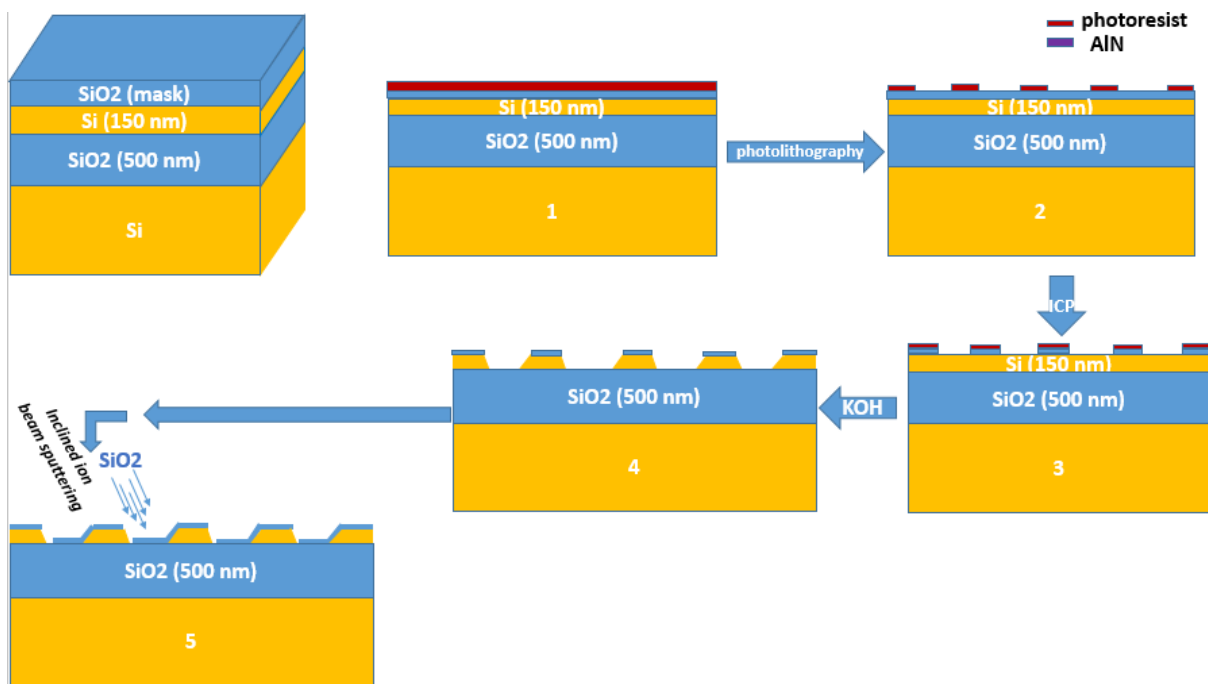


Figure 4.8 : les différentes étapes de structuration des substrats SOI : 1- dépôt de la résine, 2- photolithographie, 3- gravure plasma du  $\text{SiO}_2$ , 4- gravure chimique du Si par KOH, 5- dépôt du masque  $\text{SiO}_2$  incliné par IBS.

La résine est ensuite enlevée par de l'acétone et de l'isopropanol et un flash BOE est fait pour graver la couche d'oxyde natif qui peut se former à la surface du substrat après le nettoyage plasma  $\text{O}_2$ . La figure 4.9 montre un substrat SOI qui n'a pas subi le flash avant la gravure KOH. Les facettes du Si ont été très peu révélées (indiquées en jaunes) et la gravure chimique de la bande Si principale était bloquée par la couche  $\text{SiO}_2$  probablement formée à la surface. Après le nettoyage BOE, le substrat SOI est immergé dans un bain chimique de KOH pour la gravure de Si top et la création des facettes  $\{111\}$  (4). Les gravures dans notre cas sont faites à  $40^\circ\text{C}$  environ en utilisant un agitateur magnétique pour assurer l'homogénéité de la température dans le bécher. Ensuite, un nettoyage HCl est nécessaire pour enlever les résidus de Si. Et finalement, un dépôt incliné de  $\text{SiO}_2$  par 'pulvérisation par faisceau d'ions' (ion beam sputtering IBS) incliné a lieu. Cette technique nous permet de mettre l'échantillon d'une façon inclinée par rapport au faisceau d'ions pour un dépôt sélectif de  $\text{SiO}_2$  dans le but de couvrir l'une des deux facettes révélées et d'éviter la croissance parasite sur la deuxième facette (5).

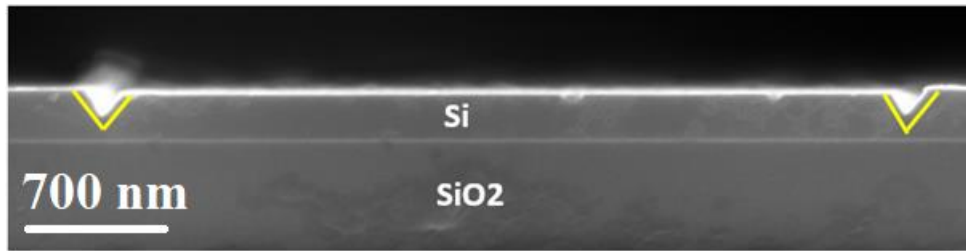


Figure 4.9 : image MEB d'un substrat SOI qui a subi une attaque chimique KOH sans subir la gravure.

La figure 4.10 montre une image MEB des substrats SOI après la structuration : les deux facettes de Si sont bien définies après la gravure KOH et font un angle de  $60,7^\circ$  et  $48,7^\circ$  avec la surface de l'échantillon et la couche SiO<sub>2</sub> couvre toute la surface sauf la facette de croissance.

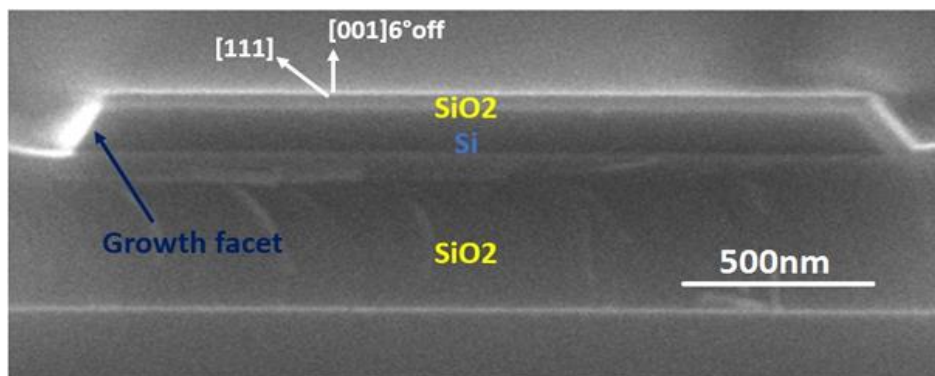


Figure 4.10 : image MEB du substrat SOI après toutes les étapes de structuration.

Par contre, avant de commencer la croissance, un nouveau flash BOE est recommandé après le dépôt incliné du SiO<sub>2</sub> pour bien nettoyer la facette de croissance de l'éventuel SiO<sub>2</sub> résiduel qui pourrait y rester.

Le tableau ci-dessous (figure 4.11) résume les étapes de structuration basées sur le savoir-faire antérieur (thèse Khoury M) et modifiées selon le besoin pour assurer la compatibilité des étapes avec notre structure SOI et les dimensions plus petites.

Step	Recipe	Equipment	Comments
<b>Substrate cleaning</b>			
Removing of the protection layer	BOE	Acid workbench	4-5 minutes for a complete removing. (230 nm/min)
<b>Mask deposition</b>			
SiO <sub>2</sub>	planar SiO <sub>2</sub> deposition, 30 min	IBS	planar deposition, 17 Å/min
Thickness verification		SEM	critical for the following etching steps
<b>Resist deposition</b>			
HMDS	90°C- 90 seconds	HMDS vapor	
Resist deposition	450µl- 3000 rpm- 10s	Delta 80	Result thickness around 1,8µm
Soft bake	1 minutes- 90°C	Delta 80	To solidify the resist
<b>Photolithography</b>			
Exposure	140 µJ- BBB- Mask: GROOV small	Betasquared 2	Align the rotation axis of the Si (001) parallel to the mask
Develop	MF319 for 1 min	Dev workbench	Rinse with developer every 15s
Cleaning	De-ionized water for 2 min		
<b>Mask opening</b>			
Resist cleaning	FLASH- 2 min	NE860	necessary to remove resist residuals to insure mask etching
Mask etching	SiO <sub>2</sub> -A2	NE860	CHF <sub>3</sub> :O <sub>2</sub> 50:1, etching rate : 1,2 nm/sec
cleaning	FLASH- 15 sec	NE860	necessary to remove carbon contamination after ICP etching
<b>Resist removing</b>			
Acetone	pressure gun 10 seconds on vacuum holder	Solvent Workbench	
Acetone	10 minutes - Ultrasound Bath	Solvent Workbench	
Isopropanol and de-ionized water rinse	Rinse	Solvent Workbench	
Verify mask widths and openings	Optical Microscope	Olympus	
<b>Si facets etching</b>			
cleaning	Flash BOE, 3 sec	Acid workbench	necessary to remove the native oxide layer that may block the etch
KOH etching	KOH: 37°C - 10 wt%	KOH Workbench	around 2'30" for our {111} facets
Rinse	5 minutes	KOH Workbench	
<b>Post-KOH Cleaning</b>			
Removal of crystallites from surface	HCl solution - 15 hours	Acid Workbench	Keep sample in HCl overnight at room temperature
<b>Inclined masking deposition</b>			
samples orientation	angle of rotation to the right		very important to cover the right facets.
1 facet masking	at 14° , without rotation and oscillations	IBS	14° for our 6° off substrates.
<b>Final cleaning</b>			
cleaning	Flash BOE, 3 sec	Acid Workbench	Necessary before growth to remove any unwanted SiO <sub>2</sub> on the good facets.

Figure 4.11: tableau résumant toute les étapes de structuration des substrats SOI.

## IV-4 : Croissance sélective du GaN (10-11) sur SOI

Deux voies ont été suivies dans cette thèse quant au moment auquel le dépôt de la couche AlN est effectué et seront détaillés séparément. Dans sa première version, la croissance de GaN a été faite sur des substrats SOI structurés selon la méthode que nous avons décrite ci-dessus. Sur une telle surface, la croissance de GaN, sur des substrats de Si et donc sur du SOI, est précédée généralement par un dépôt d'une fine couche d'AlN pour éviter le contact direct entre le Ga et le Si ce qui aide à éliminer le phénomène de meltback etching.

Avant de discuter les résultats, il faut rappeler les conclusions de certaines études<sup>7</sup> qui ont déjà été faites sur l'effet des paramètres de croissance sur la croissance de GaN semi polaire sur des substrats de Si massif et qui seront la base de notre travail.

### IV-4 -1 Rappel sur les paramètres de croissance de GaN (10-11) sur Si massif<sup>7</sup>

#### - La pression :

La pression est un paramètre critique qui affecte véritablement la croissance, non seulement la vitesse de croissance dans des orientations bien connues mais encore la croissance des cristaux parasites qui se déposent sur le masque SiO<sub>2</sub>. Une étude a été faite en changeant la pression de 100 mbar à 300 et ensuite à 600 mbar. Les images MEB de la figure 4.12 résument les résultats.

A faible pression, la croissance dans la direction +c est très rapide et la croissance de GaN parasite sur le masque SiO<sub>2</sub> est importante. En augmentant la pression, la vitesse de croissance +c diminue ainsi que la nucléation de GaN parasite.

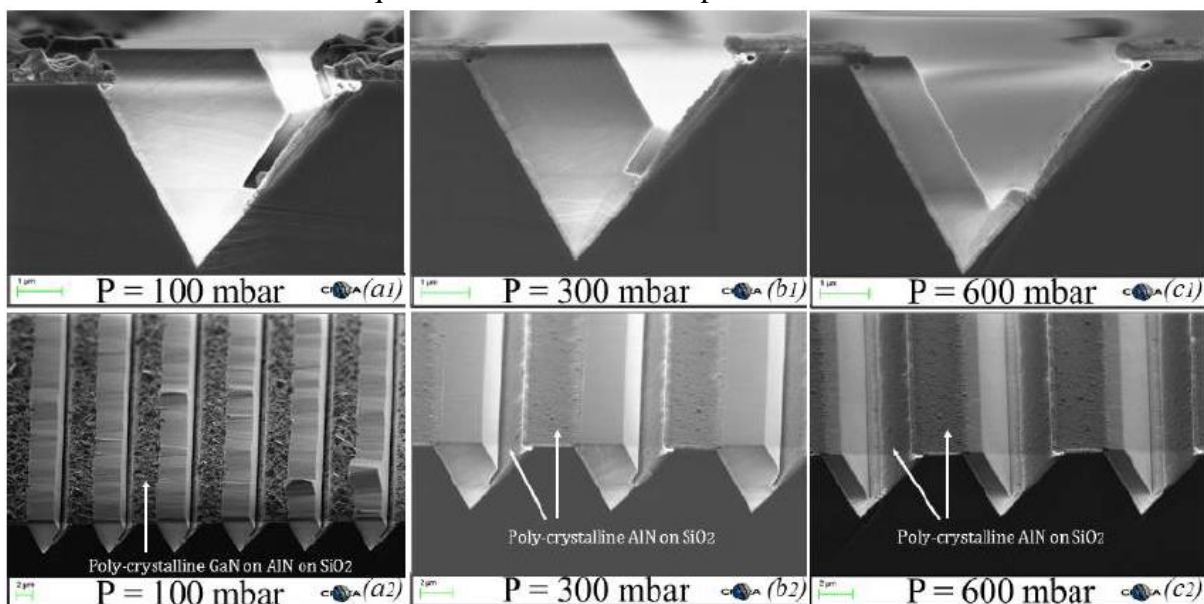


Figure 4.12 : l'effet de la pression sur la vitesse et la direction de la croissance<sup>7</sup>.

#### - La température de croissance GaN :



La température de dépôt du GaN joue un rôle important dans le contrôle de la morphologie de la surface GaN et de la qualité structurale de la couche. Des mesures en DRX, qui montrent les largeurs à mi-hauteur FWHM (balayage en phi), ont été faites sur des couches GaN crues à 1150°, 1180°, 1210° et 1270°C. Les résultats montrent qu'à plus haute température, la qualité de la couche GaN est meilleure qu'à plus basse température (figure 4.13).

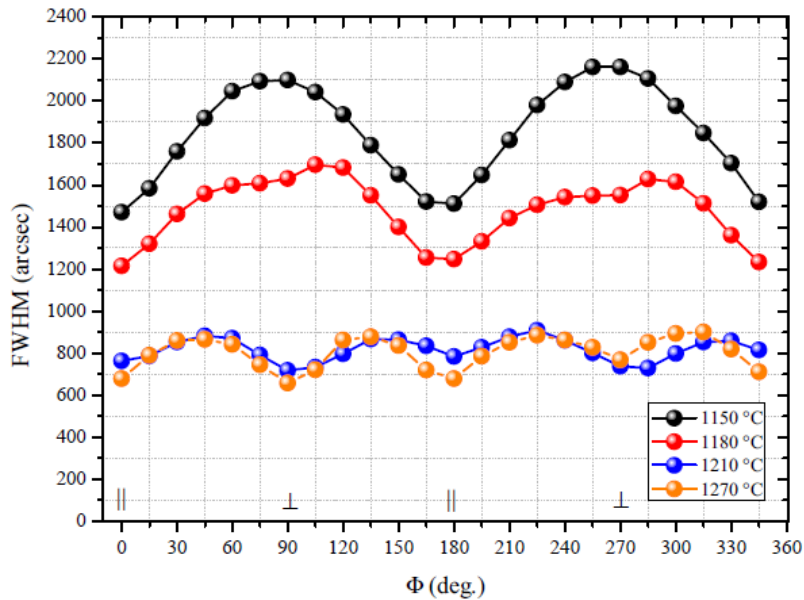


Figure 4.13 : variation de la FWHM des spectres de RX en fonction de l'angle phi pour différents échantillons crus à différentes températures<sup>7</sup>. Une oscillation entre la direction parallèle et perpendiculaire à la direction des bandes a lieu. Des FWHM sont généralement plus importantes pour les scans dans des directions perpendiculaires.

#### - Rapport V/III :

Il est important de savoir que le rapport V/III, qui est le rapport entre le flux de NH<sub>3</sub> et le flux de TMGa, a une grande influence sur la qualité de la couche et la vitesse de croissance suivant des orientations spécifiques. Les images MEB de la figure 4.14-a montrent l'influence du rapport V/III sur la morphologie de croissance et la figure 4.14-b sur les mesures de la FWHM des spectres de RX en fonction de l'angle azimutal montre le changement de la qualité cristalline des couches GaN en fonction du rapport V/III.



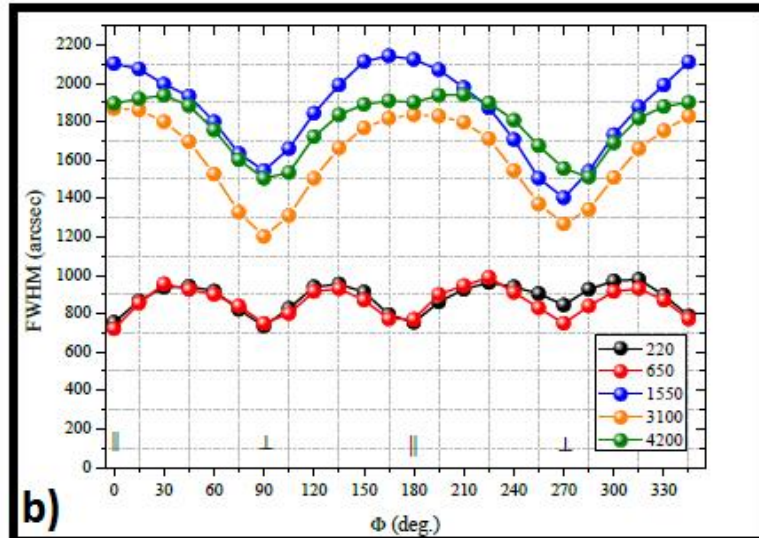
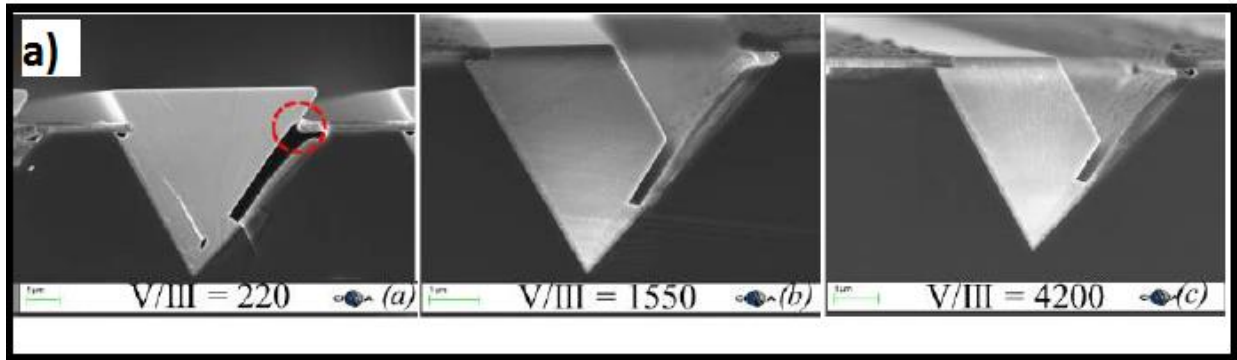


Figure 4.14 : variation de la vitesse et la direction de croissance (a) et la variation des FWHM en fonction de Phi (b) en fonction du rapport V/III<sup>7</sup>.

#### IV-4-2 : Dépôt incliné de SiO<sub>2</sub> avant le dépôt AlN.

Dans cette version, nous avons fait le dépôt incliné de la couche SiO<sub>2</sub> avant le dépôt de la couche AlN en MOVPE. Les premières recettes de croissance que nous avons appliquées pour la croissance sur SOI contenaient des paramètres assez proches de ceux utilisés pour croître du GaN (10-11) sur des substrats de Si massif avec des facettes de 3-4 μm de large et basées sur les résultats décrits ci-dessus tirés des études précédentes. La figure 4.15 montre une image MEB du résultat de croissance obtenu en appliquant ces recettes de croissance à du SOI, pour les conditions suivantes : T=1250°C, pression = 300 Torr, rapport V/III =220. Des croissances parasites de GaN ont eu lieu sur toute la surface de l'échantillon y compris sur le masque SiO<sub>2</sub>. De plus, les pyramides de GaN n'ont pas une forme suffisamment régulière pour avoir une couche lisse après coalescence. Plusieurs paramètres de croissance ont été étudiés afin d'éviter une croissance GaN parasite importante et pour avoir des pyramides GaN de forme satisfaisante afin de coalescer les bandes mais aucun n'a donné de résultats satisfaisants. La sélectivité était trop faible ce qui nécessite un changement important des paramètres de croissance pour les adapter au cas d'une croissance sur des très petites facettes. Cette adaptation des procédés de croissance fait l'objet des paragraphes suivants.

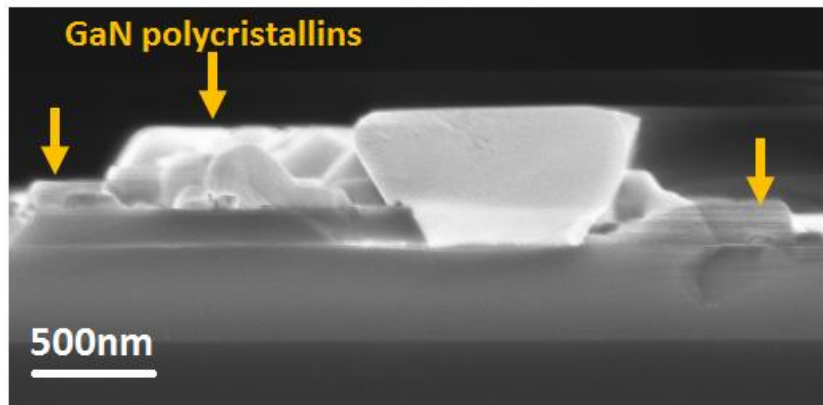


Figure 4.15 : image MEB en section de la croissance des pyramides et des cristaux parasites de GaN (indiqués par des flèches) sur un substrat SOI et avec une couche AlN en top.

#### - Etude de l'épaisseur de la couche AlN.

Dans un premier temps, l'épaisseur de la couche AlN a été étudiée pour savoir comment la croissance parasite est affectée.

Plusieurs épaisseurs ont été déposées sur des substrats SOI avant la croissance GaN, de 50 nm jusqu'au 300 nm. La figure 4.16 montre des images MEB de croissances GaN avec 3 épaisseurs d'AlN différentes. On peut remarquer qu'avec une couche AlN plus épaisse on obtient plus de croissance sur les bandes (croissance parasite) que sur les ouvertures (figure 4.16-b).

Cette croissance parasite est globalement moins importante si on dépose une couche AlN moins épaisse (Figure 4.16-a), mais elle reste toujours gênante. Ce résultat s'explique bien par la qualité d'AlN déposé : plus la couche AlN parasite est épaisse mieux elle est texturée et cristallisée et par conséquent il devient plus facile pour le GaN d'y nucléer au lieu de diffuser vers la facette de Si.

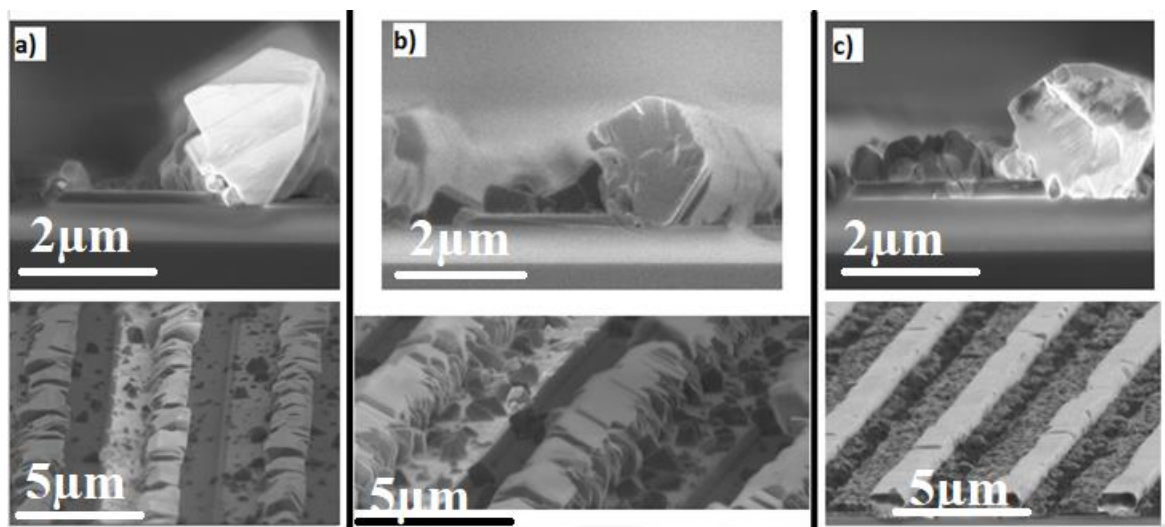


Figure 4.16 : l'effet du changement de l'épaisseur de la couche AlN sur la nucléation de GaN. a) 50 nm, b) 100 nm et c) 200 nm.

## - Etude de la température de dépôt d'AlN

Après avoir étudié l'effet de l'épaisseur sur la croissance et sur la croissance parasite, on fixe l'épaisseur d'AlN à 50 nm et un autre paramètre sera étudié : la température à laquelle la couche AlN est déposée.

Plusieurs dépôts à plusieurs températures ont été faits dans cette étude avec tous les autres paramètres de croissance fixes. La figure 4.17 montre deux images MEB pour deux croissances GaN : la première est faite après un dépôt AlN à 1210°C (a) et la deuxième est faite après un dépôt AlN à 1300°C (b). Avec un dépôt AlN à basse température, la croissance est sélective, avec toutefois la présence de la nucléation de GaN parasite sur la surface du masque. Par contre, avec un dépôt à plus haute température (1300°C) une croissance non sélective a eu lieu et des cristaux polycristallins ont pris place sur les bandes de SiO<sub>2</sub>. La sélectivité sur les facettes Si est complètement perdue. Ceci est dû au fait qu'à haute température, la qualité de la couche AlN sur le masque est meilleure, elle est mieux cristallisée. Ceci permet une nucléation facile de GaN. Une couche AlN parasite de bonne qualité ne permet pas aux atomes de diffuser sur la surface pour croître sélectivement sur les facettes de Si.

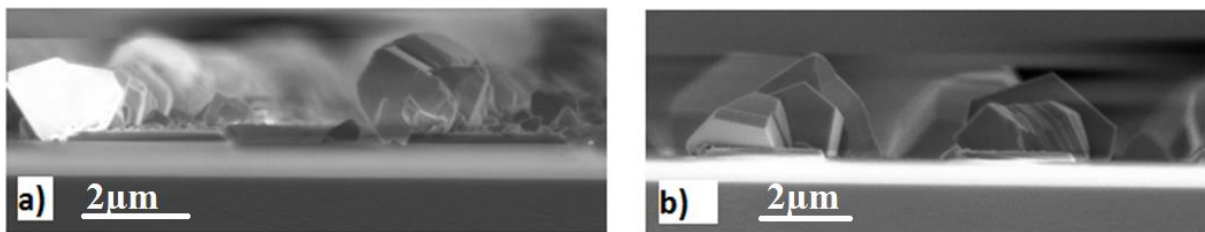


Figure 4.17 : l'effet de la température de dépôt de la couche AlN sur la nucléation de GaN :  
a) 1210°C et b) 1300°C.

## - Influence de la technique de dépôt AlN.

Le fait de déposer une couche fine d'AlN risque de donner une couche discontinue sur la surface (présentant des trous) et notamment sur les facettes de Si ce qui risque de favoriser le meltback etching. Dans le but d'améliorer la sélectivité de la croissance et éviter la discontinuité, la couche AlN est déposée par épitaxie par jet moléculaire (EJM au CRHEA) et par « dépôt des couches atomiques » (atomic layer deposition « ALD » au LETI) pour une comparaison avec celle déposée en MOVPE. Les résultats après une croissance GaN par MOVPE et MBE étaient les mêmes : aucune différence importante n'a été remarquée entre la croissance sur une couche AlN MBE et celle en MOVPE. La même densité de croissance parasite de GaN et les mêmes formes des pyramides ont été obtenues (figure 4.18-a).

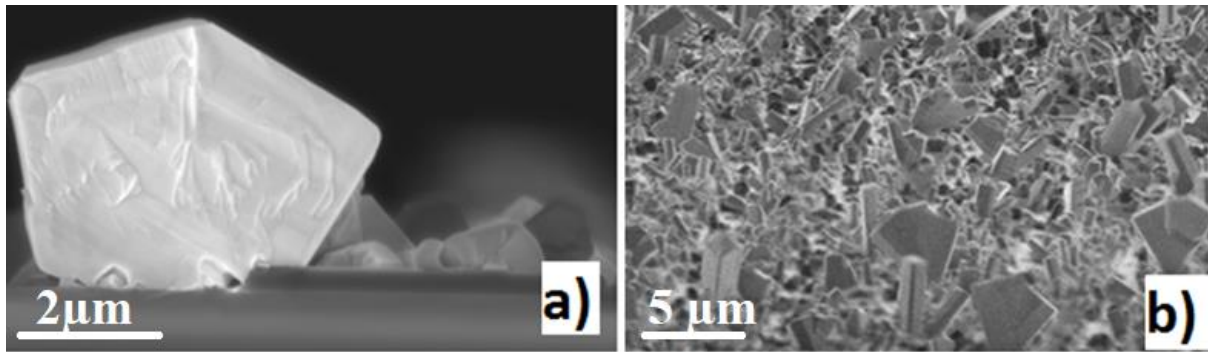


Figure 4.18 : image MEB d'une croissance de GaN sur une couche AlN déposée par EJM (a) et ALD(b) sur des substrats de SOI.

La technique de dépôt ALD assure plus de continuité de la couche déposée. L'utilisation de cette technique devrait améliorer la nucléation le long des facettes de croissance, mais par contre, le résultat de la croissance est loin d'être idéal. On n'obtient plus une croissance sélective, les cristaux GaN sont crus dans toutes les directions et sur toute la surface. Cela est dû à la mauvaise qualité de la couche AlN déposée à très basse température (300°C) en ALD qui rend la diffusivité des atomes à la surface assez faible et favorise ensuite la croissance non sélective du GaN (figure 4.18-b). En conséquence, nos couches AlN ont été déposées par MOVPE.

#### - Influence du flux de TMG

Dans ce qui suit, l'AlN est déposé à 1210°C et avec une épaisseur de 70 nm. Tous les autres paramètres de croissance sont fixés sauf le flux de TMGa qui sera étudié dans cette partie.

Le flux de TMGa utilisé pendant les études de la couche d'AlN était de 42,5 sccm, ce qui est proche des valeurs utilisées dans la croissance de GaN semi polaire sur Si massif avec des grandes facettes. Les images MEB dans la figure 4.19 montrent les résultats de la croissance avec 42,5 sccm et 35 sccm de TMGa. Une amélioration remarquable est vue avec un flux de TMGa plus faible (35 sccm), la sélectivité est meilleure et la croissance parasite est plus faible que dans le cas d'un flux plus élevé (42,5 sccm). De plus la nucléation des pyramides est devenue plus continue sur les bandes, mais les formes des pyramides restent à améliorer.

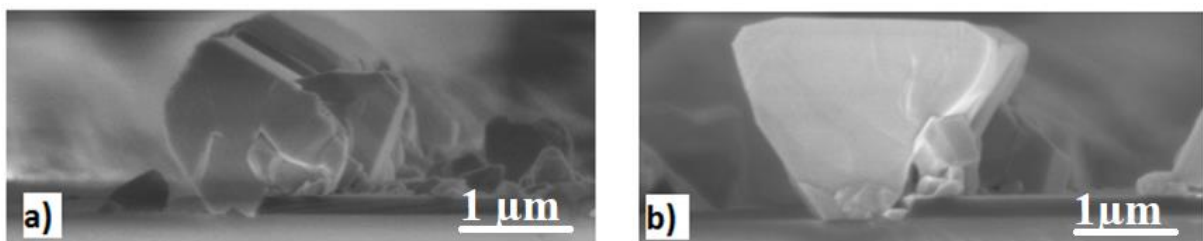


Figure 4.19 : l'effet de la variation du flux TMGa sur la nucléation de GaN sur SOI. a) à 42sccm et b) à 35 sccm.

Pour expliquer ce qui se passe, il faut garder en tête la petite taille de la facette sur SOI : il y a compétition entre le flux de Ga diffusant verticalement qui arrive sur la surface de l'échantillon et le flux de Ga qui diffuse en surface (schéma figure 4.20). Vu la petite surface utilisée pour la croissance sélective par rapport à la surface entière, la quantité de matière « utile à la croissance » sur la facette doit être réduite par rapport à ce qu'elle est pour des facettes de taille plus importante. Si ce n'est pas le cas, l'excès de matière peut limiter la diffusivité des atomes à la surface du SiO<sub>2</sub> ce qui risque donc de provoquer davantage de nucléation sur le masque SiO<sub>2</sub>. En diminuant le flux de TMGa, on va diminuer la quantité de matière qui diffuse à la surface et laisser plus de possibilité pour le Ga de migrer vers la facette Si et d'y trouver des sites libres plus rapidement pour la nucléation primaire et la formation des pyramides comme première étape de la croissance.



Figure 4.20 : schéma explicatif de la compétition des flux de GaN venant de la diffusion latérale sur la surface et le flux direct venant des organométalliques.

Il faut mentionner que si on baisse le flux de TMGa au-dessous de 30 sccm, on s'éloigne des conditions de croissance convenables pour la formation des pyramides et on n'aura plus de croissance sélective, comme le montre l'image MEB de la figure 4.21 et le réglage du flux de TMGa est donc très pointu.

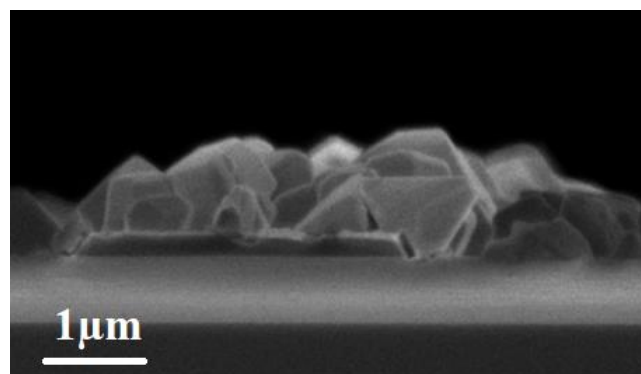


Figure 4.21 : image MEB du résultat d'une croissance de GaN à très faible flux de TMGa. (25sccm)



## - Comparaison avec la croissance sur des grandes facettes :

Dans le cas des grandes facettes, la surface disponible pour une croissance sélective (3-4 $\mu\text{m}$ ) est plus large que dans le cas des petites facettes (170 nm). Par conséquent, c'est le rapport de la surface de croissance sélective à la surface de diffusion qui compte. Ce rapport qui est plus grand dans le cas des grandes facettes améliore la sélectivité, les atomes trouvant plus rapidement et plus facilement un site favorable à la nucléation qu'avec des petites facettes : pour le même flux de TMGa, c'est la présence d'un nombre plus élevé de sites de nucléation qui favorise la croissance sélective du GaN surtout pendant les premiers moments de la croissance où la nucléation des pyramides a lieu.

En conséquence, le rapport de la hauteur des pyramides sur celle des cristaux parasites est plus grand pour des grandes facettes, que celui pour des petites facettes même après 2500'' de croissance comme le montre la figure 4.22. Ce résultat a été obtenu après des études destinées à étudier l'effet de quelques paramètres de croissance sur la réduction de la croissance des cristaux parasites dans le cas des larges facettes (voir IV-4). Autrement dit, la croissance parasite existe toujours dans le cas des larges facettes mais son effet est négligeable contrairement à son effet sur des petites facettes où les cristaux polycristallins sont de même taille que les pyramides de GaN.

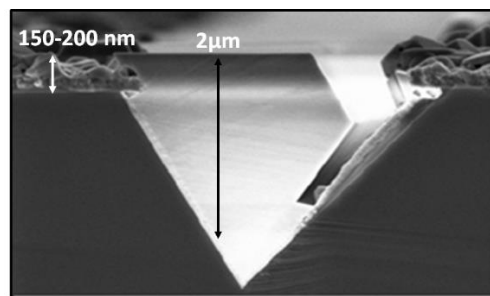
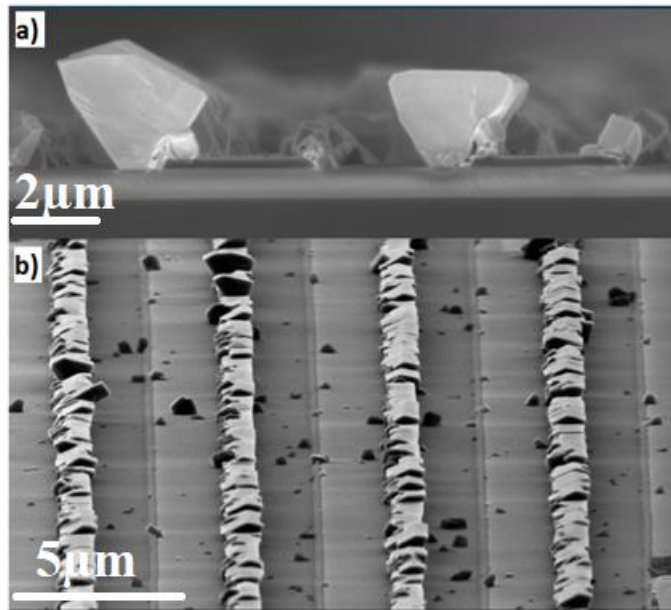


Figure 4.22 : image MEB en section de la croissance de GaN sur une large facette de Si et qui montre la différence de taille entre le pyramide de GaN et les cristaux parasites<sup>7</sup>.

D'après cette discussion, il semble évident que les paramètres de croissance utilisés avec des facettes de Si larges sont loin d'être adaptées pour la croissance sur des petites facettes comme dans notre cas. Les fenêtres de paramètres pour les petites facettes sont très étroites (comme vue pour le flux de TMGa) : on peut perdre les conditions de formation des pyramides et perdre la sélectivité assez rapidement.

Les optimisations que nous avons apportées sur les paramètres température de dépôt de l'AlN, épaisseur de la couche d'AlN ou technique de dépôt de la couche AlN, ainsi que sur le flux de TMG, avaient pour but d'éviter les problèmes rencontrés principalement liés à la nucléation parasite. Finalement, ces problèmes ont été réduits et la croissance optimisée. La figure 4.23 montre le résultat optimisé de la croissance : les cristaux parasites existent mais en faible quantité. Cependant, les pyramides ont toujours une forme insuffisamment bonne et discontinue, ce qui n'est pas convenable pour la suite de la croissance, notamment si l'on veut réaliser des hétérostructures semi polaires.



*Figure 4.23 : images MEB de la croissance optimisée de GaN sur SOI a) en section et b) avec un tilt.*

Le tableau ci-dessous (tableau 4.1) résume les résultats obtenus lors de ces études de croissance de GaN (10-11) sur SOI. La température de croissance de GaN était fixe et de 1210°C pendant tous les essais de cette partie, avec une seule étape de croissance (jusqu'à la phase des bandes de GaN) à une pression de 300 Torr.

Finalement, les résultats de la croissance basée sur ces conditions ne sont pas suffisamment bons pour passer à l'étape de coalescence des bandes et l'obtention d'une couche 2D. Pour cela, il fallait changer certains paramètres comme détaillé dans le paragraphe suivant.



	Value of the growth parameter	Growth results	growth parameters on Si bulk
T° AIN	1210°C	Selective growth with parasitic GaN	1250°C
	1300°C	No selectivity	
AIN thickness	50(nm)	Parasitic growth increase with the increase of the AIN layer thickness	150 nm
	100 (nm)		
	200 (nm)		
Deposition method of AIN	ALD	No selectivity	MOCVD
	MOCVD	Selective growth with parasitic GaN	
	MBE	Selective growth with parasitic GaN	
TMGa flow	40 < x < 50 (sccm)	Selective growth with important parasitic GaN	50 sccm
	30 < x < 40 (sccm)	Selective growth with few parasitic GaN	
	x < 30 (sccm)	No selectivity	
Pressure	One step : 300 Torr	Growth result depending on other parameters	One step : 300 Torr
V/III ratio	1500	Growth result depending on other parameters	220

Tableau 4.1 : un résumé des études sur les paramètres de croissance du GaN semi polaire (10-11) sur SOI et les résultats correspondants. Les paramètres optimisés pour la croissance GaN (10-11) sur Si massif<sup>7</sup> (dernière colonne).

### IV-4-3 : Dépôt incliné de SiO<sub>2</sub> après le dépôt AIN

Comme discuté ci-dessus, le problème principal est la nucléation parasite qui a lieu sur la couche AIN qui couvre toute la surface. Nous allons donc désormais réaliser le dépôt d'AIN avant le dépôt SiO<sub>2</sub> incliné en IBS : par conséquent, ce qui sera exposé au flux de TMGa et NH<sub>3</sub> c'est la couche SiO<sub>2</sub> et les facettes Si de croissance couverte par l'AIN. Le Ga va diffuser sur le SiO<sub>2</sub> plus facilement que sur l'AIN pour nucléer finalement sur les facettes Si (111).

Toutes les autres étapes de structuration restent les mêmes que précédemment sauf que la couche AIN n'est plus à la surface : 50 nm d'AIN a été déposé dans le même bâti MOCVD, suivi d'un dépôt SiO<sub>2</sub> incliné (IBS).

#### - Croissance de GaN (1-101)

La croissance de GaN se fait en deux étapes selon les conditions suivantes :

La première étape se fait à 1190°C et à haute pression de 300 Torr avec un rapport V/III égal à 1500. Ces conditions-là sont les meilleures pour la nucléation et la formation des pyramides GaN pour courber les dislocations traversantes créées sur la facette Si le plus vite possible, pour les regrouper dans une zone la plus petite possible<sup>154</sup>. Pendant la deuxième étape, et dans le but d’avoir la coalescence, la direction de croissance suit l’axe c pour rapprocher les bandes les unes des autres. La température est toujours la même, 1190 °C tandis que la pression et le rapport V/III sont plus faibles : 100 Torr et 650 respectivement.

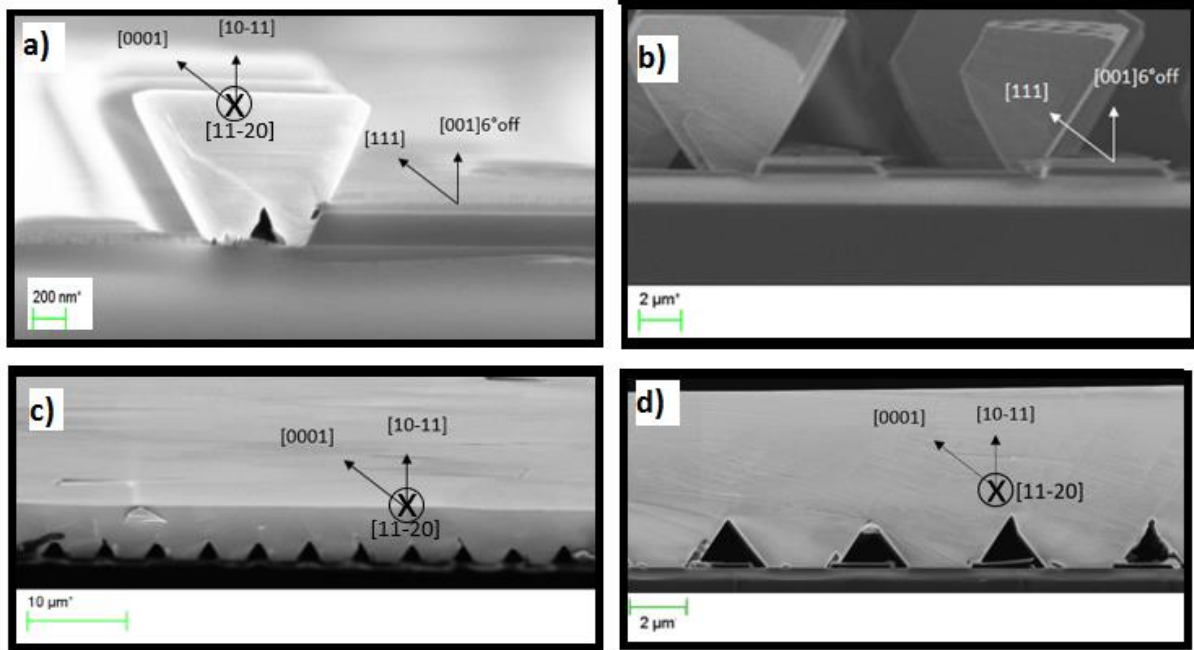


Figure 4.24 : images MEB des différentes étapes de la croissance GaN sur SOI : a) nucléation des pyramides, b) création des bandes continues et c) et d) la coalescence des bandes et l’obtention d’une couche GaN 2D avec un tilt et en section respectivement.

La figure 4.24 montre des images MEB aux différentes phases de croissance. On appelle ‘phase 1’ : la phase de la création des pyramides, ‘phase 2’ : la phase de la formation des bandes et ‘phase 3’ : la phase de la coalescence. La figure 4.24-a montre la forme pyramidale des cristaux GaN en phase 1 après 500’’ de croissance à 300 Torr. A cette étape, les dislocations sont déjà toutes courbées et regroupées dans une petite zone à haute densité de dislocation. La phase 2, sous les mêmes conditions de croissance, montre une évolution de la forme des pyramides ou les facettes c de GaN commence à apparaître après 1500’’ de croissance et des bandes continues sont formées (figure 4.24-b). A ce moment, il est nécessaire de changer les paramètres de croissance pour favoriser la croissance dans la direction c et ensuite accélérer la coalescence des bandes de GaN. La pression est réduite jusqu’à 100 Torr et le flux d’ammoniac à 1500 slm (phase 3). Après 8000’’ de croissance une couche 2D de GaN semi polaire (10-11) de 7μm d’épaisseur est obtenue (figure 4.24-c et d).

Ces conditions-là (détaillées dans le tableau 4.2) avec la structuration dite « AlN first » ou « SiO<sub>2</sub> top », comme le montrent les images MEB ci-dessus, permettent de s’affranchir complètement de la croissance GaN parasite rencontrées avec la structuration dite SiO<sub>2</sub> « first » ou « AlN top ».

	Value of the growth parameter
T° AIN	1250°C
AIN thickness	50 nm
Deposition method of AIN	MOCVD
TMGa flow	45 sccm
Pressure	300 Torr
V/III ratio	1500

Tableau 4.2 : un récapitulatif des conditions des paramètres utilisés pendant la phase de nucléation et de formation des bandes de GaN/SOI avec la structuration AIN first.

## - Analyse des défauts

### Dislocations

Dans le but de caractériser l'échantillon et d'étudier les défauts dans la couche GaN, des mesures de cathodoluminescence (CL) ont été réalisées dans un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL 7000F équipé d'un module Gatan Mono CL4. Des images CL ont été utilisées pour localiser les défauts, principalement les dislocations et les fautes d'empilement basales (BSF) dans les couches aux différentes phases de croissance (nucléation de la pyramide (1), extension latérale des pyramides conduisant à des bandes continues (2) et (3) couche complètement coalescée). Les dislocations traversantes sont des centres de recombinaison non radiatifs et, à par conséquent, apparaissent comme des points sombres sur les images CL panchromatiques. La plupart des mesures ont été effectuées à 77K, ce qui nous a permis de détecter la présence de BSFs, qui agissent comme des centres radiatifs associés à des niveaux dans le gap, relativement proches du bord de la bande, ce qui les rend difficiles à détecter à température ambiante<sup>155</sup>. La figure 4.25 montre les images CL panchromatiques à 77 K des échantillons aux trois phases de croissance (1, 2 et 3). Après la phase 1 (figure 25-a), correspondant à la nucléation des pyramides, une ligne non radiative, probablement associée à

des dislocations provenant de la facette de croissance, peut être détectée (flèches rouges) et apparaît sur une largeur très limitée.

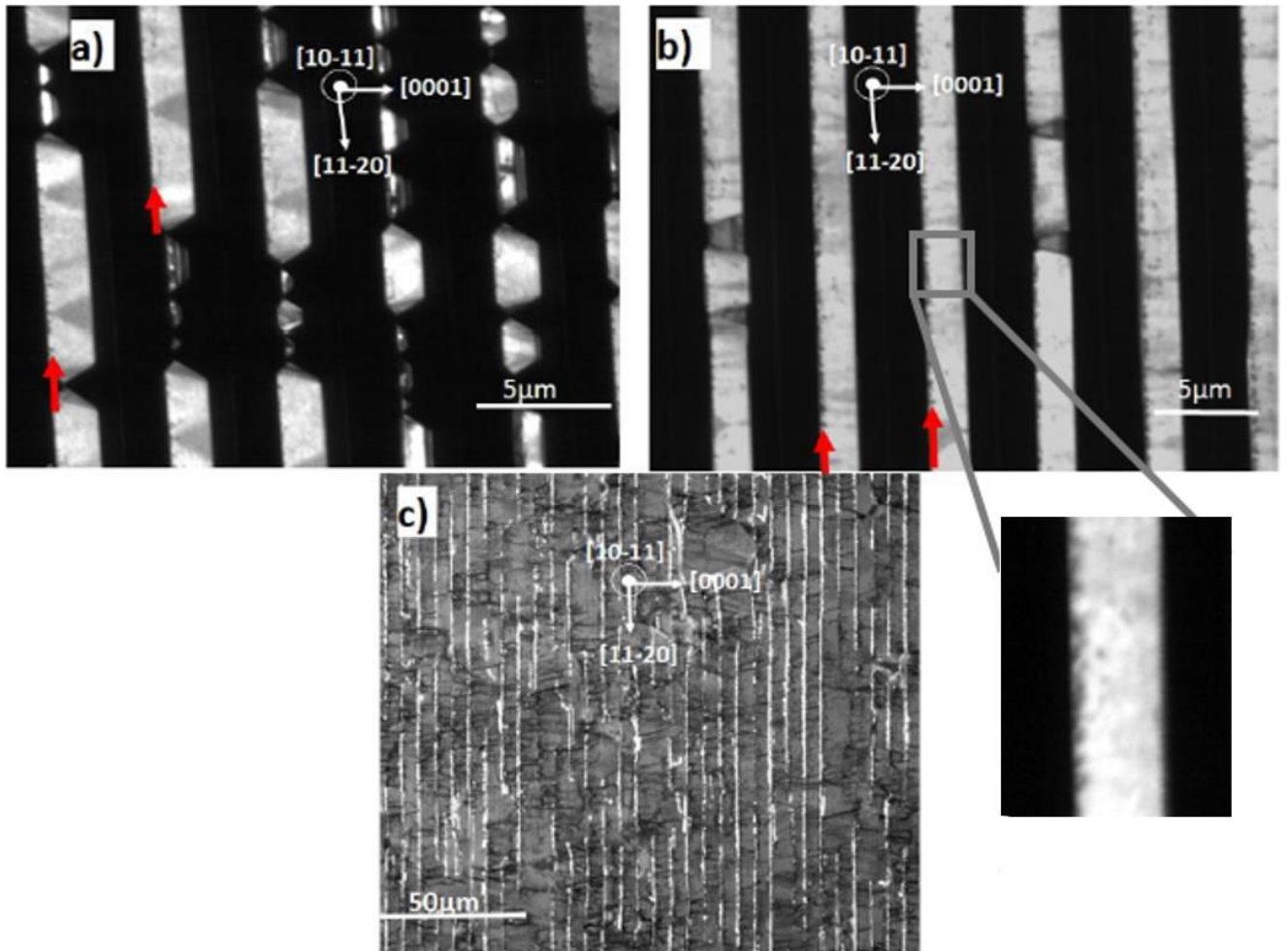


Figure 4.25 : images CL à 77K pour les différentes étapes de la croissance GaN sur SOI : a) nucléation de GaN, b) création des bandes (insert : agrandissement de la bande GaN) et c) coalescence des bandes.

Après la deuxième phase (Fig 4.25-b), des bandes complètes de GaN ont été formées et aucune dislocation supplémentaire n'a été observée. Il est à noter que les BSFs ne sont pas créées tant que les conditions de croissance restent celles de la phase 1. En effet, elles commencent à se créer lors du passage en phase 2 quand la croissance se fait aussi dans le sens  $-c$  avant la coalescence complète. En outre, la coalescence des bandes adjacentes s'accompagne également de l'apparition de fautes d'empilement basales, comme détecté par cathodoluminescence (Fig. 25-c).

Plus intéressant encore, les images CL de la figure 4.26-a, révèlent que la largeur des régions à haute densité de dislocations est limitée à 200-300 nm dans les couches entièrement coalescées (figure 4.26-a). À titre de comparaison, dans le cas de grandes facettes (figure. 4.26-b) <sup>139</sup>, telles qu'elles ont été obtenues pour une croissance semi polaire sur des substrats Si (001) massifs, la largeur typique de la zone de dislocations émergentes est d'environ 4  $\mu\text{m}$  pour de grandes facettes de silicium  $\{111\}$  de 4-5  $\mu\text{m}$ . Ceci met en évidence le premier avantage apporté

par l'utilisation de SOI minces structurés en termes de réduction des dislocations. En dehors de cette région disloquée, la densité de dislocations traversantes sur le reste de la surface est approximativement de  $4 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ . Au total, et en tenant compte des dislocations courbées, la densité de dislocations a été calculée à l'aide d'images CL à la température ambiante (les BSF ne sont pas visibles), et elle s'est avérée être d'environ  $10^8 \text{ cm}^{-2}$ .

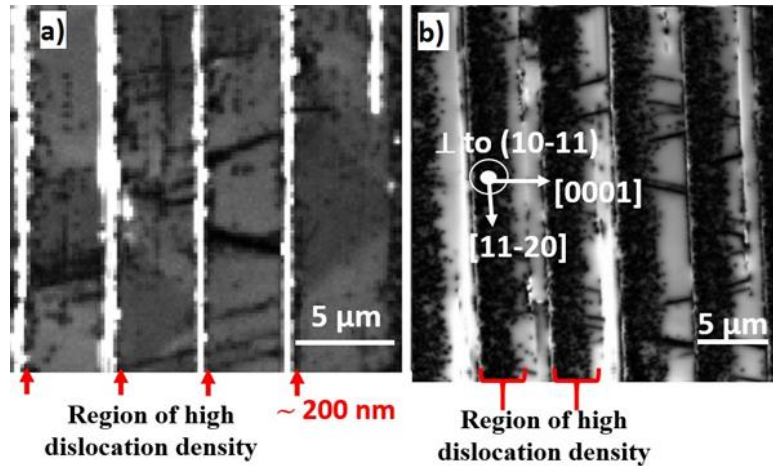


Figure 4.26 : images CL qui compare la largeur de la zone à haute densité de dislocation dans une couche GaN sur SOI (a, à 77K) et celle sur Si bulk (b, à 300K)

On peut également voir d'autres lignes noires inclinées de  $75^\circ$  par rapport à la direction  $[11-20]$ , comme le montre la figure 4.26-a, correspondant à des dislocations, ou groupe de dislocations, apparaissant seulement après la coalescence entre les bandes voisines. Ces dislocations pourraient être générées par la relaxation de la couche de GaN contrainte par le glissement de dislocations dans le plan  $m$  prismatique, comme prévu dans le GaN semi polaire<sup>156</sup>.

### Fautes d'empilement basales.

En ce qui concerne les BSFs, elles se forment lorsque les pyramides de GaN commencent à croître au-dessus du masque de  $\text{SiO}_2$  dans le sens  $-c$ . La vitesse de croissance dans la direction  $+c$  est beaucoup plus rapide que dans la direction  $-c$ , le rapport pouvant aller jusqu'à 7 lors des expériences d'épitaxie par croissance latérale<sup>136</sup>. En effet, on pense que des vitesses de croissance plus faibles entraînent une incorporation plus élevée d'impuretés, conduisant à la formation de fautes d'empilement, d'où une densité plus élevée de BSF dans le sens  $-c$  par rapport au  $+c$ <sup>157</sup>. Les images panchromatiques de la figure 4.25-a, b montrent qu'aucune BSF n'est formée avant de modifier les paramètres de croissance afin de favoriser la coalescence des bandes. Ceci est principalement dû au fait que les paramètres de croissance utilisés lors de la première étape de croissance favorisent pleinement la croissance le long de  $+c$  et que, par conséquent, le GaN ne croît pas dans la direction  $-c$ , même si la taille des pyramides dépasse la facette Si et le masque  $\text{SiO}_2$ . D'autre part, les conditions de croissance de la deuxième étape qui conduisent à la coalescence entraînent une croissance en partie  $-c$ . Sur la figure 4.25-c, où la croissance est complète, les BSF (lignes lumineuses) et des dislocations (lignes noires) apparaissent avec la périodicité des facettes en Si sous-jacentes. La densité de BSF a été estimée à partir des images CL. Notre procédure de comptage consiste à acquérir des images CL de  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  de large, en sommant la longueur des lignes lumineuses et en les divisant par la

surface de l'image ( $100 \mu\text{m}^2$ ). Cela donne une densité de lignes lumineuses de l'ordre de  $3-4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ . En supposant une densité de 10 BSF / 100 nm dans les régions des lignes lumineuses, telle que mesurée précédemment par TEM<sup>158</sup>, nous pouvons estimer une densité de BSF dans les bas  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  (hauts  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ). Au contraire, pour le GaN semi polaire développé sur des substrats de Si massif utilisant une croissance en une étape, les pyramides de GaN sont libres de recouvrir le masque de  $\text{SiO}_2$  dans la direction  $-c$  plus vite, ce qui entraîne la formation d'un plus grand nombre de BSF. Notre étude consiste à croître du GaN en deux étapes de croissance, ce qui permet de mieux contrôler la croissance dans le sens  $-c$ . En effet et comme le montre la figure 4.25-a et b, les BSFs sont absentes dans les pyramides individuelles et dans les bandes avant que les paramètres de croissance ne soient modifiés afin d'obtenir la coalescence. Les spectres PL (illustrés plus loin sur la figure 4.27) illustrent la différence entre l'intensité liée au BSF dans du GaN semi polaire sur des substrats de Si et de SOI, ce qui est cohérent avec la densité réduite des BSF extraits de notre étude CL.

La photoluminescence (PL) a été utilisée non seulement pour sonder la qualité optique des couches semi polaires (10-11), mais aussi pour rechercher des défauts, essentiellement des fautes d'empilements. Les mesures de PL ont été effectuées à 15 K. La figure.4.27 compare les spectres de PL de deux échantillons semi polaires différents avec la même orientation (10-11): sur le SOI structuré (ligne noire) et sur le Si structuré (ligne rouge). Les pics PL proches de 3.405 eV impliquent des défauts d'empilement basaux I1. La figure 4.27 met donc en évidence une forte réduction de leurs contributions relatives dans le cas du substrat SOI, ce qui correspond à une densité réduite. Ceci est cohérent avec les observations de CL discutées ci-dessus.

## - Contraintes

La position de la luminescence proche du bord de la bande est étroitement liée à la déformation. Alors que l'exciton lié au donneur ( $D^0X$ ) du GaN semi polaire sur du Si émet à 3,460 eV, ce qui indique une déformation en tension (dans un GaN complètement relaxé, l'énergie des excitons liés aux donneurs résiduels Si ou O est de 3,471 à 3,472 eV), son énergie est 3.473 eV dans le cas d'un échantillon sur SOI. Plutôt que d'indiquer une contrainte de compression, cette énergie d'émission suggère la présence d'une deuxième contribution d'émission, qui correspond à une émission d'exciton libre. En effet, le spectre de réflectivité à 15 K, également représenté sur la figure 4.27 (ligne bleue), montre une caractéristique d'exciton libre à  $3,475 \pm 0,001 \text{ eV}$ , confirmant une contrainte de traction bien inférieure à celle des couches sur des substrats de Si, mais pas une contrainte de compression (énergie des excitons A est de 3.477-3.478 eV pour le GaN relaxé).



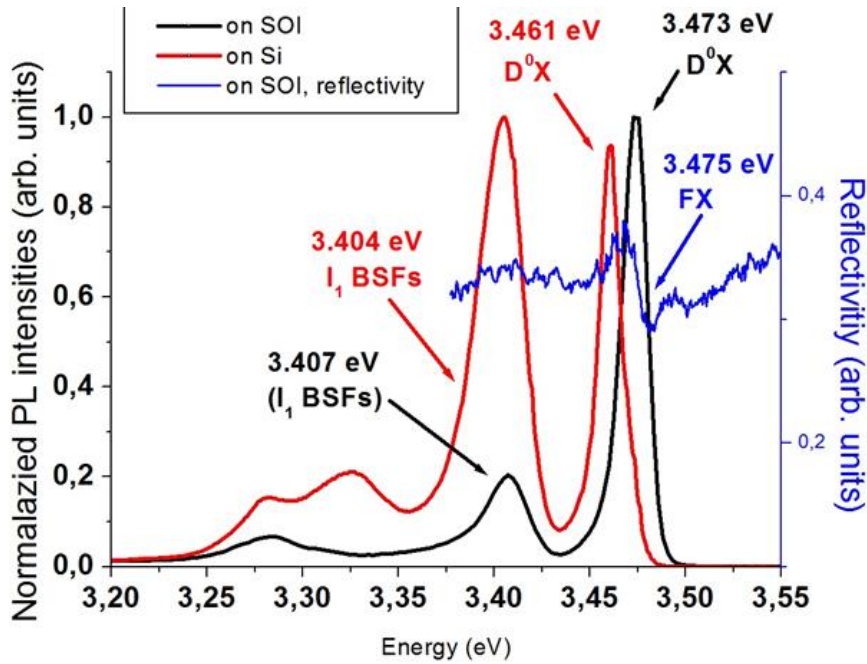


Figure 4.27: un spectre de PL à 10K de GaN sur SOI (noir) et sur Si bulk (rouge). Le spectre bleu est la réflectivité) 12K.

La faible contrainte dans les hétérostructures semi polaires sur SOI est bien sûr très importante, car elle permettra de concevoir, par exemple, des structures de LED optimales ne nécessitant pas de couches de compensation de contrainte, ce qui reste indispensable et coûteux en termes de temps d'épithaxie dans le cas classique de la croissance sur Si.

Des mesures de spectroscopie Raman ont été faites dans le but d'étudier l'évolution de la contrainte au cours de la croissance. Les mesures ont été faites sur trois échantillons à trois phases différentes : la nucléation des pyramides, la formation des bandes et la couche 2D. La figure 4.28 montre que les fréquences des phonons détectées (qui doivent se décaler l'une par rapport à l'autre dans le cas d'une différence de contrainte) dans les trois cas sont les mêmes sans aucune variation notable. Ce qui signifie qu'il n'y a pas de variation de contrainte entre les trois phases et que, en se référant au pic de la PL, le GaN est presque relaxé.

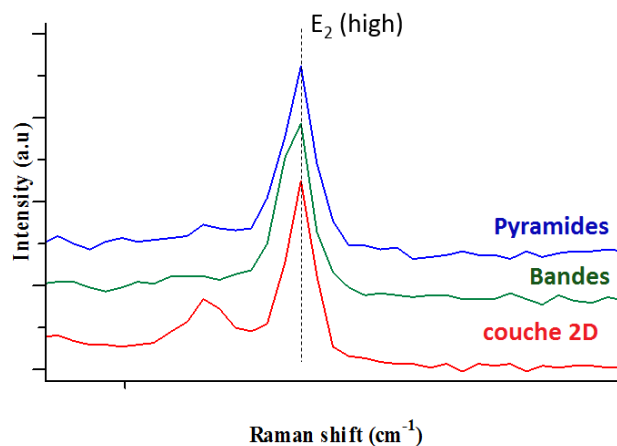


Figure 4.28 : les fréquences des phonons détectés lors de trois spectres Raman de GaN en phase des pyramides (bleue), des bandes (vert) et en couche 2D (rouge).



## - **Elimination du meltback etching**

L'un des résultats importants est que, contrairement aux cas où des substrats de Si massif sont utilisés pour la croissance de GaN semi polaire, aucun meltback etching n'a été détecté à la surface de l'échantillon (figure 4.24-c). Ceci provient à la fois des conditions de croissance utilisées et de l'empreinte du substrat qui est assez petite (150 nm environ).

Il est important de mentionner que dans le cas d'une croissance de GaN polaire, l'utilisation d'une couche d'AlN est suffisante pour éviter ce problème<sup>159</sup>, sans l'obligation de réduire l'empreinte du substrat. Par contre, la situation est très différente pour les nitrures semi polaires, car la structuration du substrat Si semble avoir une grande influence sur la création du phénomène. La raison des différents comportements n'est pas claire pour le moment. Mais on peut supposer que cela peut être lié à la façon dont la surface de Si (111) est préparée.

En effet, la gravure KOH utilisée ici pour définir les facettes {111} peut laisser une surface beaucoup plus réactive vis-à-vis des interactions Ga / Si que dans le cas de surfaces obtenues par polissage chimico-mécanique (CMP); de plus, la gravure KOH peut laisser des imperfections de surface (macro-marches, amas d'impuretés) induisant des irrégularités d'épaisseur de l'AlN, à travers lesquelles la diffusion de Ga peut être favorisée. Et supposant que tel est le cas, réduire l'empreinte de Si pour la croissance réduirait la probabilité de rencontrer de telles imperfections de surface. Une deuxième raison pourrait être liée aux différents temps de gravure nécessaires pour révéler les facettes de la croissance, qui sont beaucoup plus courts dans le travail actuel. En effet, étant donné que, à la température ambiante, le rapport de vitesse de gravure (100) / (111) vaut environ 100, si lors de la gravure de KOH, les facettes {111} forment des marches ou macro-marches, le rapport de gravure anisotrope pourrait conduire à la formation de piqûres superficielles qui, encore une fois, pourrait augmenter la probabilité de meltback etching.

La suppression du meltback est réalisée sans besoin d'utiliser des méthodes spécifiques pour l'éviter telle que celle rapportée par Khoury et al<sup>107</sup>, où un flux de N<sub>2</sub> était ajouté au gaz vecteur H<sub>2</sub>, ou une préparation supplémentaire des substrats comme décrit par Yu et al<sup>108</sup>.

### **IV-4-4 : Amélioration de la qualité de la couche et problèmes rencontrés.**

Dans le but d'améliorer encore la qualité de la couche GaN, en se basant sur les études faites avec des couches GaN sur Si massifs<sup>7</sup>, des essais de croissance ont eu lieu mais cette fois-ci à des températures plus élevées (>1190°C) puisque la température utilisée n'est pas forcément la meilleure pour croître du GaN de très bonne qualité (voir IV-4-1). Cependant, l'augmentation de la température de croissance a pour résultat la création du meltback etching dans la couche GaN. Ceci reste toujours beaucoup moins agressif que dans le cas des larges facettes de Si (figure 4.29-a) mais est rédhibitoire pour la croissance d'hétérostructures.

D'autre part, quelques défauts de surface (figure 4.29-b) peuvent rester présents dans des petites régions. Ces défauts peuvent générer la création de fissures. Pour éviter ces problèmes (fissures, melt back etching), des études de variation de pression et de vitesse de croissance ont été faites à haute température (1190°C).

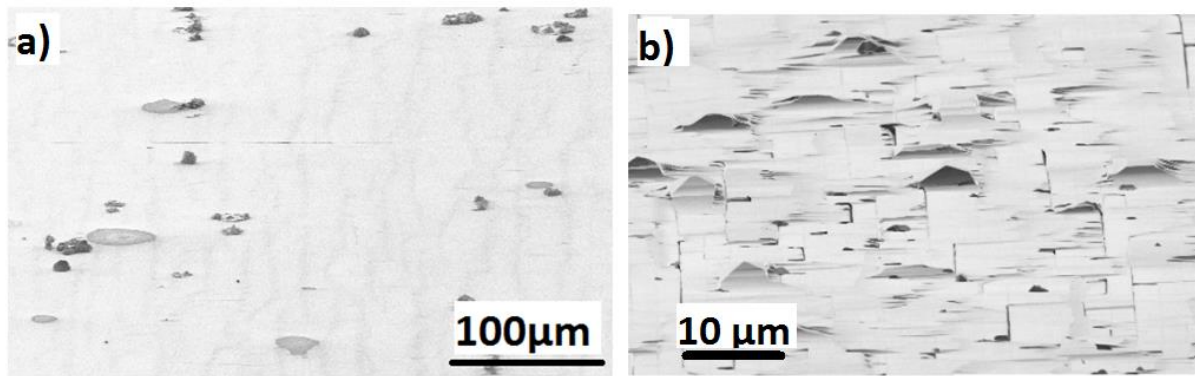


Figure 4.29 : une image MEB d'une surface de GaN présentant du meltback etching (a) et des défauts de surface (b).

L'étude de l'effet de la pression montre que la présence de ces défauts de surface est due à la croissance sous faible pression (100 Torr) pendant la deuxième étape. En plus, ce qui est vu c'est que le phénomène de meltback etching apparait plus probablement sous une pression faible (100 Torr) que sous une pression élevée (300 Torr). De plus, le fait de diminuer la vitesse de croissance (en fixant le rapport V/III) va retarder l'apparition du meltback etching. La croissance peut continuer plus longtemps avant que le meltback démarre. Par contre, la pression élevée empêche l'homogénéité de la coalescence sur la surface, où des pyramides se trouvent avec des facettes c larges et stables.

Des croissances optimisées pour éviter les problèmes mentionnées, divisées en trois étapes et à 1190°C donnent des couches sans meltback etching mais qui présentent une rugosité de surface élevée probablement dû au changement fréquent des paramètres non favorables avec des croissances sur des petites facettes. La figure 4.30 montre une image MEB de la couche coalescée de GaN (a) et un agrandissement d'une rugosité de surface.

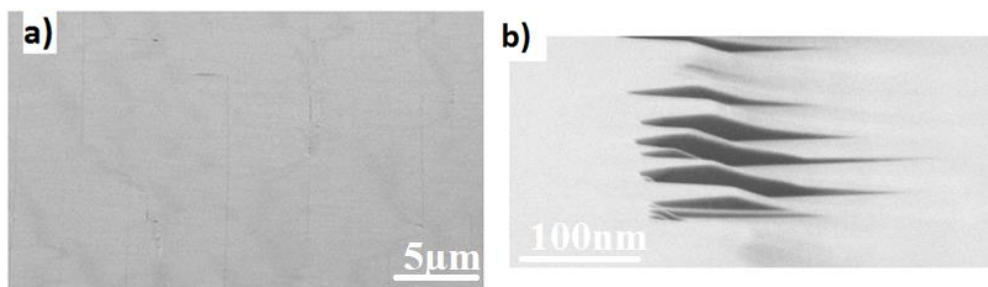


Figure 4.30 : images MEB de la croissance de GaN sur SOI en trois étapes (a) et (b) un agrandissement de la rugosité de surface présente sur la couche.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le travail mis en place pour la réalisation de la croissance de GaN semi polaire (10-11) sur des substrats de SOI structurés. Cette dernière a eu

lieu sur des facettes de croissances {111} inclinées de petites tailles (150 nm environ). La première partie de ce chapitre décrit les difficultés rencontrées en appliquant les mêmes paramètres de croissance que ceux utilisés dans le cas du Si massif avec des larges facettes de croissance et les mêmes étapes de structuration. Il a donc été nécessaire de changer les paramètres de croissance comme décrit dans une deuxième partie. Le résultat de la croissance montre une amélioration remarquable en terme de densité de dislocation d'un ordre de grandeur mesuré par CL, qui passe de  $3 \cdot 10^8$  à  $8 \cdot 10^7 \text{cm}^{-2}$ , la suppression du meltback etching et l'obtention d'une couche GaN proche d'être complètement relaxée (vérifié par PL).

Cette méthode de croissance a permis d'établir l'état de l'art concernant la densité de dislocation de GaN sur Si qui était de l'ordre  $3 \cdot 10^8 \text{cm}^{-2}$  environ sur des substrats de Si massifs et des facettes de croissance de 3-4  $\mu\text{m}$  de taille. Elle est drastiquement réduite pour atteindre, avec la structure SOI, une densité de l'ordre de  $7 \cdot 10^7 \text{cm}^{-2}$  avec des dislocations confinées dans une toute petite région de la surface. Cette densité entre en compétition avec celle dans du GaN sur des échantillons de saphir. De plus, on a pu démontrer une couche GaN sans meltback etching Cette élimination est due à la surface d'interaction réduite entre le Ga et le Si et à l'optimisation des paramètres de croissance. Finalement, cette couche présente très peu de contrainte contrairement à la croissance habituelle de GaN/Si massif où le GaN est sous une forte contrainte de tension. La présence d'une tension réduite élimine ensuite la possibilité de créer des fissures dans la couche 2D et facilitera la croissance des hétérostructures sur GaN/SOI.

Quant aux fautes d'empilements, la densité est plus faible que sur des substrats de Si massifs où elle atteint  $6-7 \cdot 10^3 \cdot \text{cm}^{-1}$ , ceci est due au contrôle des paramètres de croissance qui limite la croissance dans la direction  $-c$ . mais cette densité reste à réduire par une optimisation plus raffinée de ces paramètres pour qu'elle rapproche de la densité des fautes d'empilements dans les couches de GaN sur des substrats de saphir 3PSS. Les graphes dans la figure 4.31 ci-dessous montrent l'évolution de la densité de dislocations (a) et celle des fautes d'empilements (b) dans les couches de GaN sur saphir, Si massif et notre résultat remarquable à l'état de l'art.

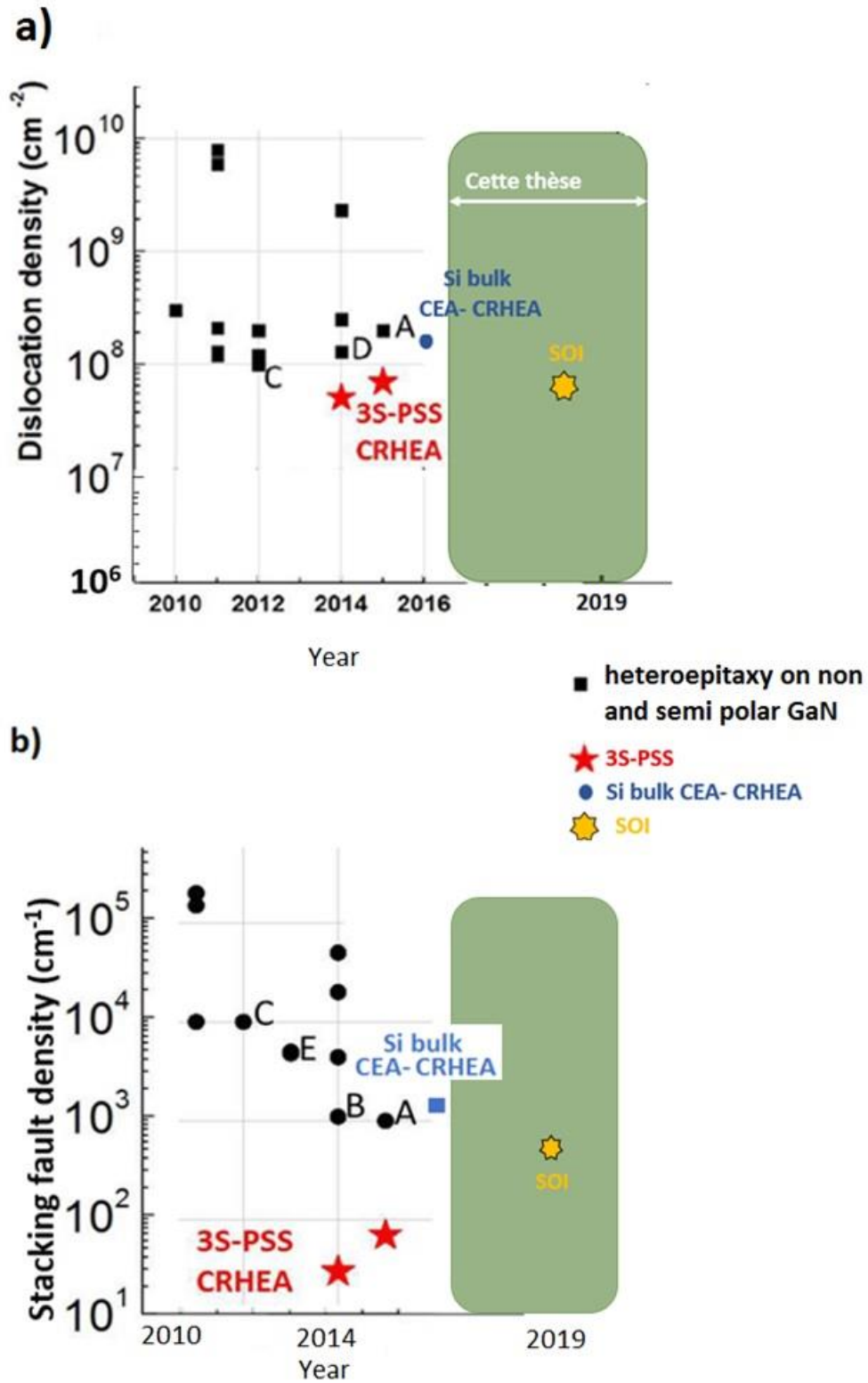


Figure 4.31 : l'évolution de l'état de l'art de la densité de dislocations dans des couches GaN crues sur saphir, Si massif et SOI.

Dans ce qui suit, une étude de la combinaison de la structure SOI avec la technique « aspect ratio trapping » (ART) pour diminuer encore plus la densité de dislocation finale sera présentée avec quelques applications utilisant les couches 2D obtenues.

# Chapitre V : Aspect ratio trapping (ART)

Au chapitre précédent, nous avons décrit la méthode de croissance du GaN semi polaire (10-11) sur des substrats de SOI structurés avec des facettes de croissances d'environ 150 nm. Nous avons montré que la couche GaN présente une densité de dislocations plus faible que celle obtenue dans le cas du Si massif et une contrainte résiduelle de tension négligeable.

Pour aller plus loin, une extension de la méthode de croissance décrite au chapitre précédent sera présentée dans ce chapitre, notamment basée sur technique dite ART (Aspect Ratio Trapping) pour tenter de diminuer encore la densité de défauts dans les couches semi polaires sur substrat du type Silicium.

## V-1 : aspect ratio trapping (ART) appliqué au GaN semi polaire

Dans le but de diminuer encore plus la densité de dislocations dans nos couches semi polaires, la technique « aspect ratio trapping » (ART) a été utilisée en procédant à une structuration spécifique des substrats SOI. D'une façon générale, cette méthode consiste à créer des bandes et des tranchées dans une couche diélectrique (souvent SiO<sub>2</sub>) déposée sur le substrat et à faire la croissance des matériaux dans ces tranchées. Si les tranchées sont suffisamment profondes, les dislocations inclinées créées à l'interface couche /substrat (généralement le Si), seront bloquées par les parois latérales de cette couche diélectrique (figure 5.1).

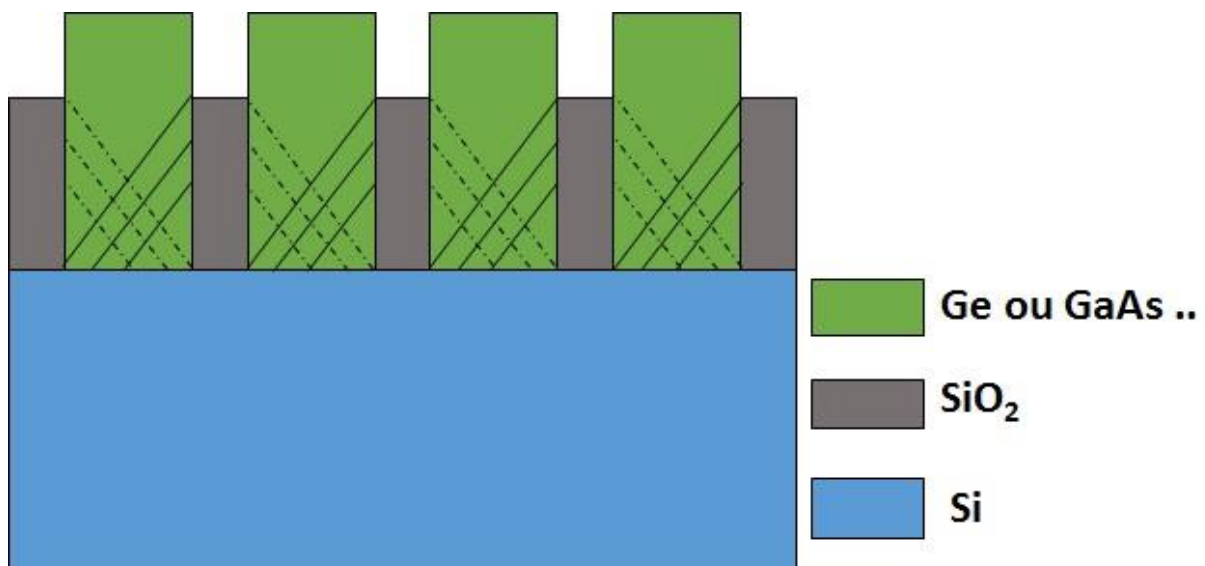


Figure 5.1 : schéma explicatif de la croissance de Ge ou GaAs sur Si (100) par la technique ART. Les dislocations (lignes inclinées et pointillés) créées à l'interface, se propagent dans les plans {111} inclinés, et sont bloquées par les parois latérales du masque SiO<sub>2</sub>.

Les premiers essais ont été réalisés en 2000 par Langdo et al<sup>160</sup> qui ont fait de la croissance de germanium (Ge) sur Si (désaccord de maille de 4,2%) et ensuite par Park et al<sup>161</sup> sur le même système Ge/Si. Dans le cas des matériaux de symétrie cubique et d'orientation

$\langle 100 \rangle$ , les dislocations se propagent dans les plans (111) qui sont les plans de glissement dans la structure cubique et qui sont inclinés dans ce cas. Ces dislocations sont ensuite bloquées par les parois latérales d'un masque qui est normalement une couche de  $\text{SiO}_2$ . Les bandes sont alignées le long de  $\langle 110 \rangle$  du Si d'orientation (001). La figure 5.2 donne un schéma explicatif avec une image TEM qui montre que des surfaces de  $5\mu\text{m}^2$  sur les bandes de Ge, peuvent être obtenues avec très peu de dislocations après ART.

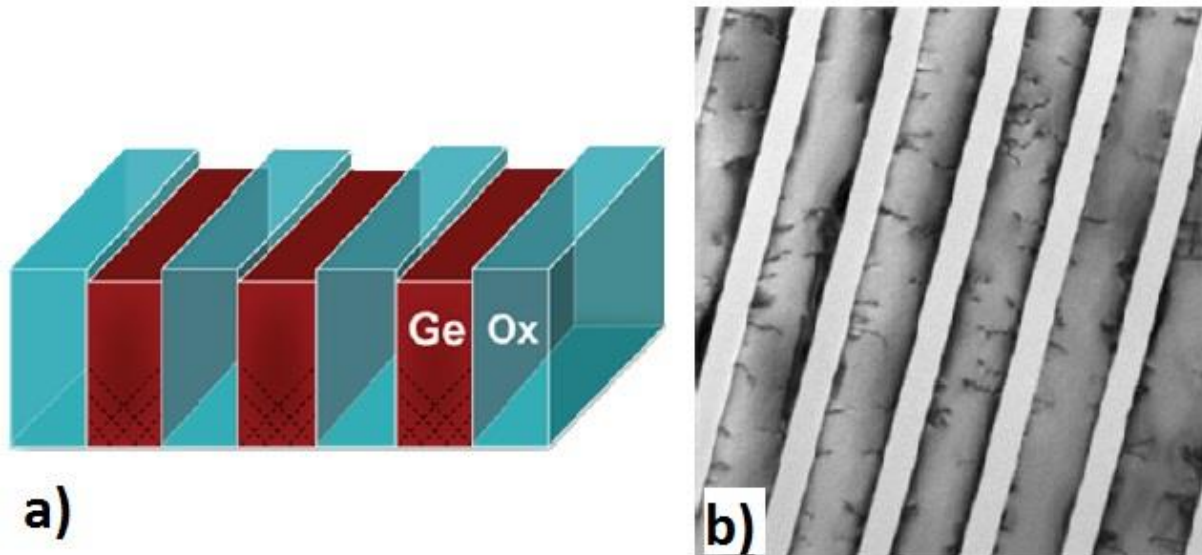


Figure 5.2 : a) un schéma explicatif de la technique ART : la croissance de Ge prend place dans les tranchées et les dislocations seront bloquées par les parois latérales d'oxyde. b) une image TEM de la croissance<sup>161</sup>.

De plus, la croissance ART peut continuer au-dessus du masque pour former une couche coalescée qui peut être utilisée pour des applications diverses. Mais la densité de dislocations augmente d'une manière importante à cause des joints de coalescence. La densité des dislocations restent au-minimum de  $5.10^7/\text{cm}^2$  comme reporté dans<sup>162</sup> pour du Ge/Si.

Park et al, en 2009, ont combiné la croissance ELO avec la technique ART, et ont ainsi fait de la croissance de Ge dans des tranchées de  $\text{SiO}_2$  sur des substrats de Si sans coalescer les bandes Ge<sup>163</sup>. Les pyramides de Ge formées subissent ensuite un polissage mécano-chimique pour lisser la surface. De plus, la distance qui sépare deux bandes voisines de Ge a été augmentée jusqu'à  $20\mu\text{m}$  environ (voir figure 5.3) pour qu'elles soient suffisamment larges pour la fabrication ultérieure des dispositifs. Ceci a permis de réduire la densité des dislocations d'un ordre de grandeur ( $1.3 \times 10^6/\text{cm}^2$ ) en comparaison avec une croissance coalescée comme le montre le graphe de la figure 5.4.



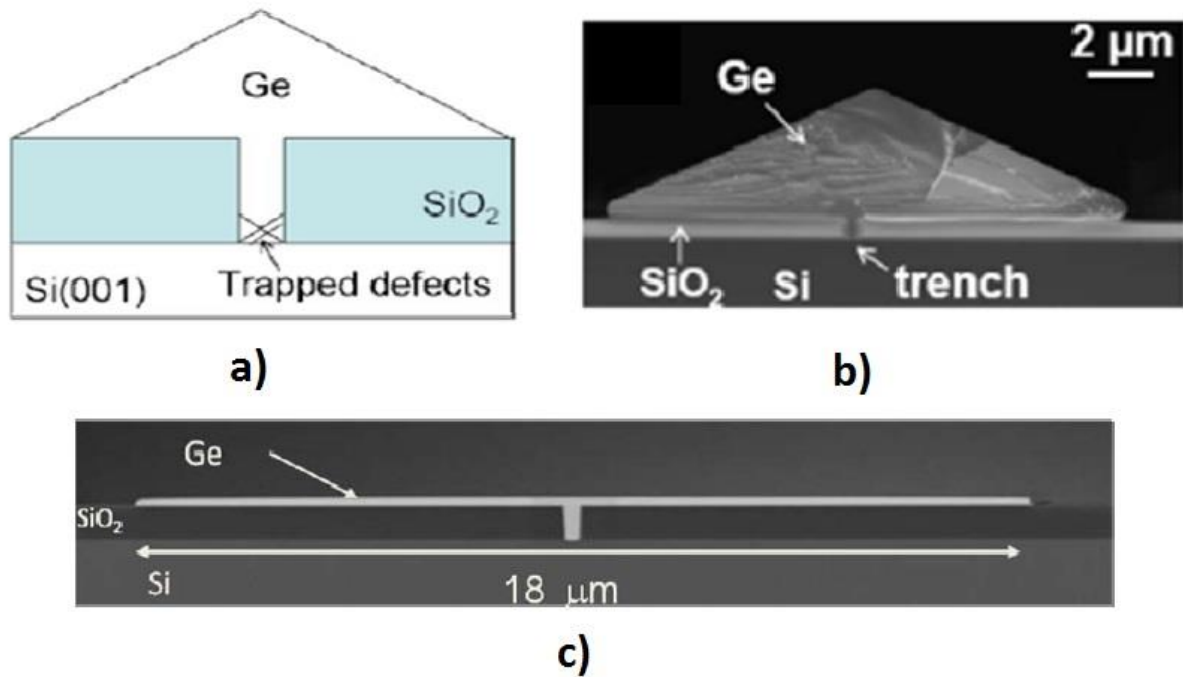


Figure 5.3 : a) schéma qui montre la croissance de Ge dans des tranchées entre les couches SiO<sub>2</sub> utilisant la technique ART, et la croissance 3D des pyramides. b) image MEB en section de la pyramide Ge. c) image MEB en section après un polissage mécano-chimique.

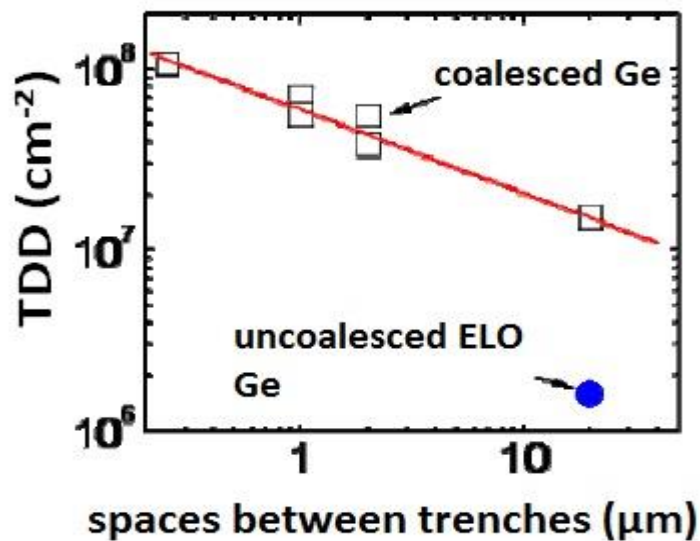


Figure 5.4 : la variation de la densité des dislocations traversantes en fonction de l'espacement entre les tranchées : effet de la présence et l'absence de la coalescence sur la densité des dislocations <sup>162</sup>.

Jusqu'aujourd'hui, il y a plusieurs applications associées à des couches GaAs par exemple, en utilisant la technique ART. On note : des lasers GaAs crus sur des substrats de Si<sup>162</sup> (figure 5.5), des dispositifs MOSFET de GaAs/Si<sup>164</sup> et des diodes tunnel GaAs/Si<sup>162</sup>. Des caméras infrarouges qui utilisent des photodiodes Ge intégrées avec des CMOS Si ont

également été fabriquées commercialement avec la technique ART, premier produit commercial qui utilise cette technique<sup>162</sup>.

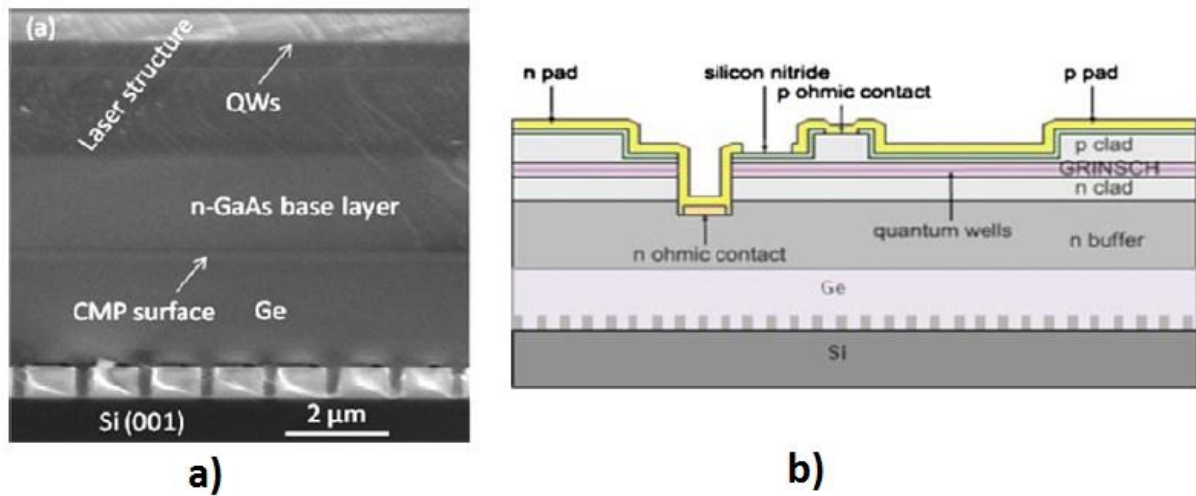


Figure 5.5 : image MEB en section (a) et un schéma explicatif (b) d'un laser GaAs/Si crue en utilisant la technique ART<sup>162</sup>.

Dans le paragraphe précédent, on a décrit la technique ART utilisée dans le cas des matériaux cubiques où les dislocations se propagent dans les plans {111} inclinés de  $54^\circ$  par rapport à la direction de croissance (001) et qui seront ainsi bloquées par des masques. Ceci n'est pas le cas pour les matériaux de symétrie hexagonale épitaxiés dans la direction c, où les dislocations traversantes ont une direction verticale. On en déduit qu'il est inutile d'utiliser la technique ART dans le cas d'une croissance polaire. Par contre, il est possible de l'utiliser pour des croissances semi polaires où le plan (0001) devient incliné, ce qui nous ramène au schéma décrit dans cette introduction du chapitre. Dans ce qui suit, nous allons structurer des substrats SOI pour tenter de réduire encore les densités de dislocations dans les couches de GaN semi polaire par la technique ART. Les détails de structuration, les résultats de croissance et les résultats de caractérisatio seront présentés.

## V-2 : structuration des substrats ART

Comme décrit au chapitre précédent, la croissance de couches coalescées de GaN (10-11) sur SOI donne du matériau de bonne qualité avec des densités de dislocations (en moyenne sur la surface) de l'ordre de  $7.10^7/cm^2$ . La méthode ART a été mise en place dans le but de diminuer encore plus la densité de dislocations obtenue dans les croissances précédentes au moyen du blocage de dislocations courbées venant de la facette de croissance.

Le schéma de la figure 5.6 montre le principe du blocage : une couche  $SiO_2$  épaisse remplace le masque fin que nous avons utilisé dans le chapitre précédant. Cette épaisseur doit être supérieure ou égale à une épaisseur suffisante pour bloquer la dernière dislocation qui se courbe au moment de la formation de la pyramide complète : on va l'appeler épaisseur critique «  $X_{min}$  ».

Cette valeur  $X_{\min}$  dépend de la taille de la facette de croissance «  $F$  », de l'inclinaison «  $\theta$  » que fait la facette avec la surface du substrat et de l'épaisseur «  $H$  » de la couche Si comme le montre la figure 5.6 et l'équation ci-dessous :

$$X_{\min} = F \cdot \tan \theta$$

$$\text{avec: } F = H / \sin \theta$$

Dans notre cas, la couche Si fait 150 nm, l'angle fait 60° et la facette fait 173 nm environ, l'épaisseur minimale de la couche SiO<sub>2</sub> qu'il faut utiliser est donc de 300 nm.

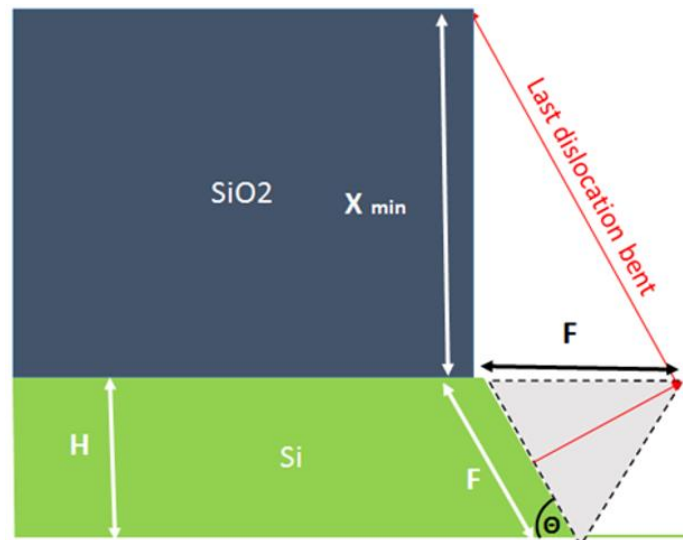


Figure 5.6 : schéma explicatif du mécanisme de blocage des dislocations courbées par ART.

C'est un autre avantage de la structure SOI utilisée dans ce travail de thèse, puisque l'utilisation d'ART sur des substrats de Si massifs (3  $\mu\text{m}$  de facette) nécessiterait une couche de SiO<sub>2</sub> de 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Cette épaisseur poserait, d'une part, des problèmes de gravure et d'autre part nécessiterait une croissance de plus de 5  $\mu\text{m}$  pour obtenir une couche coalescée.

Figure 5.7-a montre une image MEB d'un substrat ART avec une couche de SiO<sub>2</sub> de 550 nm (au lieu de 50 nm dans le cas standard). Le fait d'avoir une couche épaisse de SiO<sub>2</sub> conduit à une forme trapézoïde de la couche SiO<sub>2</sub> après la gravure sèche ICP, contrairement à ce qui se passe pour des couches fines pour lesquelles on obtient des formes rectangulaires régulières. On doit donc réaliser le dépôt du SiO<sub>2</sub> en IBS avec un angle plus rasant ce qui accentue l'effet d'ombrage et laisse une surface d'AlN polycristallin non-recouverte plus large.

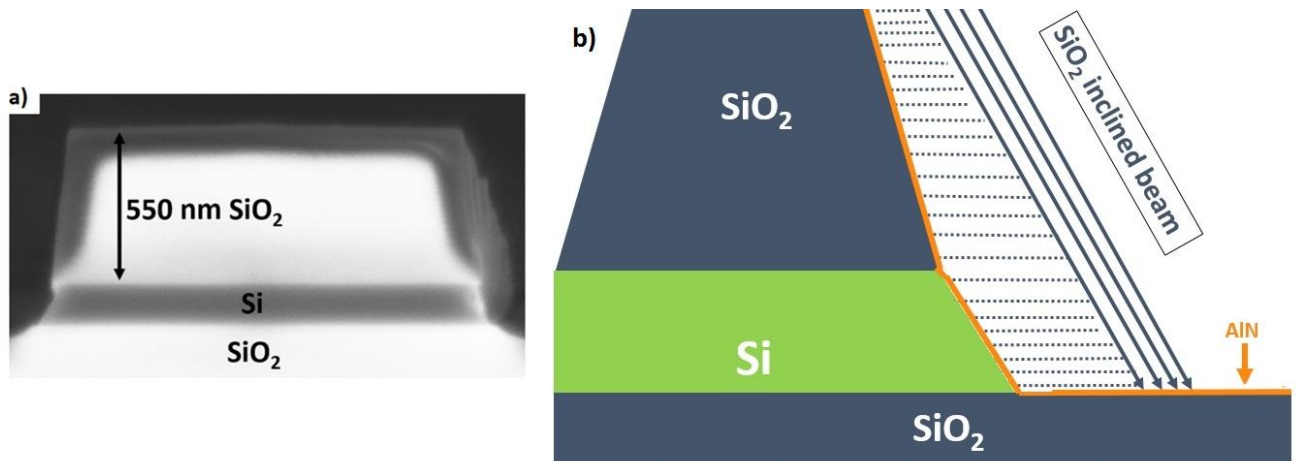


Figure 5.7 : a) image MEB du substrat SOI ART après structuration et b) le phénomène d'ombrage résultant.

### V-3 : croissance du GaN sur des substrats ART

La même recette de croissance optimisée dans le cas d'un substrat standard et décrite dans le chapitre précédent dans le cas d'une couche fine de SiO<sub>2</sub> a tout d'abord été utilisée. Le résultat de la croissance est montré dans l'image MEB de la figure 5.8.

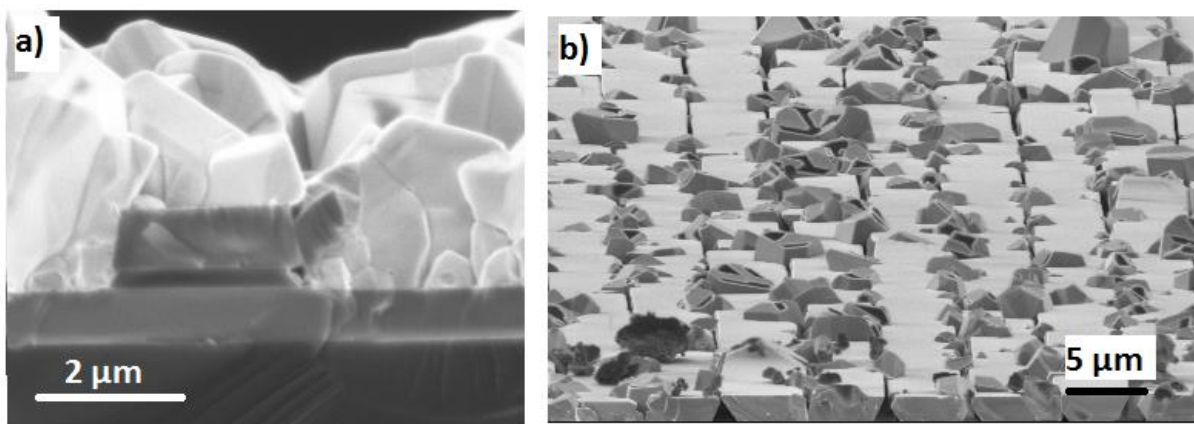


Figure 5.8: image MEB de la croissance GaN sur des substrats SOI ART à une vitesse normale : a) en section, et b) avec un tilt.

Des cristaux polycristallins dominent la surface (a) et une zone assez petite présente une croissance sélective avec des pyramides bien formées (b) mélangées avec des cristaux polycristallins. Ceci peut être expliqué, comme discuté au chapitre précédent (paragraphe IV-4-3), par un excès de matière à la surface. Avec un substrat ART, les atomes à la surface vont parcourir une distance plus longue que celle avec un substrat standard. Cette longueur supplémentaire est simplement la différence entre les hauteurs des masques de SiO<sub>2</sub> dans les deux cas. Ceci diminue de nouveau le rapport « surface épitaxiale / surface non épitaxiale » et signifie donc qu'il y a excès de matière par rapport à la surface de croissance.

Pour cela, une vitesse de croissance plus lente (diminuée d'un facteur 2) que dans le cas classique est utilisée en gardant le même rapport V/III. De façon similaire au cas classique, la croissance est divisée en deux parties : la première concerne la nucléation des pyramides (1.7L NH<sub>3</sub> et 21 sccm de TMGa au lieu de 3.5 L et 45 sccm respectivement) et la deuxième la croissance favorisée dans la direction c (1.3L NH<sub>3</sub> et 25 sccm de TMGa). Par contre, une troisième étape, à une vitesse de croissance normale (1.5L NH<sub>3</sub> et 45 sccm de TMGa) est ajoutée pour accélérer la coalescence des bandes après avoir obtenu des bandes assez proches les unes des autres (voir tableau 5.1).

GaN growth on ART SOI substrate		
1 <sup>st</sup> growth step 1100°C	TMGa flow	21 sccm
	NH <sub>3</sub> flow	1.7 L
	pressure	300 Torr
2 <sup>nd</sup> growth step 1160°C	TMGa flow	25 sccm
	NH <sub>3</sub> flow	1.3 L
	pressure	300 Torr
3 <sup>rd</sup> growth step 1160°C	TMGa flow	45 sccm
	NH <sub>3</sub> flow	1.5L
	pressure	100 Torr

Tableau 5.1 : récapitulatif des trois étapes de croissance de GaN sur SOI ART.

La figure 5.9 montre une image MEB après l'obtention des bandes à vitesse de croissance réduite dans la première étape de ce processus de croissance, et les figures 5.10 a et

b montrent celles après le changement de la vitesse de croissance afin d'obtenir la couche coalescée. Les pyramides sont bien formées, bien nucléées (figure 5.9). Pour la couche coalescée, on observe (figure 5.10 a et b) l'absence des cristaux polycristallins de GaN à la surface, l'absence de cracks et de meltback etching.



Figure 5.9: image MEB de la croissance des bandes GaN à vitesse réduite sur des substrats ART.

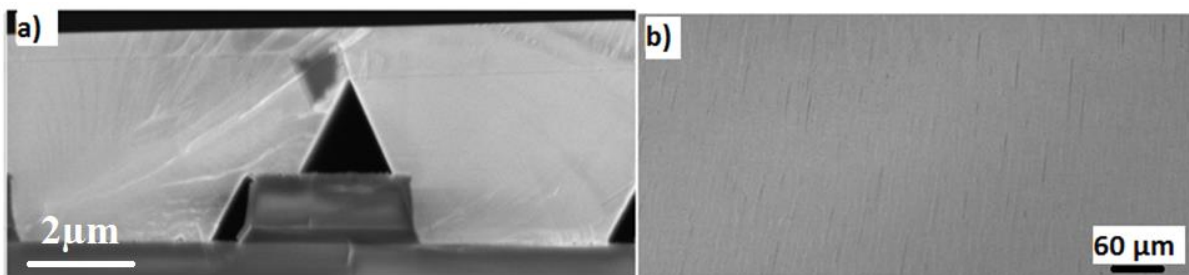


Figure 5.10: images MEB de la croissance des bandes coalescées de GaN à une vitesse normale sur des substrats ART: a) en section et b) avec un tilt.

Pour démontrer et visualiser le phénomène de blocage des dislocations, des images en microscopie électronique à transmission (TEM) ou en microscopie électronique à transmission à balayage (STEM) en section transverse ont été prises. Le cercle jaune de la figure 5.11-a montre clairement les dislocations créées à l'interface Si/GaN qui sont courbées pendant la formation de la pyramide. Ces dislocations courbées sont ensuite bloquées dans leur chemin vers la surface par la couche SiO<sub>2</sub> épaisse.

Le cercle rouge entoure la région de la croissance  $-c$  au-dessus du masque SiO<sub>2</sub> où les fautes d'empilements sont créées comme prévu. On peut observer des BSFs qui s'annihilent 2 à 2 certainement par la formation de fautes d'empilement prismatiques. D'autres BSFs se terminent par une dislocation qui se propage jusqu'à la surface dans les plans (0001). Les mécanismes d'annihilation des BSFs n'ont pas été étudiés en détail mais ils permettent une forte réduction de leurs densités.



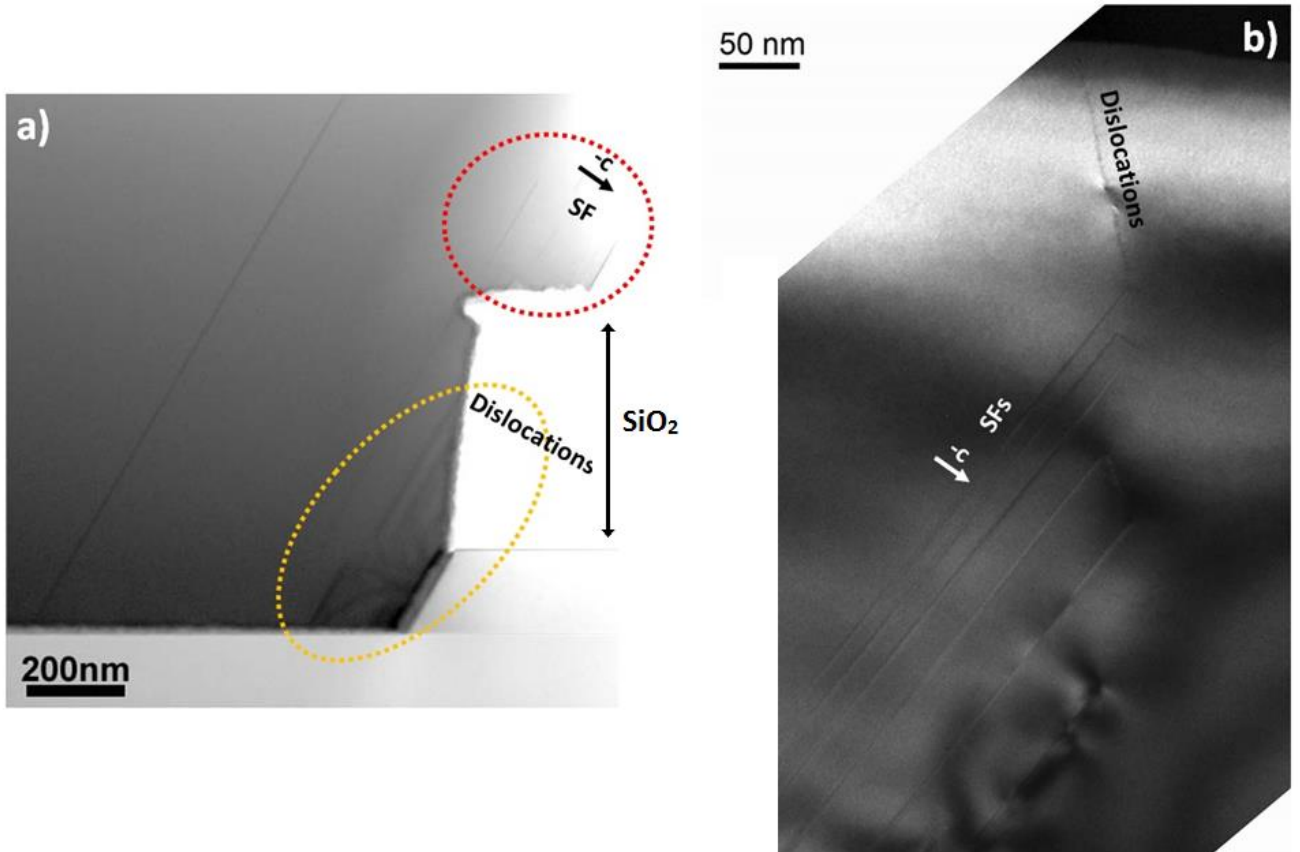
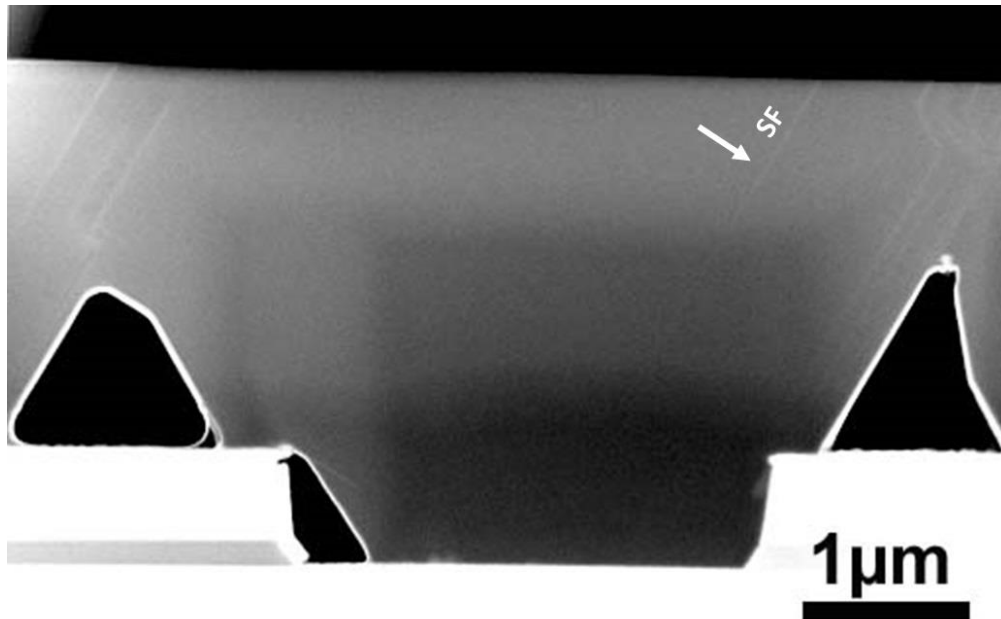


Figure 5.11: image TEM du GaN sur SOI ART (axe de zone  $[11-20]$ ): a) les dislocations courbées à travers la pyramide GaN et bloquées par le masque (cercle jaune) et les fautes d'empilements créées pendant la croissance  $-c$  (cercle rouge). b) le blocage des BSFs par les dislocations créées aux joints des coalescences ou par interaction et formation des fautes d'empilements prismatiques (PSFs).

D'une manière globale, et comme le montre l'image en coupe de la figure 5.12, après le blocage des dislocations traversantes par la couche  $\text{SiO}_2$ , et celui de la plupart des BSFs aux joints des coalescences, ce qui se trouve finalement à la surface ce sont les dislocations créées lors de la coalescence des bandes, et quelques BSFs venant de la croissance  $-c$ . Ces deux types de défauts sont concentrés dans une région de quelques centaines de nanomètres et le reste de la surface ne contient pas de défauts sauf quelques fautes d'empilement (flèche blanche dans la figure). L'origine de ces BSFs n'est pas totalement comprise à ce stade mais elles pourraient être dues à la faible vitesse de croissance dans la 1<sup>ère</sup> phase de la croissance.





*Figure 5.12: image TEM en coupe des défauts présents dans la couche GaN. Les défauts majoritaires sont les dislocations des joints de coalescence et quelques BSFs dans le -c. La flèche blanche montre une faute d'empilement créée dans l'ouverture due à la faible vitesse de croissance.*

Des mesures de CL à basse température (77K) et à température ambiante (300K) ont également été faites pour caractériser les dislocations et les fautes d'empilement sur des échantillons dans la phase de formation des bandes et d'autres dans la phase d'une couche 2D après coalescence. La figure 5.13 montre une mesure CL (a) d'un échantillon contenant des bandes de GaN. La densité de dislocations à cette étape est assez faible (bas  $10^6/\text{cm}^2$ ) comparée avec celle des bandes crues avec les mêmes conditions de croissance mais sur un substrat standard de SOI (dans les  $10^7/\text{cm}^2$ ). Cette densité devient, en moyenne, dans le haut  $10^6/\text{cm}^2$ -bas  $10^7/\text{cm}^2$  (selon la perfection de la structuration des substrats) dans une couche coalescée de GaN, ce qui reste toujours à un ordre de grandeur plus bas que celle dans le cas classique (bas  $10^8/\text{cm}^2$ ). En comparant a et b, on peut conclure que les dislocations dans la couche coalescée sont, et comme le montre les images TEM, dues aux joints de coalescences. Ce résultat est présenté par les images CL dans la figure 5.13 (a et b).

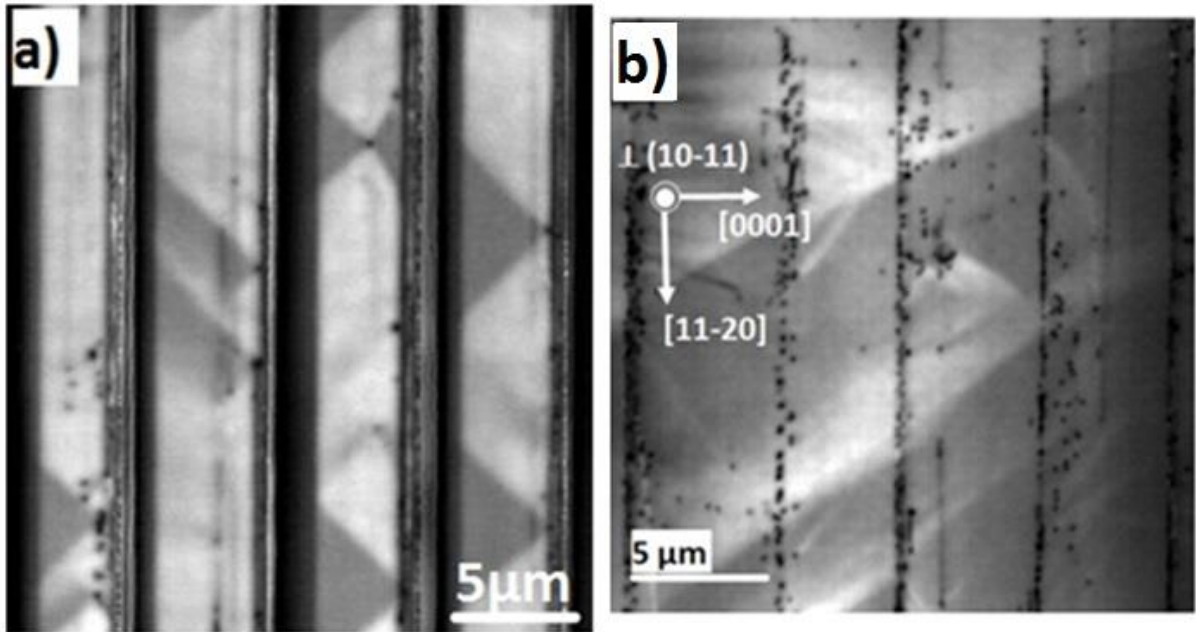


Figure 5.13 : images CL de GaN sur SOI ART : a) à la phase des bandes. Image à 300K les dislocations sont des points noirs. b) à la phase d'une couche 2D à 300K, les dislocations qui apparaissent sont dues à la coalescence des bandes.

Des images CL à basse température (77K) ont été prises pour visualiser les BSFs. La figure 5.14 montre la répartition des BSFs sur la surface. Les BSFs sont les lignes brillantes qui sont regroupées dans la partie de la croissance  $-c$  d'une manière périodique. Quelques lignes de BSFs peuvent être détectées entre les joints de coalescence. Ce sont les BSFs qui se forment à cause de la croissance à faible vitesse, ce qui est encore une fois en accord avec les résultats des images TEM.

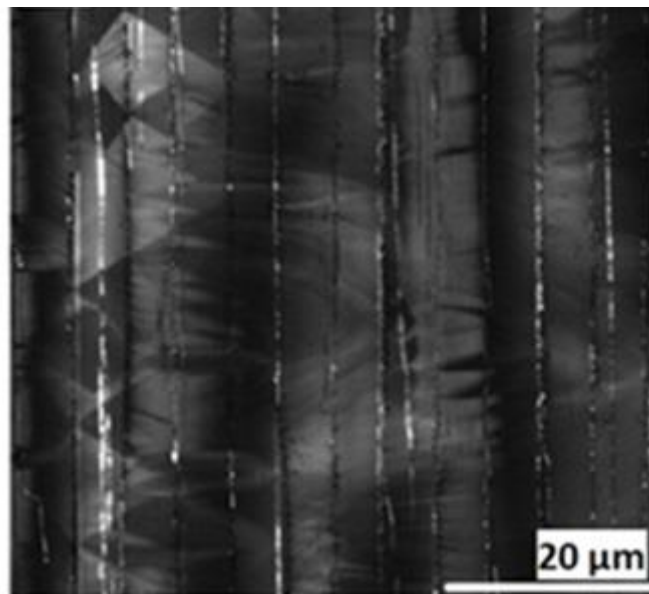


Figure 5.14 : image CL à 77K : des BSFs, qui sont les lignes brillantes, peuvent se former dans des endroits aléatoires à la surface à côté des BSFs qui se forment périodiquement.

Ce qui est remarquable aussi c'est l'absence des défauts prismatiques qui sont normalement présents dans la croissance de GaN sur des substrats de SOI standard et sur Si massif (voir figure 4.26). Comme nous l'avons déjà discuté, les conditions qui conduisent à la création de ces défauts ne sont pas complètement comprises. Les défauts prismatiques qui se voient uniquement après coalescence sont absents dans notre couche GaN crue avec une vitesse de croissance divisée par deux par rapport au cas standard du SOI<sup>165</sup>.

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons démontré la possibilité d'utiliser la technique ART sur nos substrats SOI pour aller plus loin dans la réduction de la densité de dislocation dans les couches GaN semi polaire (10-11). Cette technique a permis de réduire la densité de dislocations d'un ordre de grandeur par rapport à celle trouvée dans la couche GaN sur des substrats de SOI standard. Cette réduction remarquable est accompagnée par la suppression des défauts prismatiques qui apparaissent habituellement après la coalescence dans le cas de SOI standard (et Si standard). Cette suppression pourrait être due à la diminution de la vitesse de croissance d'un facteur deux qui, par contre, engendre la création de quelques fautes d'empilement. La surface finale ne contient alors que les dislocations créées lors de la coalescence des bandes dans les joints de coalescences, quelques BSFs provenant de la croissance – c et quelques autres aléatoirement réparties dans la zone de croissance +c. A notre connaissance, et comme montré dans la figure 5.15, ces résultats établissent l'état de l'art quant à la densité des dislocations dans les couches GaN semi polaire (10-11) crues sur des substrats de Si. Ces densités de dislocations peuvent être favorablement comparées à celles obtenues pour des couches de GaN crues en 3S-PSS (3 étapes sur des substrats de saphir structurés) à  $7.10^7/\text{cm}^2$  comme le montre la figure 5.15-a. Par contre la densité des fautes d'empilements augmente par rapport au cas standard comme déjà discuté (b) pour atteindre  $8-9.10^4/\text{cm}$ . Ceci est dû à la vitesse de croissance réduite pour éliminer la croissance parasite. On se trouve à la fin avec un compromis où l'augmentation de la vitesse de croissance va diminuer la densité des BSFs mais rendre la croissance sélective plus difficile.

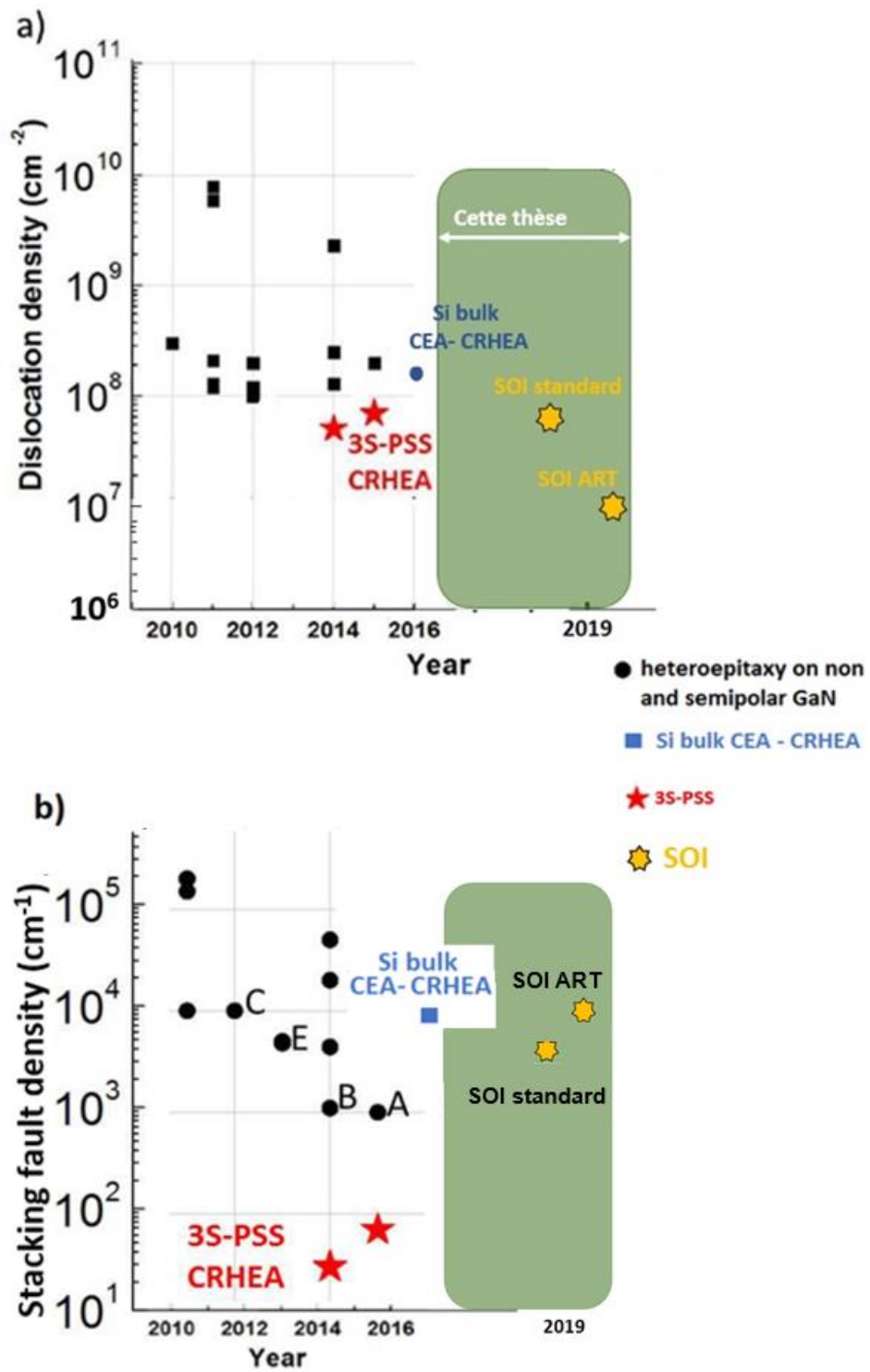


Figure 5.15 : Etat de l'art de la densité de dislocation (a) et des fautes d'empilements (b) dans les couches de GaN semi polaires.

# Chapitre VI : Hétérostructures InGaN métamorphique sur GaN et fabrication d'une LED semi polaire sur SOI.

## VI-1 : Croissance d'InGaN

### - Croissance d'InGaN

Comme déjà expliqué dans le chapitre II (II-2-1), l'un des avantages des couches semi polaires c'est la possibilité de profiter du fait que le plan de glissement des dislocations est incliné. Grâce à ceci, on peut créer une couche d'InGaN relaxée où les dislocations vont s'aligner à l'interface InGaN/GaN. Cette couche métamorphique relaxée permet d'augmenter le pourcentage d'incorporation d'In dans les puits quantiques InGaN déposés ultérieurement.

Ce chapitre discutera de la croissance et de la caractérisation par CL, TEM et DRX de couches InGaN de différentes épaisseurs déposées sur du GaN. Le but est d'étudier le mécanisme de relaxation de cette couche InGaN à travers la création des dislocations de misfit et notamment l'épaisseur critique à partir de laquelle ce mécanisme sera mis en œuvre. Les résultats de ce chapitre s'appuient en partie sur le travail de Romanov et al<sup>15</sup> qui ont également fait une étude sur les épaisseurs critiques pour la même orientation semi polaire que la nôtre. Les calculs théoriques présentés dans le papier de Romanov et al sont obtenus pour une concentration d'In de 7% soit 1% moins que dans nos couches (8%), si on ne tient pas compte de l'inhomogénéité en concentration d'In probablement présente dans nos couches. Romanov et al ont étudié ce mécanisme pour différentes orientations semi polaires d'InGaN. Dans ces cas-là, la contrainte appliquée sur les dislocations dans le plan basal (0001) devient importante à cause de l'inclinaison du plan basal par rapport à l'interface de l'hétérostructure. Cette contrainte dépend, de l'angle d'inclinaison  $\theta$  et du désaccord de maille dans les couches et est donc à son tour une fonction du pourcentage d'In dans la couche InGaN : selon le modèle développé dans cette référence, cette contrainte agit sur les dislocations préexistantes dans la couche GaN sous-jacente pour les courber et créer des dislocations de misfit à l'interface InGaN/GaN (figure 6.1). L'épaisseur critique ' $h_c$ ' dépend principalement des deux composantes vis et coin du vecteur de Burgers comme le montre l'équation ci-dessous<sup>15</sup> :

$$h_c = \frac{b_{\parallel}^2 + b_{\perp}^2 + (1 - \nu)b_s^2}{\varepsilon_m(1 + \nu)8\pi b_{\parallel}} \ln\left(\frac{2h_c}{r_0}\right)$$

Équation 6.1

Où :  $\varepsilon_m$  est le désaccord de maille,  $\nu$  est le module de Poisson,  $b_{\parallel}$  et  $b_{\perp}$  sont les projections du vecteur de Burgers parallèle et perpendiculaire à l'interface respectivement,  $b_s$  est la composante vis du vecteur de Burgers et  $r_0$  est le rayon du cœur de dislocation.

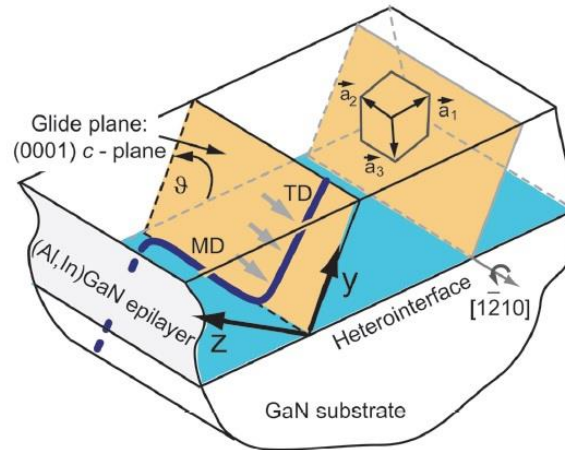


Figure 6.1 : schéma, proposé par Romanov et al<sup>15</sup>, explicatif de la formation des dislocations de misfit et traversantes résultant du glissement dans le plan basal (0001) incliné dans les structures semi polaires.

D'autres études similaires ont été faites par Hardy et al<sup>166</sup> sur la relaxation de l'InGaN [30-31] et [20-21] sur GaN. On vise dans ce travail de thèse un pourcentage d'In de 8%, concentration pour laquelle, selon notre orientation (10-11), l'épaisseur critique serait de 15 nm environ<sup>15</sup>.

Pour cette étude, les épaisseurs d'InGaN sont: 10, 25, 50, 75, 100 et 200 nm, déposées à 900°C (18 sccm de TMGa et 350 sccm de TMI) avec une concentration de 8% d'In visée sur des couches de GaN coalescées (1.5µm d'épaisseur) sur des substrats de SOI ART. Dans ce qui suit on présentera les résultats de la caractérisation en CL, TEM et DRX de ces couches pour étudier la relaxation par la création des dislocations de misfit.

## - Caractérisation de la couche

### Mesures CL

Dans des mesures CL en vue plane, les dislocations de misfit présentes dans les plans basaux (0001) inclinés dans les orientations semi polaires, se voient comme des lignes noires à 300 K, contrairement aux dislocations traversantes qui se voient comme autant de points noirs.

Nos mesures CL ont été faites sur des couches de 10, 25, 50, et 100 nm d'épaisseur. On remarque que pour la couche 10 nm, aucune ligne de dislocation n'a été détectée, ce qui indique que la couche est complètement contrainte. Par contre, les dislocations, alignées dans la direction des bandes, soit [11-20], commencent à se former pour une épaisseur de 25 nm ce qui annonce le démarrage du mécanisme de relaxation. La densité de ces dislocations augmente avec l'épaisseur de la couche, puisque qu'il y a plus de création de dislocations lorsque la relaxation (figure 6.2) augmente. Cette dernière se fait alors graduellement avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche InGaN. Ceci a été déjà remarqué dans des couches InGaN (10-10) et (30-3-1) sur du GaN par Romanov et al.

Avec une couche suffisamment épaisse, nous observons que les dislocations à l'interface forment un réseau de dislocations espacées quasi-périodiquement d'une distance ' $L_{min}$ '.

Théoriquement, pour l'orientation (10-11) et pour une relaxation totale<sup>15</sup>, la distance  $L_{\min}$  qui sépare deux dislocations à l'interface ferait 18 nm environ.

Au début du phénomène de relaxation, les dislocations sont suffisamment séparées pour être détectées en CL. Par contre, à des étapes plus avancées de la relaxation, les dislocations sont très proches les unes des autres ce qui rend la mesure de la distance  $L$  en CL impossible et nécessite des images TEM pour le faire. Par exemple, pour la couche d'InGaN à 25 nm d'épaisseur, la distance moyenne ' $L$ ' qui sépare deux dislocations fait 0,6  $\mu\text{m}$ . A 50 nm d'épaisseur le calcul de ' $L$ ' donne 0,25  $\mu\text{m} \pm 0,03$ . A 75 nm, le contraste des dislocations commence à se chevaucher, ' $L$ ' est environ 100 nm  $\pm$  15 nm. Au-delà de cette épaisseur, il est impossible d'utiliser des images de CL pour le calcul de  $L$ .

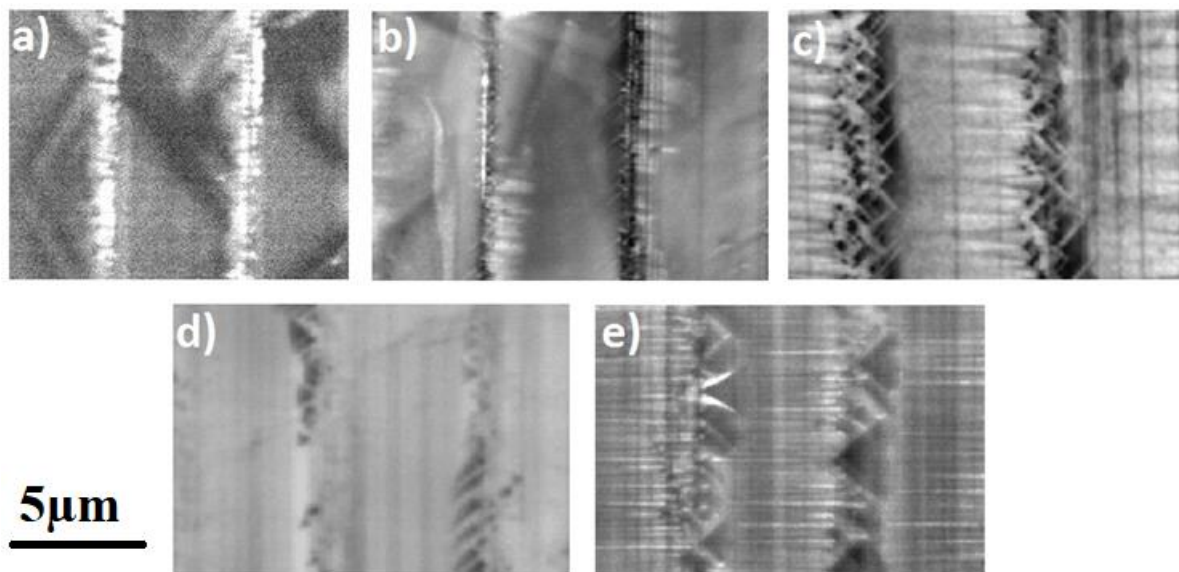


Figure 6.2 : images CL à 300K pour les couches InGaN (10-11) de : a) 10 nm, b) 25 nm, c) 50 nm, d) 75 nm, et e) 100 nm. Les dislocations de misfit se voient comme des lignes noires. Les déformations triangulaires qui se voient dans c, d et e sont dues à la morphologie de la surface.

Si on suit le modèle présenté en figure 6.1, les dislocations dans les images CL en figure 6.2 peuvent être dues aux dislocations traversantes déjà présentes dans la couche sous-jacente de GaN et qui sont ensuite courbées à l'interface comme décrit par Romanov et al<sup>15</sup>. Un autre mécanisme peut être invoqué ici, par lequel elles peuvent se former par la création des boucles de dislocations à la surface InGaN qui glissent sous l'effet de la contrainte jusqu'à l'interface (figure 6.3). Les lignes de dislocations de misfit sont réparties sur toute la surface, quelle que soit la densité de dislocations traversantes ce qui pourrait valider ce dernier mécanisme de formation.



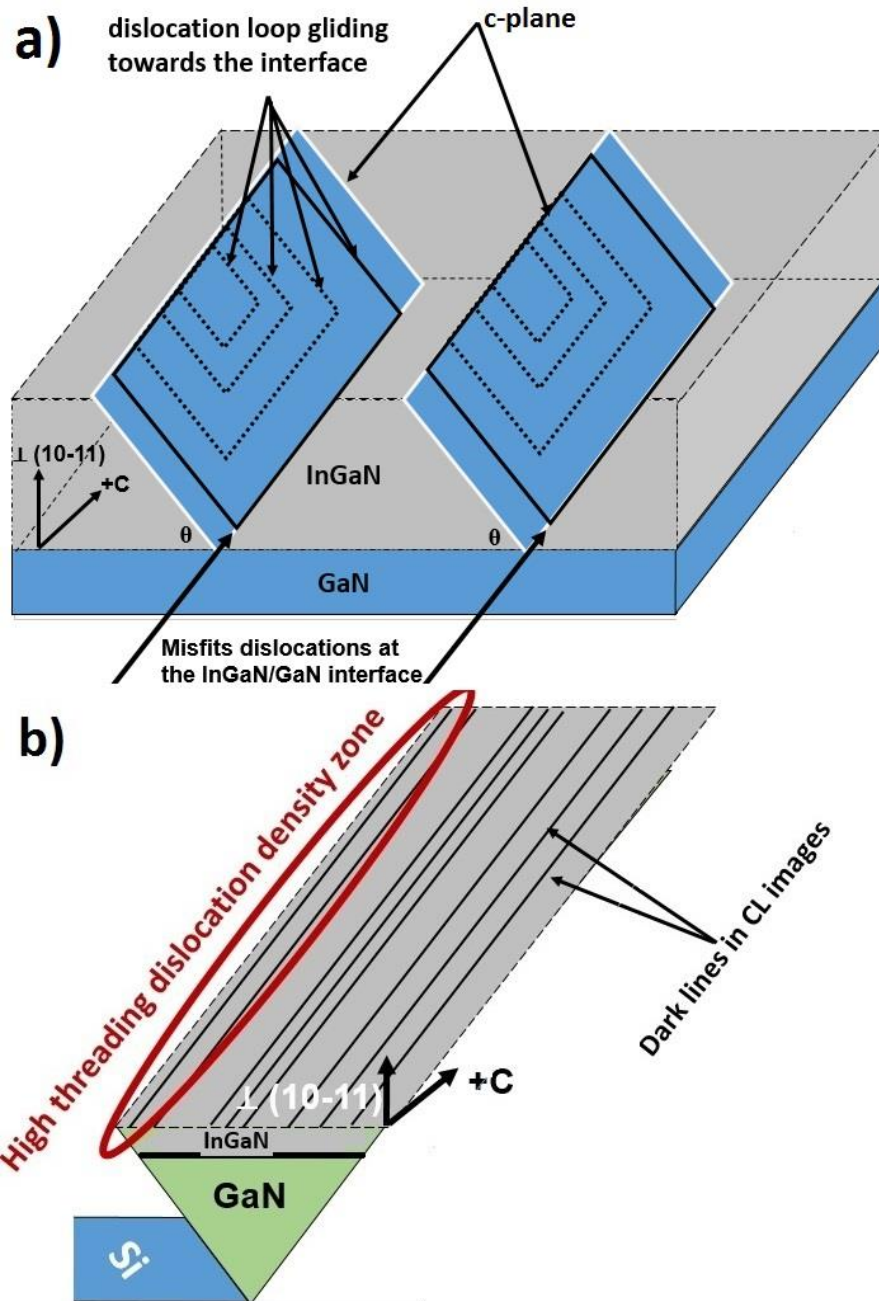


Figure 6.3 : schéma explicatif du phénomène de relaxation par la création des boucles de dislocations glissant vers l'interface InGaN/GaN pour l'orientation  $(10-11)$  (a). Schéma explicatif qui montre que les lignes de dislocations ne sont pas uniquement situées dans la zone à haute densité de dislocations traversantes de la couche de GaN (b).

### Mesures TEM

Pour mieux visualiser les dislocations à fort grossissement, des images TEM sont prises en coupe à l'interface entre InGaN et GaN pour les couches InGaN de 10 et 200 nm (figure 6.4). Pour une épaisseur de 10 nm aucune dislocation n'est vue à l'interface, ce qui vérifie que, au moins à l'échelle de la zone observée, la couche est complètement contrainte et que le phénomène de relaxation n'a pas encore démarré, ce qui est en accord avec l'image CL (figure 6.2-a) dans laquelle il y a une absence de dislocations. Par contre, pour la couche d'épaisseur 200 nm, les dislocations de misfit sont observées à l'interface (points noirs de la figure 6.4-b).

D'après ces images TEM, on trouve que la distance 'L' moyenne entre deux dislocations est de 28 nm ( $\rho = 3,5 \cdot 10^5 / \text{cm}$ ). Ce résultat montre que notre couche, même à 200 nm, n'est pas complètement relaxée. Pour déterminer le taux de relaxation ' $\tau$ ' de cette couche, il suffit de comparer l'espacement des dislocations dans le cas d'une relaxation complète à l'espacement obtenu dans notre couche, ce qui fait approximativement:

$$\tau = \frac{18}{28} = 0.65 = 65\%.$$

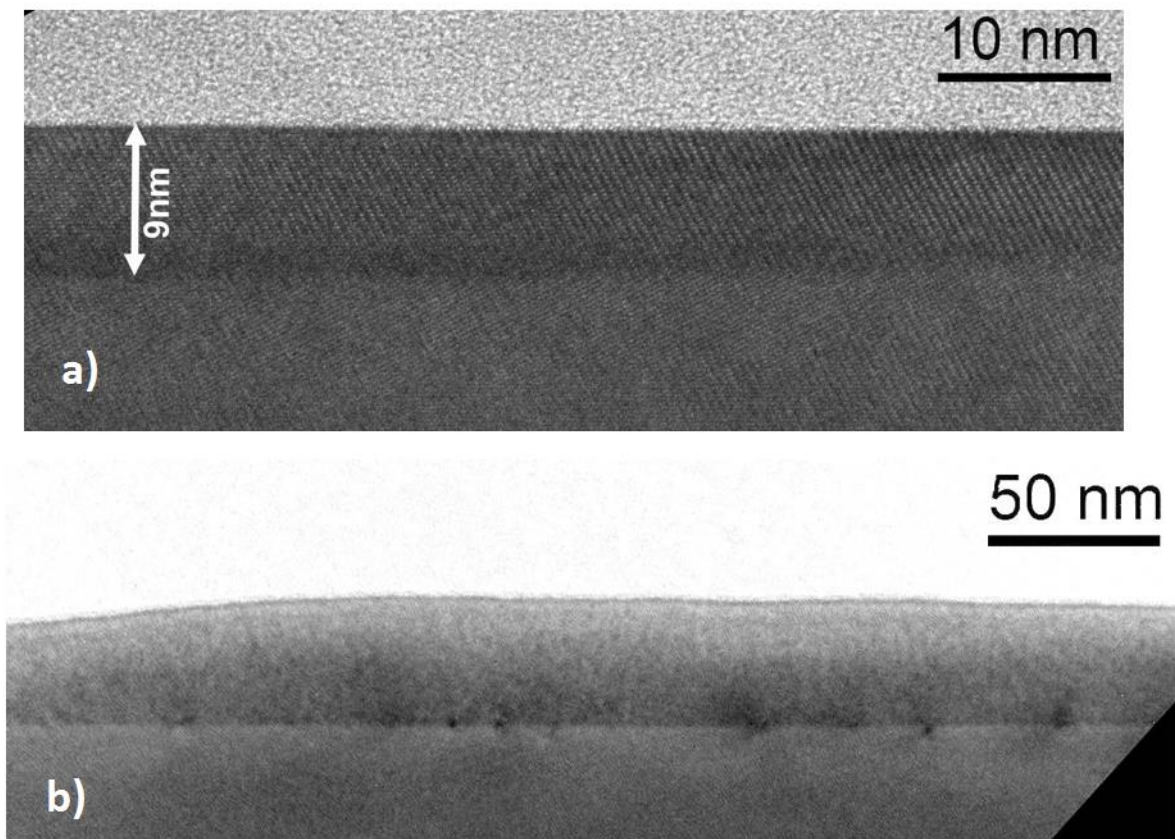


Figure 6.4 : image TEM en coupe en axe de zone [11-20] de l'interface InGaN/GaN pour la couche d'InGaN de 10 nm (a) et 200 nm (b).

### Mesure XRD : cartographies d'espace réciproque

Le phénomène de relaxation par création des dislocations dans les hétérostructures semi polaires s'accompagne d'un tilt qui se crée entre la couche épitaxiée InGaN et la couche GaN. Puisque le plan de glissement dans ce mécanisme de relaxation est le plan c incliné, les dislocations qui glissent ont un vecteur de Burgers contenant deux composantes : parallèle et perpendiculaire à l'interface (figure 6.5). La composante parallèle ( $b_{//}$ ) est celle qui est responsable de la compensation du désaccord du maille, tandis que la composante perpendiculaire ( $b_{\perp}$ ) est celle qui crée le tilt ' $\alpha$ ' par l'insertion d'un demi plan supplémentaire<sup>15</sup>.

Le tilt ' $\alpha$ ' peut être calculé comme suit :

$$\alpha = 2 \tan^{-1}(b_{\perp}/2L) \sim b_{\perp}/L \text{ pour } \alpha \ll 1 \quad \text{équation 2}$$

'L' est l'espacement entre deux dislocations de misfit voisines.

Pour une relaxation complète, le tilt maximal dans le cas de notre orientation sera de  $0,8^\circ$  environ<sup>15</sup>.

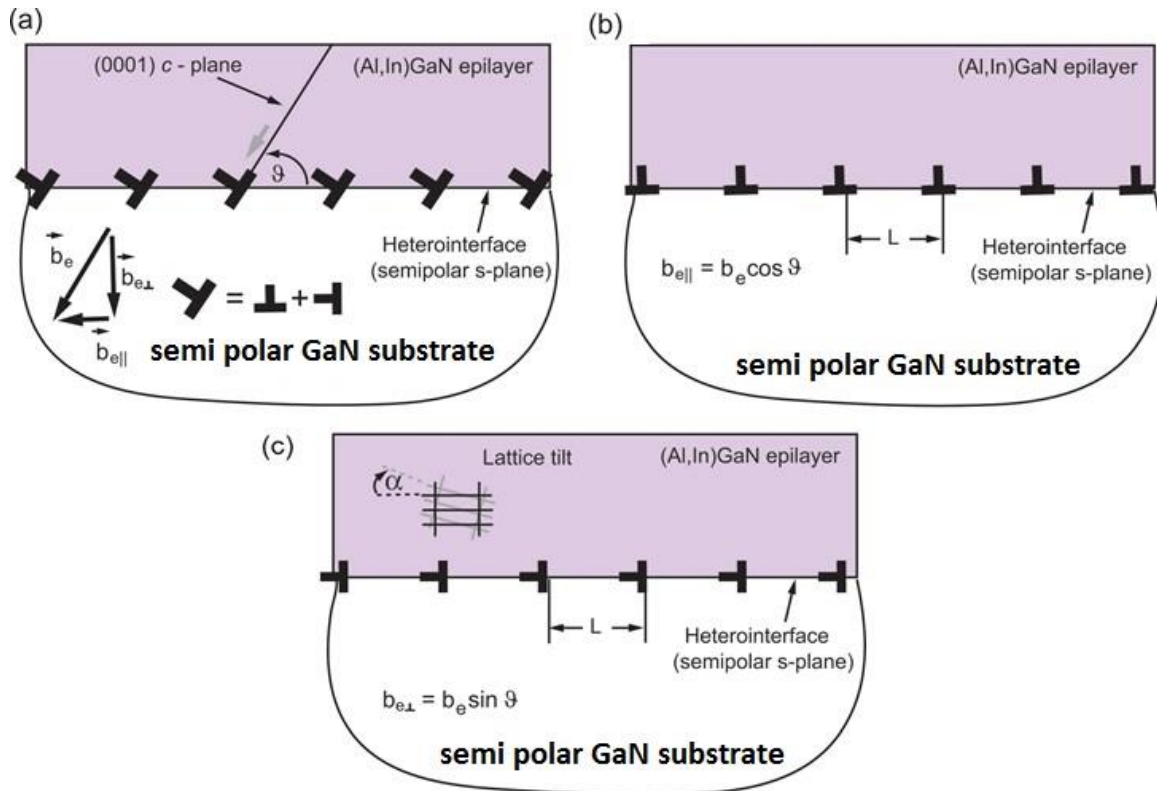


Figure 6.5 : schémas explicatifs des vecteurs de Burgers des dislocations de misfit pendant la relaxation des couches InGaN sur GaN semi polaire (10-11) : a) le réseau des dislocations de misfits à l'interface composées d'une composante perpendiculaire et d'une autre parallèle à l'interface. b) la composante parallèle à l'interface responsable de la compensation de la contrainte et c) la composante perpendiculaire responsable du tilt entre la couche InGaN et la couche GaN.

Des cartographies de l'espace réciproque ont été faites autour de la tache [0002] pour suivre l'évolution du tilt des différentes couches d'InGaN qui dépend de la relaxation de la couche en fonction de l'épaisseur de la couche et pour déterminer ainsi son taux de relaxation. Les résultats pour des couches de 50, 75, 100 et 200nm présentées dans la figure 6.6 montrent une apparition graduelle du tilt i.e. de la création des dislocations de misfits, ce qui est en accord avec les images de CL. Au-dessous de 50nm, on ne mesure pas de tilt parce que le taux de relaxation n'est pas suffisant pour le détecter en RX. D'après la valeur de L déterminée à partir des images CL de la couche à 25 et 50 nm, le tilt dans cette couche devrait être de  $4 \cdot 10^{-4}^\circ$  et  $2 \cdot 10^{-3}^\circ$  respectivement, ce qui est impossible à détecter dans la cartographie. Par contre, un faible tilt est finalement détecté à partir d'une épaisseur de 75 nm ( $\alpha=0,14^\circ$  comparé à  $0,13^\circ \pm 0,02^\circ$  en utilisant les données des images CL). Ce tilt augmente avec l'épaisseur d'InGaN pour atteindre  $0,26^\circ$  et  $0,55^\circ$  à 100 et 200 nm respectivement. Pour cette épaisseur de 200nm, le taux de relaxation  $\alpha/\alpha_{\max}$  donne une valeur égale à 0,68 (68%). Cette valeur est en bon accord avec celle déduite de l'espacement des dislocations comme vu en TEM.



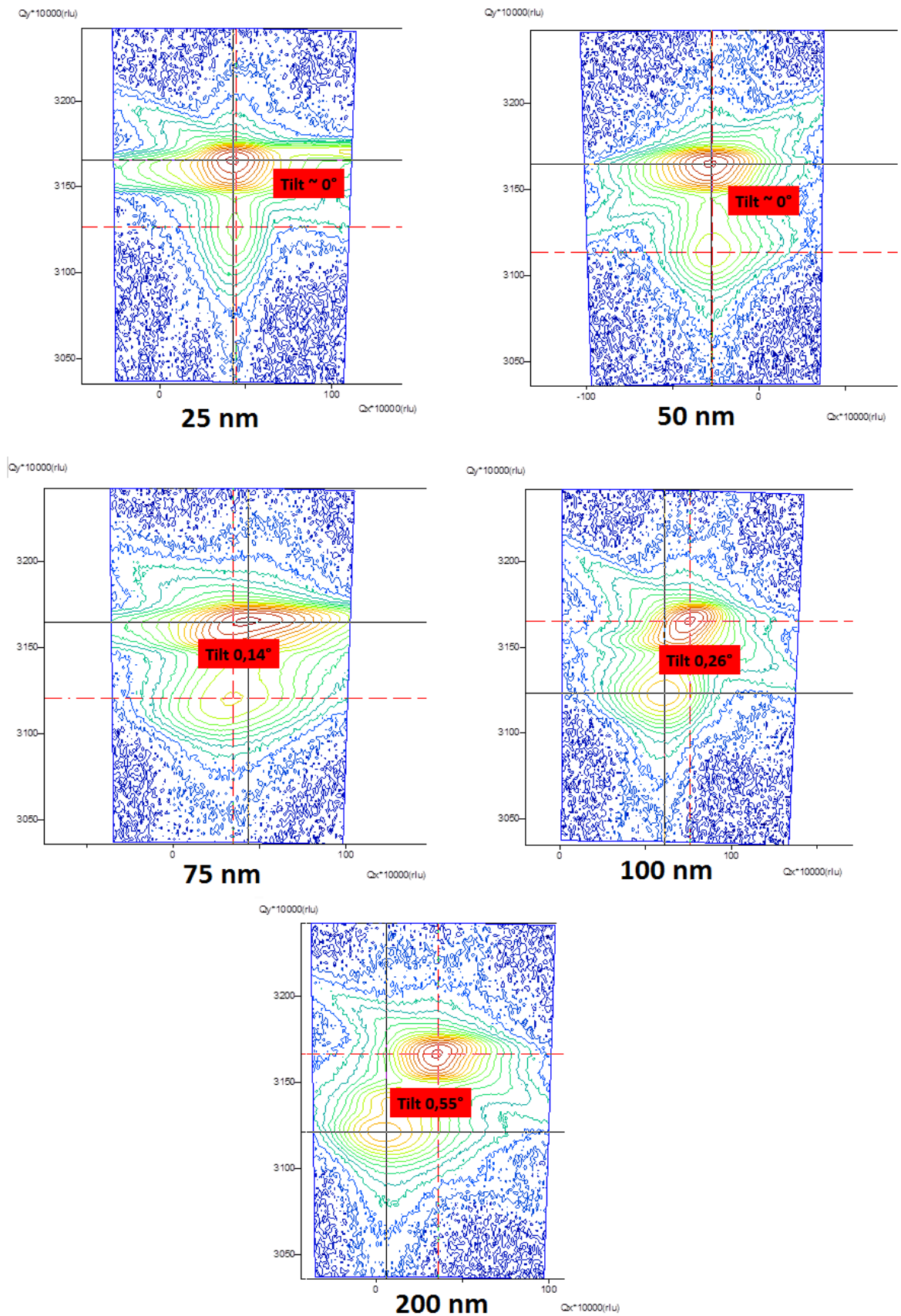


Figure 6.6 : cartographie de l'espace réciproque autour de la tache (0002) des couches InGaN/GaN d'épaisseur a) 25 nm, b) 50 nm, c) 75 nm, d) 100 nm et e) 200 nm.

Le graphe de la figure 6.7 montre la variation de la valeur du tilt en fonction de l'épaisseur de la couche InGaN, donnant une idée de la cinétique de la relaxation. La relaxation évolue d'une manière plus rapide au début. Avec la création des dislocations, la vitesse de relaxation commence à diminuer : ceci peut être relié à 2 mécanismes :

- Le phénomène du durcissement des matériaux pour lequel la relaxation devient de plus en plus difficile en raison des interactions répulsives entre dislocations.
- La diminution de la force motrice pour la création des dislocations de misfit qui est maximale dans une couche totalement contrainte et qui diminue avec la relaxation de la couche.

Des croissances de puits quantiques sur les couches d'InGaN métamorphiques sont nécessaires pour comparer l'énergie d'émission à celle émise par nos couches InGaN relaxées à 65% pour voir si ce taux de relaxation est suffisant pour incorporer plus d'In dans les puits.

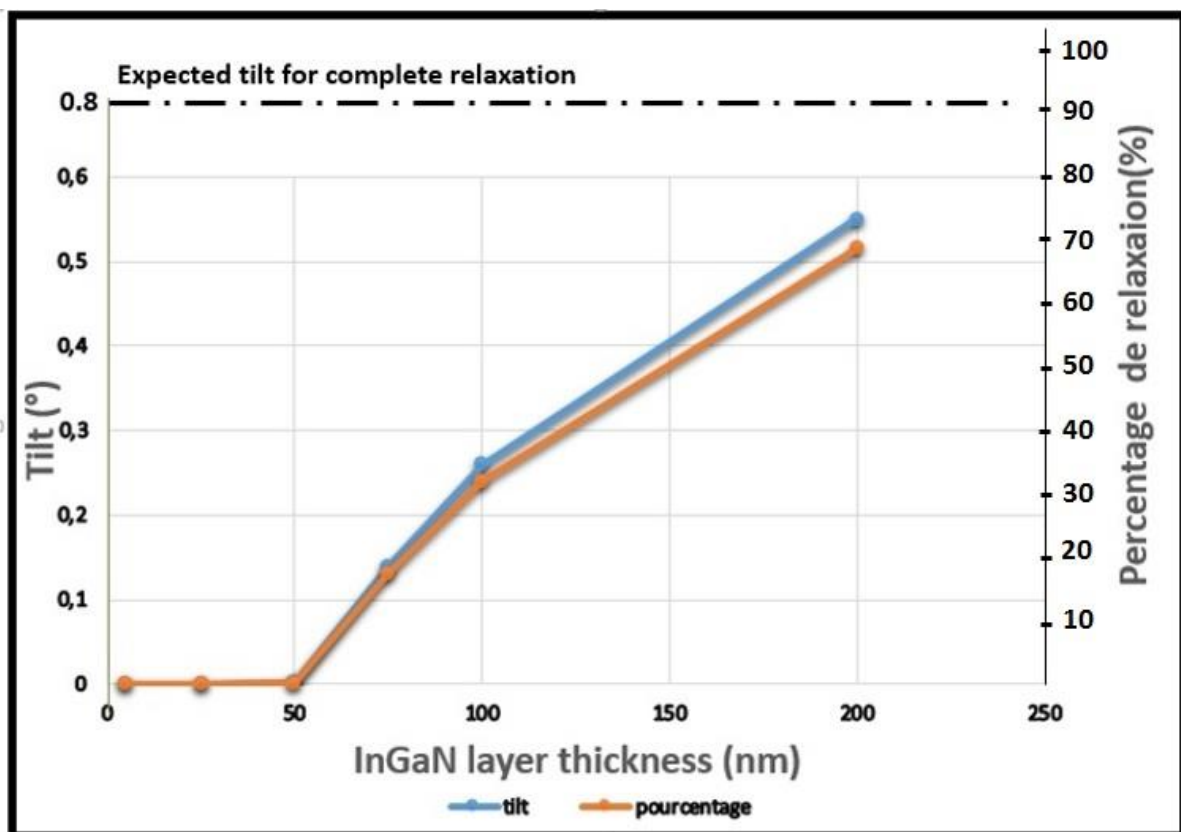


Figure 6.7 : la variation du tilt entre la couche InGaN et la couche GaN en fonction de l'épaisseur de la couche InGaN et le pourcentage de relaxation correspondant déduit des mesures de cartographie d'espace réciproque (RSM) La ligne en pointillés correspond à la valeur du tilt attendue dans le cas d'une relaxation totale.

### Propriétés optiques des couches InGaN.

Des mesures PL ont été faites sur les différentes couches InGaN pour évaluer leur émission. La figure 6.8 montre les spectres des différentes couches. Ce qui est remarquable c'est le décalage d'émission résultant de l'épaisseur croissante des couches. Puisque les mesures PL sur différentes régions du même échantillon donnent des pics qui ne bougent pas en énergie, ce

décalage est alors dû au phénomène de relaxation et non à des inhomogénéités non contrôlées en composition d'indium. Les spectres PL des couches montrent majoritairement un décalage vers le rouge (figure 6.8). Ceci n'est pas vrai pour la couche d'épaisseur 75nm mais on remarque la très faible intensité de bord de bande : à la différence des autres échantillons, l'échantillon 75 nm n'était pas homogène, n'émettant d'ailleurs que sur sa périphérie. Nous pouvons sans doute considérer qu'il n'est pas représentatif. Le décalage vers le rouge que nous observons est dû au passage d'un régime complètement contraint (en compression) vers un régime partiellement contraint, où la relaxation d'une contrainte compressive rend la bande interdite plus petite, entraînant donc une énergie d'émission plus faible.

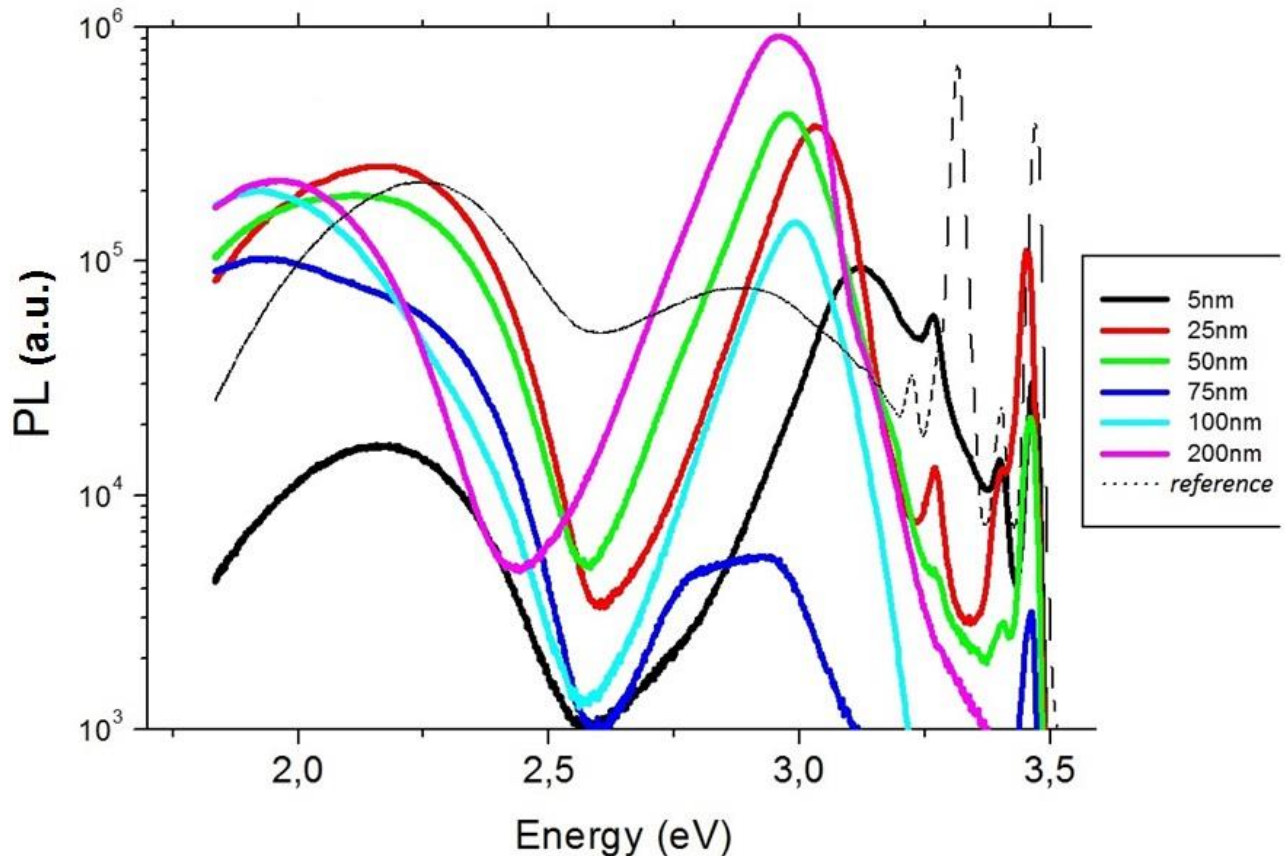


Figure 6.8 : spectres PL de l'émission des couches d'InGaN (10-11) sur Template GaN à différents épaisseurs.

Nous pouvons nous référer au travail de Parker et al<sup>167</sup> pour des couches polaires d'InGaN/GaN. Dans ce dernier cas, ils expliquent le décalage comme la domination de l'émission des niveaux profonds sur l'émission du bord de bandes. L'émission des niveaux profonds est saturée au moment de la relaxation totale et les spectres PLs sont alors dominés par l'émission de bord de bande, alors qu'ils étaient déplacés vers le rouge pour des étapes de relaxation moins poussée. Dans notre cas, la relaxation complète n'est pas atteinte, ce qui pourrait expliquer l'absence du dernier régime où l'émission de bord de bande domine et le décalage en énergie vers le bleu prend place. La figure 6.9 montre la dépendance de l'émission en PL de l'épaisseur de la couche InGaN dans l'étude de Parker (a) et dans l'étude actuelle dans ce travail de thèse (b). Le pic à 75 nm paraît mal placé et comme déjà dit il n'est pas suffisamment représentatif, mais cette

différence d'énergie de 20 meV environ revient à une différence d'incorporation d'In de 1%. Par comparaison, cette fluctuation est déjà vue aussi dans l'étude de Parker et al (figure 6.9-a)<sup>167</sup>.

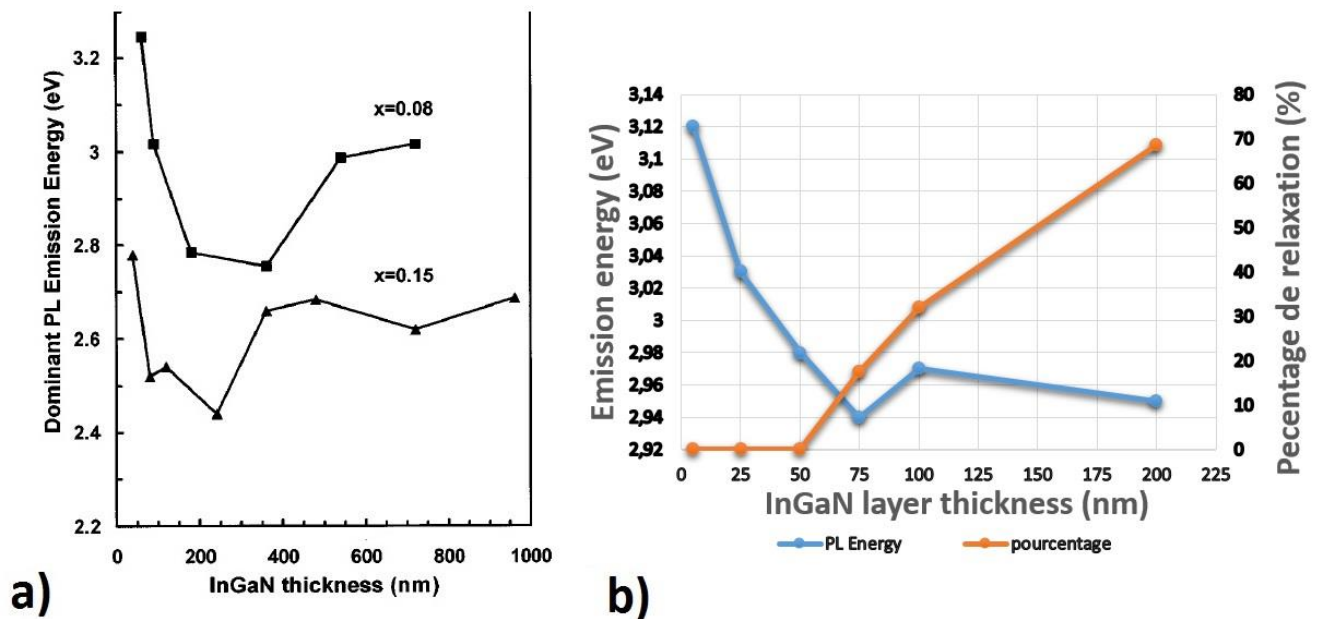


Figure 6.9 : la variation de l'énergie d'émission en PL pour les couches InGaN polaires<sup>167</sup> (a) et pour les couches semi polaires présentées faites pendant cette thèse (b) en fonction de l'épaisseur des couches InGaN. On a reporté la variation du taux de relaxation mesuré en figure 6.6.

## VI-2 : Fabrication d'une structure LED semi polaire sur SOI.

Après avoir étudié les couches InGaN métamorphiques et leur émissions en PL, une structure LED a ensuite été fabriquée pour la démonstration de la première LED semi polaire faite sur SOI. Une autre spécificité de cette structure LED est qu'elle contient une couche d'InGaN métamorphique de 50 nm d'épaisseur déposée sur 2  $\mu\text{m}$  de GaN coalescé déposée à 1130°C. Un seul puits quantique InGaN de 4 nm d'épaisseur est ensuite déposé sur la couche InGaN partiellement relaxée, des barrières de 10 nm et avec un pourcentage d'In visé dans le puit de 20%. Le schéma explicatif est montré dans la figure 6.10. Les LEDs utilisées pour l'extraction de la lumière font 200x200  $\mu\text{m}^2$  environ.



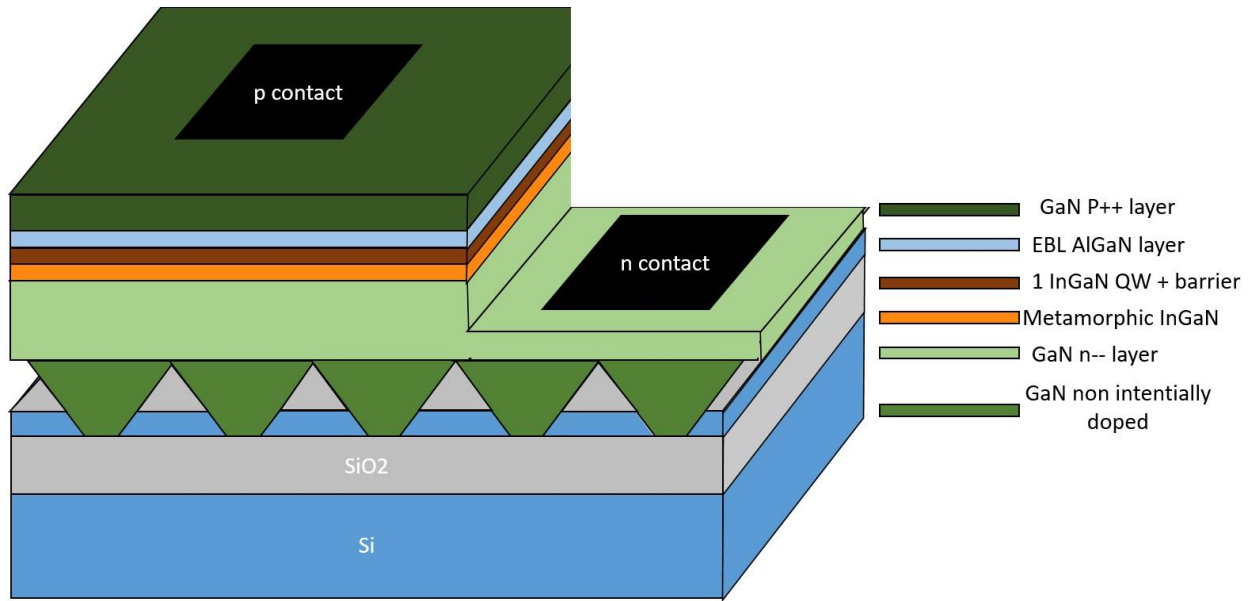


Figure 6.10 : schéma explicatif de la structure LED semi polaire sur SOI fabriquée dans ce travail de thèse qui inclue : une couche InGaIn métamorphique de 50 nm crue à 900°, un seul puits quantique de 4 nm cru à 845°C avec des barrières de 10 nm.

Quant aux propriétés électriques et optiques de la LED, des mesures d'électroluminescence ont été faites, qui montrent que la longueur d'onde d'émission, à 455nm, présente un décalage vers le bleu de 9 nm, quand le courant augmente entre 15 et 50 mA (figure 6.11) mais pas de décalage entre 50 et 100 mA.

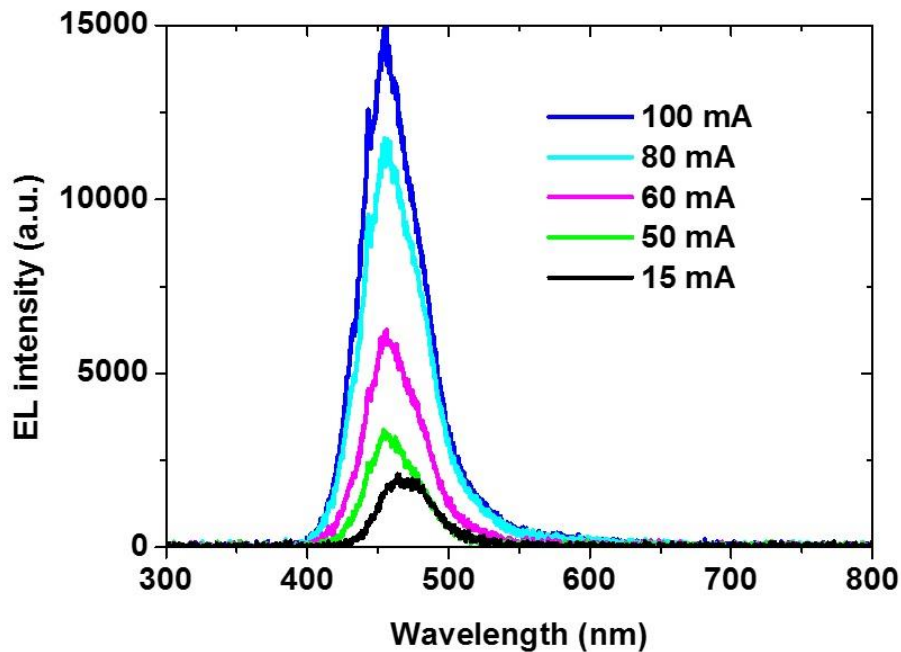


Figure 6.11 : spectre d'électroluminescence qui montre la variation de la longueur d'onde d'émission en fonction du courant.

Ceci nous montre sans doute qu'il y a un faible effet Stark dans le puits quantique, très rapidement écranté lorsque la densité de courant augmente. C'est effectivement ce qu'on attend de l'utilisation des orientations semi polaires. Les mesures de la densité de courant en fonction

de la tension ainsi que la puissance optique en fonction du courant sont montrées dans la figure 6.12. À 20 mA, la tension mesurée est de 4,9V. Par contre, la puissance optique fait 32 $\mu$ W à 100mA. L'efficacité quantique de cette LED est de l'ordre de 0,013% à 100 mA.

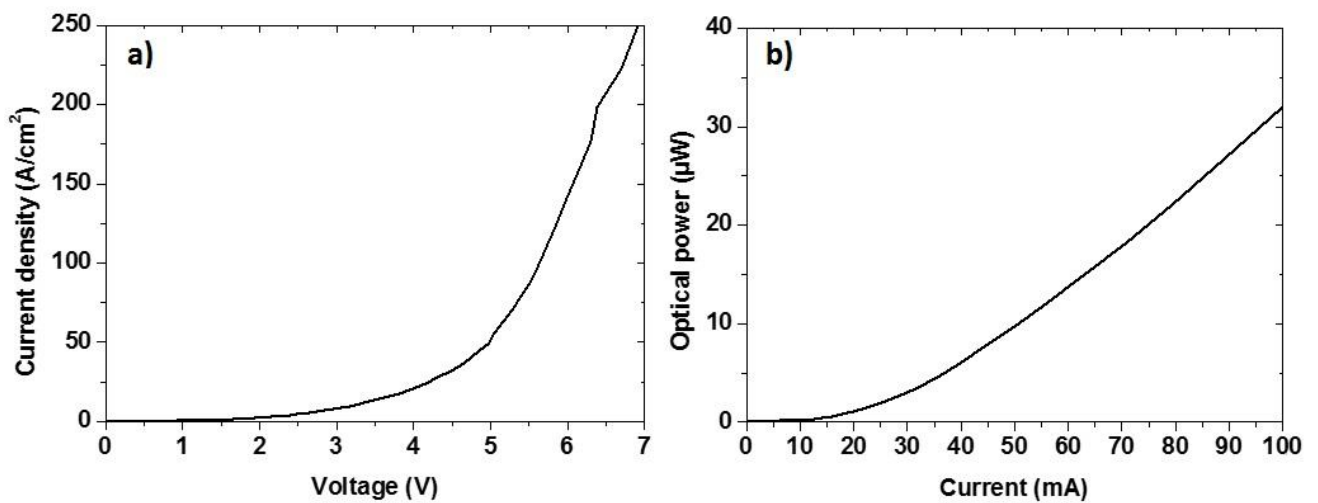


Figure 6.12 : a) la variation de la densité du courant en fonction de la tension appliquée. b) la variation de la puissance optique en fonction du courant injecté.

Il est important de mentionner que l'extraction de la lumière rencontre un problème important dans notre cas : le fait d'avoir un substrat non-transparent (SOI) nous oblige à extraire la lumière de la face avant, toujours avec une perte d'absorption. Des optimisations peuvent être faites d'abord par l'amélioration des puits quantiques InGaN dans l'hétérostructure, l'optimisation des paramètres de croissance de la couche GaN pour avoir une couche plus lisse (qui évite l'augmentation de la résistance des contacts) et en plus en mettant des miroirs pour récupérer plus de lumière diffusée. Ces valeurs de caractérisation, malgré la faible efficacité d'extraction, se présentent comme une démonstration et une preuve de concept de la faisabilité de LED semi polaires sur SOI, avec bien sûr un fort potentiel d'amélioration.

## Conclusion

Dans ce chapitre, des hétérostructures d'InGaN/ GaN à différentes épaisseurs ont été déposées. Ces couches sont graduellement relaxées sur la couche GaN à travers le phénomène de création des dislocations de misfit qui glissent vers l'interface InGaN/GaN à travers les plans de glissement (0001) inclinés dans les orientations semi polaires. La caractérisation de ces couches par CL, TEM et RX montre que notre couche finale est relaxée de 68 %. Ceci peut faciliter l'incorporation d'In dans les puits quantiques InGaN pour l'émission dans des plus grandes longueurs d'onde. Finalement, une structure LED semi polaire est fabriquée. Cette structure contient une couche InGaN métamorphique et un seul puits quantique à 20 % d'In. L'efficacité optique et électrique de cette LED reste à optimiser, mais démontre la faisabilité des LED semi polaires (10-11) sur des substrats de SOI structurés.

# Chapitre VII : Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse s'inscrit dans la recherche de méthodes de croissance optimisée pour l'obtention de couches de GaN semi polaires à très faible densité de défauts. De façon générale, cette recherche s'inscrit dans la thématique de réduction des effets liés à la polarisation dans les hétérostructures à base de nitrides d'éléments III pour augmenter l'efficacité d'émission de lumière. Les matériaux III-N non-polaires et semi polaires permettent en effet d'éliminer ou tout du moins réduire fortement ces effets de champ interne.

La recherche sur ce sujet est importante et deux types de substrats sont envisagés, le saphir ou le Si. Ces substrats ont des orientations telles qu'une structuration physique ou chimique permet de créer des facettes pour y initier la croissance de GaN, selon des méthodes que nous avons rappelées au début de ce manuscrit. Nous nous sommes intéressés dans cette thèse aux substrats du type Si qui présentent l'avantage d'être disponibles en grande dimension et à faible coût, ainsi que d'être compatibles avec les technologies d'intégration des composants optiques. La thèse précédente sur ce sujet (Michel Khoury, 2016), si elle avait permis de mettre en place et d'optimiser une méthodologie de croissance sur substrat Si, avait conclu à la difficulté de réduire davantage la densité de dislocations et l'occurrence de meltback etching. C'est dans ce sens que nous proposons d'utiliser des substrats de SOI. A notre connaissance, il s'agit du premier travail de croissance de GaN semi polaire (10-11) en MOCVD sur des substrats SOI. Le premier but était de réduire la densité de dislocations présentes dans les couches semi polaires lorsqu'elles sont épitaxiées sur Si, pour lequel il y avait peu de méthodes faciles à mettre en œuvre. Le deuxième but était l'élimination du phénomène de meltback etching qui faisait obstacle à la fiabilité de la croissance de III-N semi-polaires sur Si.

Le travail expérimental a consisté en deux objectifs majeurs : le premier était l'optimisation des procédés de structuration des substrats de SOI, qui s'est effectué dans la salle blanche du LETI au CEA Grenoble ; le deuxième était relié à la mise en place des procédés spécifiques pour la croissance de GaN sur SOI en MOCVD et la caractérisation des couches, qui a pris place au CRHEA. Cette thèse s'inscrit dans le cadre de la collaboration entre le CNRS / CRHEA et le CEA / LETI et était financée par le réseau Labex-GaN<sub>X</sub> et le CEA-LETI.

Concernant la structuration des substrats, le procédé technique a été basé sur les étapes techniques déjà mises en œuvre pour la structuration des substrats de Si massifs, fait dans le cadre de la thèse de M. Khoury. Des optimisations ont été nécessaires pour adapter les étapes avec la nouvelle structure de substrat SOI pour les adapter à la petite taille des facettes et le dépôt d'AlN avant le masque SiO<sub>2</sub> en IBS a permis d'éliminer la croissance parasite et d'obtenir une meilleure sélectivité.

En termes de croissance, la première étude a concerné la croissance de GaN (10-11) sur les substrats structurés de SOI, dont la couche supérieure est désorientée de 6°. La croissance a lieu sur les facettes inclinées de Si (111) obtenues après structuration. La croissance commence par la formation des pyramides qui, suite au changement des conditions de croissance sont

amenées à coalescer pour former une couche continue de GaN semi polaire. Il est important de remarquer la nécessité de changer les paramètres de croissance utilisés habituellement dans le cas de la croissance de GaN (10-11) sur des substrats de Si massifs pour lesquels les facettes de croissance sont beaucoup plus larges (3  $\mu\text{m}$ ): la taille des facettes utilisées dans ce travail est plus de 10 fois plus petite (150 nm). Ceci nécessite le changement des flux de précurseurs TMGa et  $\text{NH}_3$ , des pressions et d'autres paramètres pour éviter l'excès de matière à la surface. Nous avons démontré que ceci entraîne ensuite la croissance de GaN parasite sur les parties masquées et empêche la croissance sélective sur les facettes.

La caractérisation de la couche obtenue en CL montre une réduction drastique de la densité des dislocations d'un ordre de grandeur en comparaison avec celle dans le cas de GaN semi polaire sur Si massif pour lequel les facettes de croissance sont de taille importante. Les dislocations qui émergent à la surface sont regroupées dans des petites zones de largeur 200 nm par période (5  $\mu\text{m}$ ) environ, avec une densité moyenne sur la surface de  $4 \cdot 10^7/\text{cm}^2$ . En comparaison, la densité de dislocations obtenues pour des substrats de Si massifs est de  $3-4 \cdot 10^8/\text{cm}^2$ . Au-delà de cette réduction, un autre avantage de la croissance sur les substrats de SOI est l'élimination complète du meltback etching. Ceci provient de la taille réduite de la surface d'interaction entre le Ga et le Si et aux paramètres de croissance utilisés notamment la température et le flux de TMGa. Cette couche de GaN semi-polaire, contrainte en tension lorsque crue sur Si massif, est trouvée, par photoluminescence (PL), proche de la relaxation complète sur les substrats de SOI. Nous n'avons pas d'explication certaine mais ce résultat pourrait être expliqué soit par la déformation de la couche fine de Si supérieure au lieu de la déformation de la couche GaN, soit par le fait que la croissance ait lieu sur des facettes de petites dimensions diminuant ainsi l'empreinte du substrat. La densité des fautes d'empilement reste par contre à optimiser par le contrôle des paramètres de croissance pour limiter la croissance dans la direction  $-c$ .

Une deuxième voie pour une réduction supplémentaire de la densité de dislocation est d'utiliser la technique dite « aspect ratio trapping » (ART). Nous avons mis en place cette technique qui consiste à utiliser un masque épais pour bloquer les dislocations créées à la croissance sur les facettes. Les paramètres de croissance ont été du nouveau optimisés pour compenser la surface 'non épitaxiale' additionnelle créée par le masque  $\text{SiO}_2$  épais utilisé pour la technique. Nous avons observé que la densité de dislocations est réduite d'un ordre de grandeur environ pour atteindre, après la coalescence des bandes,  $7-8 \cdot 10^6/\text{cm}^2$ . A notre connaissance, cette valeur établit l'état de l'art pour le matériau GaN semi polaire. Un autre avantage de cette technique ART est l'absence des dislocations prismatiques qui se trouvent dans les couches de GaN sur SOI standards (non ART) et Si massifs. Nous n'avons pas encore d'explication précise pour expliquer la présence ou l'absence de ces dislocations prismatiques.

Sur ces couches de GaN à très faible densité de dislocations, une troisième étude a eu lieu: l'étude de la relaxation des couches épaisses d'InGaN (InGaN métamorphique) déposées sur des couches (buffer) de GaN. L'idée étant que, si des couches d'InGaN sans contrainte sont obtenues, ceci permettra une plus forte incorporation d'indium dans des puits quantiques d'InGaN déposés sur ces couches ceci permettant une émission à des longueurs d'onde plus grandes. La relaxation de ces couches prend avantage de l'inclinaison du plan de glissement primaire qui est dans notre cas le plan  $c$  incliné par rapport à la surface. Plusieurs couches d'InGaN à différentes épaisseurs ont été élaborées dans le but d'étudier ce phénomène de relaxation par la création des dislocations de misfit qui glissent à l'interface InGaN/GaN. La

caractérisation de ces couches par imagerie de cathodoluminescence et par TEM montre que la relaxation démarre au-delà de 10 nm d'épaisseur et d'une façon graduelle. A 200 nm, la couche InGaN est relaxée à 65% environ, d'après les mesures par cartographie d'espace réciproque en rayons X du tilt obtenu dans la couche par rapport au tilt théorique pour une relaxation complète selon notre orientation de surface. Par imagerie de cathodoluminescence, les dislocations, qui sont des centres de recombinaison non-radiatifs, apparaissent alignées à l'intérieur des bandes.

Pour exploiter l'idée que la relaxation de cette couche métamorphique permettra une meilleure incorporation d'In dans les puits quantiques, la dernière partie du travail a concerné la fabrication et l'étude de la première LED semi polaire de GaN sur des substrats de SOI. La caractérisation électrique de la LED donne une tension de 4,9 V à 20 mA tandis que la puissance optique, qui est bien sûr à optimiser, est de 32  $\mu$ W à 100 mA et l'EQE à cette intensité fait 0.013%. Cette réalisation préliminaire démontre la faisabilité de LEDs semi polaires sur les substrats SOI structurés (également sur Si structuré) émettant dans le bleu (450 nm) et se présente comme une preuve de concept avec évidemment un très fort potentiel d'optimisation.

Au-delà de cette première réalisation de LEDs, les résultats obtenus dans ce travail de thèse ouvrent de nombreuses perspectives à la fois pour l'amélioration et la compréhension de l'épitaxie et aussi pour la réalisation de dispositifs.

En effet, même si nous avons obtenu l'état de l'art en termes de densité de dislocations et que la contrainte est très nettement réduite (ce qui évite les problèmes de fissuration lors de la croissance sur Si) il reste encore un travail important d'optimisation de la croissance, notamment pour diminuer la densité de BSF, améliorer l'état de la surface et de façon générale les qualités structurales et optiques de la couche GaN et des couches InGaN métamorphiques. En termes de questions qui se posent, concernant la relaxation de la couche sur SOI standard et la présence d'une contrainte sur SOI ART, des mesures de RX devront être faites pour déterminer les paramètres de maille de la couche Si supérieure et vérifier si notre hypothèse de déformation de cette couche de Si est valable. Une deuxième question concerne l'inhomogénéité verticale de la concentration d'In dans les couches InGaN : des mesures EDX peuvent éventuellement donner une idée approximative de la distribution d'In dans la couche selon la profondeur et en balayant la surface ; ceci permettrait de savoir si cette différence de concentration est compatible avec le décalage en énergie vue dans les mesures PL. Même si le problème est résolu, la question qui persiste concerne l'origine du phénomène du meltback etching, malgré les études des paramètres de croissance faites dans ce travail de thèse pour connaître leur influence sur la création du meltback etching. Pourquoi est-ce que la couche AlN n'est pas suffisante dans le cas des croissances GaN sur des substrats structurés ? Est-ce que les paramètres de croissance non étudiés dans cette thèse (pression,  $\text{NH}_3$ ) affectent l'apparition du meltback ?

En termes d'applications, les avancées obtenues pendant cette thèse ouvrent la porte à la fabrication des  $\mu$ -LED semi polaires performantes. En effet, si les  $\mu$ -LEDs sont positionnées à l'endroit des zones quasiment sans dislocations, i.e. hors des zones de coalescence ou en évitant la coalescence, qui est la source des dislocations dans la couche finale on pourrait s'attendre à des efficacités radiatives nettement améliorées, notamment à plus grande longueur d'onde.

Enfin, une autre méthode possible pour éliminer les dislocations provenant des joints de coalescence est envisagée. Cette méthode, actuellement en développement pour l'orientation polaire de GaN, est la fabrication des nanopiliers de SOI. Cette idée s'appuie sur une technique développée à l'heure actuelle dans un projet mené dans le cadre de la collaboration CRHEA / LETI. La structuration des substrats demande un procédé pointu en salle blanche pour pouvoir fabriquer les nanopiliers (figure 7.1).

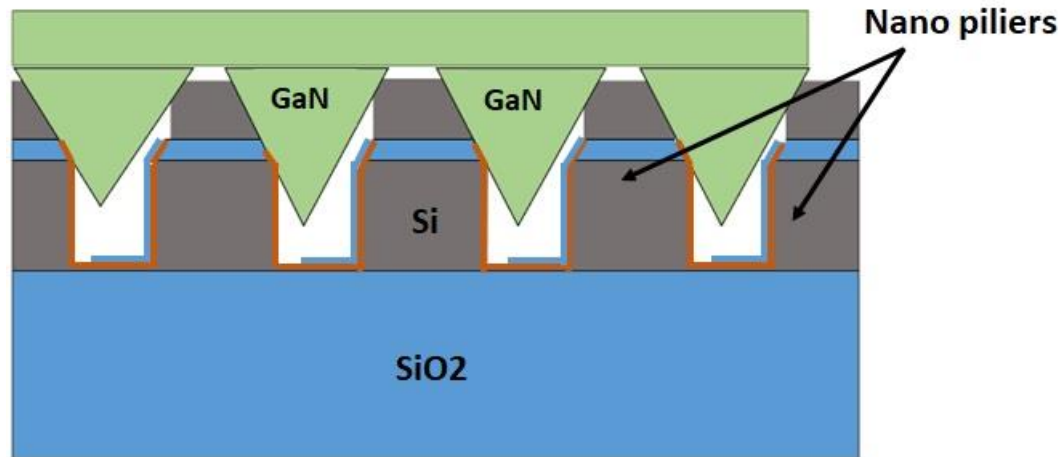


Figure 7.1 : schéma explication de la croissance de GaN (10-11) sur des nano piliers de SOI.

La croissance de GaN sur des piliers va éliminer la création des dislocations aux joints de coalescence. Ceci est dû à la rotation des piliers lors de la coalescence qui laisse la possibilité aux plans cristallins des deux îlots de GaN adjacents de s'ajuster et d'éviter la création des dislocations aux joints. Cette croissance, qui prend place toujours sur les facettes de Si, va atteindre la coalescence rapidement, ce qui évite, d'une part, tout changement de paramètre de croissance introduit pour éliminer le metlback etching qui peut stimuler la création des rugosités de surface et d'autre part, empêche à son tour la création des BSFs où les pyramides de GaN n'ont pas le temps pour pousser dans la direction  $-c$ . Ce type de croissance est déjà démontré par Shields et al<sup>168</sup> par la reprise de croissance sur des piliers de GaN polaire sur des substrats de Si massifs. Finalement, le fait de combiner la structuration des substrats en piliers avec la technique ART montre un potentiel gigantesque à l'égard de la réduction des dislocations dans les couches de GaN semi polaire sur SOI.

Pour conclure, et dans le but de profiter des avantages de la croissance de GaN semi polaire, comme déjà discuté, la croissance semi polaire homoépitaxiale a permis de réaliser des dispositifs semi polaires performants mais le prix élevé des substrats et leur taille trop faible ne permettent pas d'envisager un développement industriel. L'alternative qui est de recourir à l'hétéroépitaxie, n'est, à son tour, pas évidente (à cause des densités trop élevées de défauts cristallins, comme déjà mentionné). De nombreux efforts de recherche ont été dédiés, dans les dernières années, notamment au CRHEA, à l'amélioration de la qualité de couches GaN semi polaires, que ce soit sur saphir ou silicium. Ces travaux ont fait l'objet de plusieurs thèses au laboratoire, incluant celle-ci, qui ont pu amener à des résultats significatifs établissant l'état de



l'art en termes de densité de défauts cristallins pour les couches semi polaires de GaN sur saphir structuré (3S-PSS) et également sur les substrats de SOI comme présentés dans cette thèse. Ces couches de GaN ont permis de fabriquer des LEDs semi polaires émettant dans le vert et le jaune (550 nm)<sup>70</sup> et plus récemment de réaliser des lasers efficaces émettant à 440nm sur des couches GaN/3S-PSS\*.

Les résultats de cette thèse montrent qu'il est possible d'obtenir, en utilisant des substrats SOI, des qualités cristallines comparables sur silicium et sur saphir (voir figures 4.31 et 5.15). Les substrats de silicium présentent l'avantage majeur, en vue d'un développement industriel, d'être disponibles en grande taille. Les premières applications pouvant tirer bénéfice des couches de GaN semi polaires sur SOI de haute qualité sont celles classiquement visées par l'utilisation des orientations semi polaires, LEDs et lasers émettant du vert au rouge. On peut également viser des applications dans l'UV.

D'un point de vue plus général, la recherche sur les matériaux III-N semi polaires a été longtemps bloquée par la non-disponibilité de substrats/tremplins de bonne qualité cristalline. Le fait d'aujourd'hui disposer de couches de GaN semi polaires hétéroépitaxiées de haute qualité, de large taille et fabriquées à coût limité, ouvre la voie à l'imagination de la communauté des III-N pour le développement de nouvelles idées et applications.

---

\* *M. Khoury et al, résultat non publié.*

# Références

1. E. F. Schubert et al. Light emitting diodes. *Wiley Online Library* (2005).
2. Pankove, J. I., Miller, E. A. & Berkeyheiser, J. E. GaN blue light-emitting diodes. *J. Lumin.* **5**, 84–86 (1972).
3. Nakamura, S., Harada, Y. & Seno, M. Novel metalorganic chemical vapor deposition system for GaN growth. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2021–2023 (1991).
4. Nakamura Shuji et al. Thermal Annealing Effects on P-type Mg-doped GaN films. *Japanese Journal of Applied Physics*, *31* (1992) Pt. 2, No 2B (1991).
5. Amano, H., Kito, M., Hiramatsu, K. & Akasaki, I. P-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI). *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L2112–L2114 (1989).
6. Nakamura, S., Mukai, T. & Senoh, M. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1687–1689 (1994).
7. Khoury, M. Metal Organic Vapor Phase Epitaxy of Semipolar GaN on Patterned Silicon Substrates. (Université Nice-Sophia Antipolis, 2016).
8. Tendille, F. Ingénierie des défauts cristallins pour l'obtention de GaN semi-polaire hétéroépitaxié de haute qualité en vue d'applications optoélectroniques. (Université Nice-Sophia Antipolis, 2015).
9. Romanov, A. E., Baker, T. J., Nakamura, S., Speck, J. S. & ERATO/JST UCSB Group. Strain-induced polarization in wurtzite III-nitride semipolar layers. *J. Appl. Phys.* **100**, 023522 (2006).
10. Fujito, K. *et al.* High-quality nonpolar *m* -plane GaN substrates grown by HVPE. *Phys. Status Solidi A* **205**, 1056–1059 (2008).

11. Grzegory, I. & Porowski, S. GaN substrates for molecular beam epitaxy growth of homoepitaxial structures. *Thin Solid Films* **367**, 281–289 (2000).
12. Otte, H. M. & Crocker, A. G. Crystallographic Formulae for Hexagonal Lattices. *Phys. Status Solidi B* **9**, 441–450 (1965).
13. Daudin, B., Rouvière, J. L. & Arlery, M. Polarity determination of GaN films by ion channeling and convergent beam electron diffraction. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2480–2482 (1996).
14. Stutzmann, M. *et al.* Playing with Polarity. *Phys. Status Solidi B* **228**, 505–512 (2001).
15. Romanov, A. E. *et al.* Basal plane misfit dislocations and stress relaxation in III-nitride semipolar heteroepitaxy. *J. Appl. Phys.* **109**, 103522 (2011).
16. Romanyuk, O., Jiříček, P., Paskova, T. & Bartoš, I. Polarity of semipolar wurtzite crystals: X-ray photoelectron diffraction from GaN{10-11} and GaN{20-21} surfaces. *J. Appl. Phys.* **116**, 104909 (2014).
17. Arroyo Rojas Dasilva, Y. *et al.* Defect structure in heteroepitaxial semipolar (11-22) (Ga, Al)N. *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 355802 (2010).
18. Baron, N. Optimisation de l'épitaxie sous jets moléculaires d'hétérostructures à base de GaN : application aux transistors à haute mobilité d'électrons sur substrat silicium. (Université Sophia Antipolis, 2009).
19. Tisch, U., Finkman, E. & Salzman, J. The anomalous bandgap bowing in GaAsN. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 463–465 (2002).
20. InGaN/GaN single-quantum-well microdisks. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 242101 (2012).
21. Gil, B. Group III Nitride semiconductor compounds. *Oxford science publications* (1998).
22. Kuo, C. P., Vong, S. K., Cohen, R. M. & Stringfellow, G. B. Effect of mismatch strain on band gap in III-V semiconductors. *J. Appl. Phys.* **57**, 5428–5432 (1985).

23. Yan, Q., Rinke, P., Janotti, A., Scheffler, M. & Van de Walle, C. G. Effects of strain on the band structure of group-III nitrides. *Phys. Rev. B* **90**, (2014).
24. Martin, J. Etude par Epitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMetalliques de la croissance selective de Nano-Hetero-Structures de materiaux a base de GaN. (Université Paul Verlaine-Metz, 2009).
25. Cottrell, A. H., Gordon & Breach. *Theory of crystal dislocations*. (1964).
26. Mion, C., Muth, J. F., Preble, E. A. & Hanser, D. Thermal conductivity, dislocation density and GaN device design. *Superlattices Microstruct.* **40**, 338–342 (2006).
27. Takeya, M. *et al.* Degradation in AlGaInN lasers. *Phys. Status Solidi C* **0**, 2292–2295 (2003).
28. Cheng, K., Leys, M., Degroote, S., Germain, M. & Borghs, G. High quality GaN grown on silicon (111) using a SixNy interlayer by metal-organic vapor phase epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 192111 (2008).
29. Xie, J., Chevtchenko, S. A., Özgür, Ü. & Morkoç, H. Defect reduction in GaN epilayers grown by metal-organic chemical vapor deposition with *in situ* SiNx nanonetwork. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 262112 (2007).
30. Tanikawa, T., Kagohashi, Y., Honda, Y., Yamaguchi, M. & Sawaki, N. Reduction of dislocations in a (11-22)GaN grown by selective MOVPE on (113)Si. *J. Cryst. Growth* **311**, 2879–2882 (2009).
31. Baker, T. J., Haskell, B. A., Wu, F., Speck, J. S. & Nakamura, S. Characterization of planar semipolar gallium nitride films on sapphire substrates. *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L154 (2006).
32. Blank, H., Delavignette, P., Gevers, R. & Amelinckx, S. Fault Structures in Wurtzite. *Phys. Status Solidi B* **7**, 747–764 (1964).

33. Ernst, F. & Pirouz, P. The formation mechanism of planar defects in compound semiconductors grown epitaxially on {100} silicon substrates. *J. Mater. Res.* **4**, 834–842 (1989).
34. Vennegues, P. Propriétés structurales de films de semi-conducteurs wurtzite hétéroépitaxiés selon des orientations non- et semi-polaires. *Univ. Nice Sophia Antipolis* (2009).
35. Vennégues, P. *et al.* On the origin of basal stacking faults in nonpolar wurtzite films epitaxially grown on sapphire substrates. *J. Appl. Phys.* **112**, 113518 (2012).
36. Lähnemann, J. *et al.* Luminescence associated with stacking faults in GaN. *J. Phys. Appl. Phys.* **47**, 423001 (2014).
37. Bernardini, F., Fiorentini, V. & Vanderbilt, D. Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides. *Phys. Rev. B* **56**, R10024–R10027 (1997).
38. Ambacher, O. *et al.* Role of Spontaneous and Piezoelectric Polarization Induced Effects in Group-III Nitride Based Heterostructures and Devices. *Phys. Status Solidi B* **216**, 381–389 (1999).
39. Takeuchi, T. *et al.* Determination of piezoelectric fields in strained GaInN quantum wells using the quantum-confined Stark effect. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1691–1693 (1998).
40. Gessmann, T. *et al.* Ohmic contacts to *p*-type GaN mediated by polarization fields in thin  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  capping layers. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 986–988 (2002).
41. Waltereit, P. *et al.* Nitride semiconductors free of electrostatic fields for efficient white light-emitting diodes. *Nature* **406**, 865–868 (2000).
42. B. Gil *et al.* An evaluation of the growth of nitrides on semipolar substrates using two indicators. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 1(6):268-270 · (2007).

43. Kozłowski, G., Corbett, B. & Schulz, S. Color stability, wave function overlap and leakage currents in InGaN-based LED structures: the role of the substrate orientation. *Semicond. Sci. Technol.* **30**, 055014 (2015).
44. Brault, J. *et al.* Polar and semipolar GaN/Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>N nanostructures for UV light emitters. *Semicond. Sci. Technol.* **29**, 084001 (2014).
45. Young, E. C. *et al.* Ultraviolet light emitting diodes by ammonia molecular beam epitaxy on metamorphic (20-21) AlGaIn/GaN buffer layers. *J. Cryst. Growth* **425**, 389–392 (2015).
46. Northrup, J. E. & Neugebauer, J. Indium-induced changes in GaN (0001) surface morphology. *Phys. Rev. B* **60**, R8473 (1999).
47. Northrup, J. E. GaN and InGaIn(11-22) surfaces: Group-III adlayers and indium incorporation. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 133107 (2009).
48. Zhao, Y. *et al.* Indium incorporation and emission properties of nonpolar and semipolar InGaIn quantum wells. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 201108 (2012).
49. Wernicke, T. *et al.* Indium incorporation and emission wavelength of polar, nonpolar and semipolar InGaIn quantum wells. *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 024014 (2012).
50. Piprek, J. Efficiency droop in nitride-based light-emitting diodes. *Phys. Status Solidi A* **207**, 2217–2225 (2010).
51. Meyaard, D. S. *et al.* On the temperature dependence of electron leakage from the active region of GaInN/GaN light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 041112 (2011).
52. Alfaraj, N. Advanced characterization of visible light-emitting diodes. *Unpublished* (2017). doi:10.13140/rg.2.2.18019.66087
53. Iveland, J., Martinelli, L., Peretti, J., Speck, J. S. & Weisbuch, C. Direct Measurement of Auger Electrons Emitted from a Semiconductor Light-Emitting Diode under Electrical



- Injection: Identification of the Dominant Mechanism for Efficiency Droop. *Phys. Rev. Lett.* **110**, (2013).
54. Kioupakis, E., Rinke, P., Delaney, K. T. & Van de Walle, C. G. Indirect Auger recombination as a cause of efficiency droop in nitride light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 161107 (2011).
55. Pan, C.-C. *et al.* High-Power, Low-Efficiency-Droop Semipolar (20-21) Single-Quantum-Well Blue Light-Emitting Diodes. *Appl. Phys. Express* **5**, 062103 (2012).
56. Ryu, H.-Y., Shin, D.-S. & Shim, J.-I. Analysis of efficiency droop in nitride light-emitting diodes by the reduced effective volume of InGaN active material. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 131109 (2012).
57. David, A. *et al.* Carrier distribution in (0001) InGaN/GaN multiple quantum well light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 053502 (2008).
58. Srinivasan, S. *et al.* Slip systems and misfit dislocations in InGaN epilayers. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5187–5189 (2003).
59. J.-M. Bethoux. Relaxation des contraintes dans les hétérostructures épaisses (Al,Ga)N une piste originale pour la réalisation de diodes électroluminescentes à cavité résonante. (Université Nice-Sophia Antipolis, 2004).
60. Hsu, P. S. *et al.* Misfit dislocation formation via pre-existing threading dislocation glide in (11-22) semipolar heteroepitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 081912 (2011).
61. Young, E. C. *et al.* compositionally graded relaxed AlGaN buffers on semipolar GaN for mid-ultraviolet emission. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 142109 (2012).
62. Koslow, I. L. *et al.* Onset of plastic relaxation in semipolar (11-22)  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  heterostructures. *J. Cryst. Growth* **388**, 48–53 (2014).

63. Cruz, S. C., Keller, S., Mates, T. E., Mishra, U. K. & DenBaars, S. P. Crystallographic orientation dependence of dopant and impurity incorporation in GaN films grown by metalorganic chemical vapor deposition. *J. Cryst. Growth* **311**, 3817–3823 (2009).
64. Lahourcade, L. *et al.* Mg doping and its effect on the semipolar GaN(11-22) growth kinetics. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 171908 (2009).
65. Sawaki, N. *et al.* Growth and properties of semi-polar GaN on a patterned silicon substrate. *J. Cryst. Growth* **311**, 2867–2874 (2009).
66. Feezell, D. F., Schmidt, M. C., DenBaars, S. P. & Nakamura, S. Development of Nonpolar and Semipolar InGaN/GaN Visible Light-Emitting Diodes. *MRS Bull.* **34**, 318–323 (2009).
67. Koslow, I. L. *et al.* High Power and High Efficiency Blue InGaN Light Emitting Diodes on Free-Standing Semipolar (30-31) Bulk GaN Substrate. *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 080203 (2010).
68. Zhao, Y. *et al.* 30-mW-Class High-Power and High-Efficiency Blue Semipolar (10-11) InGaN/GaN Light-Emitting Diodes Obtained by Backside Roughening Technique. *Appl. Phys. Express* **3**, 102101 (2010).
69. Damilano, B. & Gil, B. Yellow–red emission from (Ga,In)N heterostructures. *J. Phys. Appl. Phys.* **48**, 403001 (2015).
70. Li, H. *et al.* Efficient Semipolar (11–22) 550 nm Yellow/Green InGaN Light-Emitting Diodes on Low Defect Density (11–22) GaN/Sapphire Templates. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 36417–36422 (2017).
71. Zhong, H. *et al.* Demonstration of high power blue-green light emitting diode on semipolar (11-22) bulk GaN substrate. *Electron. Lett.* **43**, 825–827 (2007).
72. Sato, H. *et al.* Optical properties of yellow light-emitting diodes grown on semipolar (11-22) bulk GaN substrates. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 221110 (2008).

73. Zhao, Y. *et al.* Green Semipolar (20-2-1) InGaN Light-Emitting Diodes with Small Wavelength Shift and Narrow Spectral Linewidth. *Appl. Phys. Express* **6**, 062102 (2013).
74. Huang, C.-Y. *et al.* Demonstration of 505 nm laser diodes using wavelength-stable semipolar (20-2-1) InGaN/GaN quantum wells. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 241115 (2011).
75. Yoshizumi, Y. *et al.* Continuous-Wave Operation of 520 nm Green InGaN-Based Laser Diodes on Semi-Polar {20-21} GaN Substrates. *Appl. Phys. Express* **2**, 092101 (2009).
76. Adachi, M. *et al.* Low Threshold Current Density InGaN Based 520–530 nm Green Laser Diodes on Semi-Polar {20-21} Free-Standing GaN Substrates. *Appl. Phys. Express* **3**, 121001 (2010).
77. Enya, Y. *et al.* 531 nm Green Lasing of InGaN Based Laser Diodes on Semi-Polar {20-21} Free-Standing GaN Substrates. *Appl. Phys. Express* **2**, 082101 (2009).
78. Fellows, N., Sato, H., Masui, H., DenBaars, S. P. & Nakamura, S. Increased Polarization Ratio on Semipolar (11-22) InGaN/GaN Light-Emitting Diodes with Increasing Indium Composition. *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 7854–7856 (2008).
79. Kucharski, R. *et al.* Non-polar and semi-polar ammonothermal GaN substrates. *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 024007 (2012).
80. Hashimoto, T., Wu, F., Speck, J. S. & Nakamura, S. A GaN bulk crystal with improved structural quality grown by the ammonothermal method. *Nat. Mater.* **6**, 568–571 (2007).
81. Dwiliński, R. *et al.* Excellent crystallinity of truly bulk ammonothermal GaN. *J. Cryst. Growth* **310**, 3911–3916 (2008).
82. Ploch, S. *et al.* Orientation control of GaN and grown on sapphire by metal-organic vapor phase epitaxy. *J. Cryst. Growth* **312**, 2171–2174 (2010).
83. Ravash, R., Blaesing, J., Dadgar, A. & Krost, A. Semipolar single component GaN on planar high index Si (11h) substrates. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 142102 (2010).

84. Baker, T. J. *et al.* Characterization of Planar Semipolar Gallium Nitride Films on Spinel Substrates. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L920–L922 (2005).
85. Bougrioua, Z. *et al.* Reduction of stacking faults in (11-20) and (11-22) GaN films by ELO techniques and benefit on GaN wells emission. *Phys. Status Solidi A* **204**, 282–289 (2007).
86. Dadgar, A. *et al.* Eliminating stacking faults in semi-polar GaN by AlN interlayers. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 021905 (2011).
87. Honda, Y., Kameshiro, N., Yamaguchi, M. & Sawaki, N. Growth of (1-101) GaN on a 7-degree off-oriented (001)Si substrate by selective MOVPE. *J. Cryst. Growth* **242**, 82–86 (2002).
88. Tanikawa, T., Hikosaka, T., Honda, Y., Yamaguchi, M. & Sawaki, N. Growth of semi-polar (11-22) GaN on a (113) Si substrate by selective MOVPE. *Phys. Status Solidi C* **5**, 2966–2968 (2008).
89. Schwaiger, S. *et al.* Planar semipolar (10-11) GaN on (11-23) sapphire. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 231905 (2010).
90. Okada, N., Kurisu, A., Murakami, K. & Tadatomo, K. Growth of Semipolar (11-22) GaN Layer by Controlling Anisotropic Growth Rates in *r*-Plane Patterned Sapphire Substrate. *Appl. Phys. Express* **2**, 091001 (2009).
91. Okada, N., Oshita, H., Yamane, K. & Tadatomo, K. High-quality {20-21} GaN layers on patterned sapphire substrate with wide-terrace. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 242103 (2011).
92. Krost, A. & Dadgar, A. GaN-based optoelectronics on silicon substrates. *Mater. Sci. Eng. B* **93**, 77–84 (2002).
93. Dadgar, A. Sixteen years GaN on Si: Sixteen years GaN on Si. *Phys. Status Solidi B* **252**, 1063–1068 (2015).

94. Ishikawa, H. *et al.* GaN on Si Substrate with AlGaN/AlN Intermediate Layer. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L492–L494 (1999).
95. T.W. Weeks Jr *et al.* Gallium nitride materials and methods. (2003).
96. Marchand, H. *et al.* Metalorganic chemical vapor deposition of GaN on Si (111): Stress control and application to field-effect transistors. *J. Appl. Phys.* **89**, 7846–7851 (2001).
97. Feltin, E. *et al.* Crack-Free Thick GaN Layers on Silicon (111) by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy. *Phys. Status Solidi A* **188**, 531–535 (2001).
98. Dadgar, A. *et al.* Thick, crack-free blue light-emitting diodes on Si (111) using low-temperature AlN interlayers and *in situ* SixNy masking. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3670–3672 (2002).
99. Schenk, H. P. D. *et al.* Growth of thick, continuous GaN layers on 4-in. Si substrates by metalorganic chemical vapor deposition. *J. Cryst. Growth* **314**, 85–91 (2011).
100. Nishinaka, J., Funato, M., Kido, R. & Kawakami, Y. InGaN/AlGaN stress compensated superlattices coherently grown on semipolar (11-22) GaN substrates: InGaN/AlGaN stress compensated superlattices on semipolar GaN. *Phys. Status Solidi B* **253**, 78–83 (2016).
101. Pristovsek, M. *et al.* Low defect large area semi-polar (112) GaN grown on patterned (113) silicon: Semi-polar (112) GaN grown on patterned (113) Si. *Phys. Status Solidi B* **252**, 1104–1108 (2015).
102. Honda, Y., Kuroiwa, Y., Yamaguchi, M. & Sawaki, N. Growth of GaN free from cracks on a (111) Si substrate by selective metalorganic vapor-phase epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 222–224 (2002).
103. Chen, G.-T., Chang, S.-P., Chyi, J.-I. & Chang, M.-N. Growth and characterization of crack-free semipolar {1-101}InGaN/GaN multiple-quantum well on V-grooved (001)Si substrates. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 241904 (2008).

104. Dadgar, A. *et al.* Crack-Free InGaN/GaN Light Emitters on Si(111). *Phys. Status Solidi A* **188**, 155–158 (2001).
105. Dadgar, A. *et al.* Metalorganic chemical vapor phase epitaxy of gallium-nitride on silicon. *Phys. Status Solidi C* **0**, 1583–1606 (2003).
106. Lu, Y. *et al.* Influence of the growth temperature of the high-temperature AlN buffer on the properties of GaN grown on Si(111) substrate. *J. Cryst. Growth* **263**, 4–11 (2004).
107. Khoury, M., Tottereau, O., Feuillet, G., Vennéguès, P. & Zúñiga-Pérez, J. Evolution and prevention of meltback etching: Case study of semipolar GaN growth on patterned silicon substrates. *J. Appl. Phys.* **122**, 105108 (2017).
108. Yu, X. MOCVD Growth of Novel GaN Materials on Silicon Substrates. (University of Sheffield, 2017).
109. Ishikawa, H. *et al.* Thermal stability of GaN on (111) Si substrate. *J. Cryst. Growth* **189–190**, 178–182 (1998).
110. Zulehner, W. CZOCHRALSKI GROWTH OF SILICON. *J. Cryst. Growth* **65** 1983 189-213
111. Lu, Z. & Kimbel, S. Growth of 450mm diameter semiconductor grade silicon crystals. *J. Cryst. Growth* **318**, 193–195 (2011).
112. Schubert, M. F. *et al.* Effect of dislocation density on efficiency droop in GaInN/GaN light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 231114 (2007).
113. Sugahara, T. *et al.* Direct evidence that dislocations are non-radiative recombination centers in GaN. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L398 (1998).
114. Marino, F. A. *et al.* Effects of Threading Dislocations on AlGaIn/GaN High-Electron Mobility Transistors. *IEEE Trans. Electron Devices* **57**, 353–360 (2010).

115. Dai, Q. *et al.* Internal quantum efficiency and nonradiative recombination coefficient of GaInN/GaN multiple quantum wells with different dislocation densities. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 111109 (2009).
116. Kneissl, M. *et al.* Advances in group III-nitride-based deep UV light-emitting diode technology. *Semicond. Sci. Technol.* **26**, 014036 (2011).
117. Mion, C., Muth, J. F., Preble, E. A. & Hanser, D. Accurate dependence of gallium nitride thermal conductivity on dislocation density. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 092123 (2006).
118. Vennéguès, P. Defect reduction methods for III-nitride heteroepitaxial films grown along nonpolar and semipolar orientations. *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 024004 (2012).
119. Zakharov, D. N. *et al.* Structural TEM study of nonpolar a -plane gallium nitride grown on (11-20) 4 H -SiC by organometallic vapor phase epitaxy. *Phys. Rev. B* **71**, (2005).
120. Funato, M. *et al.* Blue, Green, and Amber InGaN/GaN Light-Emitting Diodes on Semipolar {11-22} GaN Bulk Substrates. *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L659–L662 (2006).
121. Hollander, J. L., Kappers, M. J., McAleese, C. & Humphreys, C. J. Improvements in a-plane GaN crystal quality by a two-step growth process. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 101104 (2008).
122. Chakraborty, A. *et al.* Defect reduction in nonpolar a-plane GaN films using *in situ* SiNx nanomask. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 041903 (2006).
123. Bläsing, J. *et al.* Growth and characterization of stacking fault reduced GaN (10-13) on sapphire. *J. Phys. Appl. Phys.* **46**, 125308 (2013).
124. Iwaya, M. *et al.* Reduction of etch pit density in organometallic vapor phase epitaxy-grown GaN on sapphire by insertion of a low-temperature-deposited buffer layer between high-temperature-grown GaN. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L316 (1998).



125. Johnston, C. F., Kappers, M. J. & Humphreys, C. J. Microstructural evolution of nonpolar (11-20) GaN grown on (1-102) sapphire using a 3D-2D method. *J. Appl. Phys.* **105**, 073102 (2009).
126. Moram, M. A., Johnston, C. F., Kappers, M. J. & Humphreys, C. J. Defect reduction in nonpolar and semipolar GaN using scandium nitride interlayers. *J. Cryst. Growth* **311**, 3239–3242 (2009).
127. Jeong, J. *et al.* Improved performance of semi-polar (11-22) GaN-based light-emitting diodes grown on SiN<sub>x</sub> interlayer. *J. Cryst. Growth* **370**, 114–119 (2013).
128. Beaumont, B., Vennéguès, P. & Gibart, P. Epitaxial lateral overgrowth of GaN. *Phys. Status Solidi B* **227**, 1–43 (2001).
129. Albert, S. *et al.* Selective area growth of GaN nanostructures: A key to produce high quality (11–20) a-plane pseudo-substrates. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 091902 (2014).
130. Vennéguès, P., Beaumont, B., Bousquet, V., Vaille, M. & Gibart, P. Reduction mechanisms for defect densities in GaN using one- or two-step epitaxial lateral overgrowth methods. *J. Appl. Phys.* **87**, 4175–4181 (2000).
131. Hiramatsu, K. *et al.* Fabrication and characterization of low defect density GaN using facet-controlled epitaxial lateral overgrowth (FACELO). *J. Cryst. Growth* **221**, 316–326 (2000).
132. Gibart, P. Metal organic vapour phase epitaxy of GaN and lateral overgrowth. *Rep. Prog. Phys.* **67**, 667–715 (2004).
133. Ni, X. *et al.* Epitaxial lateral overgrowth of (11-22) semipolar GaN on (1-100) m-plane sapphire by metalorganic chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 182109 (2007).
134. Hao, M. *et al.* Configuration of dislocations in lateral overgrowth GaN films. *J. Appl. Phys.* **85**, 6497–6501 (1999).

135. Tanaka, S., Kawaguchi, Y., Sawaki, N., Hibino, M. & Hiramatsu, K. Defect structure in selective area growth GaN pyramid on (111)Si substrate. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2701–2703 (2000).
136. Kriouche, N., Vennéguès, P., Nemoz, M., Nataf, G. & De Mierry, P. Stacking faults blocking process in (11–22) semipolar GaN growth on sapphire using asymmetric lateral epitaxy. *J. Cryst. Growth* **312**, 2625–2630 (2010).
137. de Mierry, P., Kriouche, N., Nemoz, M. & Nataf, G. Improved semipolar (11-22) GaN quality using asymmetric lateral epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 191903 (2009).
138. Tendille, F., Martin, D., Vennéguès, P., Grandjean, N. & De Mierry, P. Selective heteroepitaxy on deeply grooved substrate: A route to low cost semipolar GaN platforms of bulk quality. *Appl. Phys. Lett.* **109**, 082101 (2016).
139. Khoury, M. *et al.* Defect blocking via laterally induced growth of semipolar (10-11) GaN on patterned substrates. *J. Phys. Appl. Phys.* **49**, 475104 (2016).
140. Roder, C. *et al.* Stress and wafer bending of a-plane GaN layers on r-plane sapphire substrates. *J. Appl. Phys.* **100**, 103511 (2006).
141. Moram, M. A., Johnston, C. F., Hollander, J. L., Kappers, M. J. & Humphreys, C. J. Understanding x-ray diffraction of nonpolar gallium nitride films. *J. Appl. Phys.* **105**, 113501 (2009).
142. Moram, M. A., Johnston, C. F., Kappers, M. J. & Humphreys, C. J. The effects of film surface roughness on x-ray diffraction of nonpolar gallium nitride films. *J. Phys. Appl. Phys.* **42**, 135407 (2009).
143. Paskova, T. *et al.* High-quality bulk a-plane GaN sliced from boules in comparison to heteroepitaxially grown thick films on r-plane sapphire. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 051914 (2006).

144. Yacobi, B. G. & Holt, D. B. Cathodoluminescence scanning electron microscopy of semiconductors. *J. Appl. Phys.* **59**, R1–R24 (1986).
145. Martin, R. W. *et al.* Cathodoluminescence spectral mapping of III-nitride structures. *Phys. Status Solidi A* **201**, 665–672 (2004).
146. Khoury, M. *et al.* Imaging and counting threading dislocations in c-oriented epitaxial GaN layers. *Semicond. Sci. Technol.* **28**, 035006 (2013).
147. Rebane, Y. T., Shreter, Y. G. & Albrecht, M. Stacking Faults as Quantum Wells for Excitons in Wurtzite GaN. *Phys. Status Solidi A* **164**, 141–144 (1997).
148. Stampfl, C. & Van de Walle, C. G. Energetics and electronic structure of stacking faults in AlN, GaN, and InN. *Phys. Rev. B* **57**, R15052 (1998).
149. M. Albrecht *et al.* Luminescence related to stacking faults in heteroepitaxially grown wurtzite GaN”.MRS Proceedings. *Vol. 468. Cambridge Univ Press.* 293 (1997).
150. Zhang, J. *et al.* Impact of charged basal stacking faults on the mobility of two-dimensional electron gas in nonpolar *a* -plane AlGaIn/GaN heterostructures. *Semicond. Sci. Technol.* **30**, 085007 (2015).
151. Solomon, G. S. *et al.* Combined hydride and metal organic vapor-phase epitaxy of GaN on sapphire. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 181912 (2005).
152. Laconte, Jean *et al.* *Micromachined Thin-Film Sensors for SOI-CMOS Co-Integration.* Springer. (2006).
153. Marc J. Madou. *Fundamentals of Microfabrication and Nanotechnology.* CRC PRESS. (2011).
154. Tendille, F., De Mierry, P., Vennéguès, P., Chenot, S. & Teisseire, M. Defect reduction method in (11-22) semipolar GaN grown on patterned sapphire substrate by MOCVD: Toward heteroepitaxial semipolar GaN free of basal stacking faults. *J. Cryst. Growth* **404**, 177–183 (2014).

155. Gühne, T. *et al.* Band-edge photoluminescence and reflectivity of nonpolar (11-20) and semipolar (11-22) GaN formed by epitaxial lateral overgrowth on sapphire. *Phys. Rev. B* **77**, (2008).
156. Okada, N. *et al.* Generation of dislocation clusters by glide *m* -planes in semipolar GaN layers: Generation of dislocation clusters in semipolar GaN layers. *Phys. Status Solidi A* **211**, 736–739 (2014).
157. Gühne, T., Bougrioua, Z., Vennéguès, P., Leroux, M. & Albrecht, M. Cathodoluminescence spectroscopy of epitaxial-lateral-overgrown nonpolar (11-20) and semipolar (11-22) GaN in relation to microstructural characterization. *J. Appl. Phys.* **101**, 113101 (2007).
158. Vennéguès, P., Tendille, F. & De Mierry, P. Study of defect management in the growth of semipolar (11-22) GaN on patterned sapphire. *J. Phys. Appl. Phys.* **48**, 325103 (2015).
159. A. Watanabe *et al.* The growth of single crystalline GaN on a Si substrate using AlN as an intermediate layer. *Journal of Crystal Growth* **128**, 391-396 (1993).
160. Langdo, T. A. *et al.* High quality Ge on Si by epitaxial necking. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3700–3702 (2000).
161. Park, J.-S. *et al.* Defect reduction of selective Ge epitaxy in trenches on Si(001) substrates using aspect ratio trapping. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 052113 (2007).
162. Fiorenza, J. G. *et al.* (Invited) Aspect Ratio Trapping: A Unique Technology for Integrating Ge and III-Vs with Silicon CMOS. in 963–976 (2010). doi:10.1149/1.3487628
163. Park, J.-S. *et al.* Low-Defect-Density Ge Epitaxy on Si(001) Using Aspect Ratio Trapping and Epitaxial Lateral Overgrowth. *Electrochem. Solid-State Lett.* **12**, H142 (2009).

164. Li, J. Z. *et al.* Monolithic Integration of GaAs/InGaAs Lasers on Virtual Ge Substrates via Aspect-Ratio Trapping. *J. Electrochem. Soc.* **156**, H574 (2009).
165. Mantach, R. *et al.* Semipolar (10-11) GaN growth on silicon-on-insulator substrates: Defect reduction and meltback etching suppression. *J. Appl. Phys.* **125**, 035703 (2019).
166. Hardy, M. T. *et al.* Trace analysis of non-basal plane misfit stress relaxation in  $\delta$ 202 1P and  $\delta$ 303 1 P semipolar InGaN/GaN heterostructures. *Appl Phys Lett* **5** (2012).
167. Parker, C. A. *et al.* Determination of the critical layer thickness in the InGaN/GaN heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2776–2778 (1999).
168. Shields, P. *et al.* Nanopendeo coalescence overgrowth of GaN on etched nanorod array. *Phys. Status Solidi C* **8**, 2334–2336 (2011).