



**HAL**  
open science

# Ingénierie des défauts cristallins pour l'obtention de GaN semi-polaire hétéroépitaxié de haute qualité en vue d'applications optoélectroniques

Florian Tendille

## ► To cite this version:

Florian Tendille. Ingénierie des défauts cristallins pour l'obtention de GaN semi-polaire hétéroépitaxié de haute qualité en vue d'applications optoélectroniques. Autre [cond-mat.other]. Université Nice Sophia Antipolis, 2015. Français. NNT : 2015NICE4094 . tel-02947430

**HAL Id: tel-02947430**

**<https://theses.hal.science/tel-02947430>**

Submitted on 24 Sep 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.

UNIVERSITE NICE-SOPHIA ANTIPOLIS - UFR Sciences  
Ecole Doctorale de Sciences Fondamentales et Appliquées

# THESE

pour obtenir le titre de  
**Docteur en Sciences**  
de l'UNIVERSITE de Nice-Sophia Antipolis

Discipline : Physique

présentée et soutenue par  
**Florian TENDILLE**

**Ingénierie des défauts cristallins pour l'obtention  
de GaN semi-polaire hétéroépitaxié de haute  
qualité en vue d'applications optoélectroniques**

Thèse dirigée par Philippe VENNÉGUÈS  
et co-dirigée par Philippe DE MIERRY  
Soutenue publiquement le : 24-11-2015

## Jury :

N. Grandjean	Professeur, EPFL - LASPE, Lausanne	Rapporteur
T. Baron	Directeur de recherche, CNRS/CEA - LTM, Grenoble	Rapporteur
E. Monroy	Ingénieur chercheur, CEA - INAC, Grenoble	Examineur
B. Beaumont	Directeur technique, Saint-Gobain LUMILOG, Vallauris	Examineur
P. De Mierry	Chargé de recherche, CNRS - CRHEA, Valbonne	Co-directeur de Thèse
P. Vennéguès	Ingénieur de recherche, CNRS - CRHEA, Valbonne	Directeur de Thèse

Centre de Recherche sur l'Hétéroépitaxie et ses Applications,  
Centre National de la Recherche Scientifique,  
Sophia Antipolis - Valbonne



# Résumé

## *Ingénierie des défauts cristallins pour l'obtention de GaN semi-polaire hétéroépitaxié de haute qualité en vue d'applications optoélectroniques*

Les matériaux semi-conducteurs III-N sont à l'origine d'une véritable révolution technologique. Qui aujourd'hui n'a pas entendu parler ou n'a pas utilisé des dispositifs optoélectroniques composés de diodes électroluminescentes ou lasers de différentes couleurs ?

Malgré l'effervescence autour de ces sources lumineuses (bleu notamment), leurs performances dans le vert et l'ultraviolet demeurent limitées. La principale raison à cela est l'orientation cristalline (0001)<sub>III-N</sub> (dite polaire) selon laquelle ces matériaux sont généralement épitaxiés et qui induit de forts effets de polarisation. Ces effets peuvent cependant être fortement atténués par l'utilisation d'orientations de croissance dite semi-polaires. Malheureusement, les films de GaN semi-polaires hétéroépitaxiés présentent des densités de défauts très importantes ce qui freine très fortement leur utilisation.

L'enjeu de cette thèse de doctorat est de réaliser des films de GaN semi-polaire (11-22) de haute qualité cristalline sur un substrat de saphir en utilisant la technique d'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques. La réduction de la densité de défaut étant l'objectif majeur, différentes méthodes d'ingénieries de défauts s'appuyant sur la structuration de la surface des substrats et sur la croissance sélective du GaN, ont été développées. En parallèle, des études combinant cathodoluminescence et microscopie électronique à transmission ont permis de mettre en évidence les défauts structuraux générés lors de l'hétéroépitaxie, mais surtout d'en comprendre le comportement afin d'être en mesure de les annihiler. Grâce à une ingénierie fine et à l'optimisation des procédés de croissance, les densités de défauts obtenues ont permis d'établir de l'état l'art actuel du GaN semi-polaire hétéroépitaxié.

La reproductibilité de ces résultats a rendu possible la fabrication de pseudo-substrats 2 pouces de GaN semi-polaire (11-22)<sub>GaN</sub> de haute qualité, constituant ainsi une plateforme idéale aux futurs dispositifs optoélectroniques semi-polaires.

Par la suite, dans le but d'améliorer les performances des diodes électroluminescentes vertes, une étude préliminaire dédiée à l'optimisation de leur zone active, et plus précisément aux puits quantiques semi-polaires InGaN / GaN, a été menée.

D'autre part, au cours de cette thèse, le développement de substrats autosupportés de GaN semi-polaires, ainsi que la confection de cristaux 3D de grande taille (200  $\mu\text{m}$  de largeur) dont la qualité cristalline est comparable aux cristaux de GaN massifs ont été démontrés. Ces deux approches représentent aujourd'hui de nouvelles voies à explorer pour s'approcher encore plus de la situation idéale que serait l'homoépitaxie.

### Mots-clefs :

Semi-conducteurs III-V, nitrure de gallium, semi-polaire, épitaxie, EPVOM, cathodoluminescence, croissance sélective, diode électroluminescente.



# Abstract

## **Defect engineering applied to the development of high quality heteroepitaxial semipolar GaN for optoelectronic applications**

Nitride based materials are the source of disruptive technologies. Nowadays, everyone has heard of or used optoelectronic devices made of light emitting diodes or laser diodes of different colors.

Despite the technological turmoil generated by these light sources (blue in particular), their efficiency for green or ultraviolet emission is still limited. For these applications, the main issue to address is related to strong polarization effects due to the (0001)<sub>III-N</sub> crystal growth orientation (polar orientation). Nevertheless these effects can be drastically decreased using semipolar growth orientations. Unfortunately semipolar heteroepitaxial films contain very high defect densities which hamper their adoption for the time being.

The aim of this doctoral thesis is to achieve semipolar (11-22) GaN of high crystal quality on sapphire substrate by metalorganic chemical vapor deposition. Defect reduction being the main objective, several defect engineering methods based on sapphire substrate patterning and GaN selective area growth have been developed. In parallel, studies combining characterization techniques such as cathodoluminescence and transmission electron microscopy have highlighted the structural defects generated during heteroepitaxial growth, and most importantly have provided an insight into how they behave in order to lead to their annihilation. Thanks to refined engineering processes and growth condition optimizations, the remaining defect densities have been reduced to a level that establishes the current state of the art in semipolar heteroepitaxial GaN.

The reproducibility of these results has enabled the achievement of high quality 2 inches semipolar (11-22) GaN templates, thus forming an ideal platform for the growth of the forthcoming semipolar optoelectronic devices.

With this in mind, in order to improve green light emitting diodes efficiency, a preliminary study dedicated to the optimization of their active region, and more precisely of the semipolar InGaN/ GaN quantum wells, has been conducted.

Finally, the development of semipolar GaN freestanding substrate has been performed, and beyond, the realization of large size (200  $\mu\text{m}$  wide) crystals with a structural quality similar to that of bulk GaN has been successfully demonstrated. These last two approaches pave the way to quasi-homoepitaxial growth of semipolar structures.

### **Keywords:**

III-V semiconductors, gallium nitride, semipolar, epitaxy, MOCVD, cathodoluminescence, selective area growth, light emitting diode.





# Remerciements

Je remercie tout d'abord Jean-Yves Duboz, Directeur du CRHEA-CNRS de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire pour la réalisation de ce doctorat.

Je remercie ensuite Nicolas Grandjean, Professeur à l'EPFL, et Thierry Baron, Directeur de recherche au LTM, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de ce manuscrit. Merci également à Eva Monroy, Ingénieur-chercheur du CEA-INAC, qui a présidé le jury de thèse. Je tiens aussi à remercier particulièrement Bernard Beaumont, Directeur technique de Saint Gobain - LUMILOG, d'être examinateur de ce travail, ainsi que d'avoir suivi les avancées de mes recherches et apporté un regard d'une grande perspicacité sur mes travaux. Je souhaiterais par la même occasion remercier Saint Gobain - LUMILOG pour le parrainage de ma bourse de doctorat.

Mes plus sincères remerciements vont à Philippe Vennéguès et Philippe de Mierry, directeur et co-directeur de cette thèse, pour leur disponibilité, leur patience et leur confiance sans faille tout au long de ces 3 années et sans qui cette thèse n'aurait pu aboutir.

Philippe de Mierry, tu as su me faire partager ton expérience unique de la croissance MOCVD et ta connaissance des nitrures. J'ai particulièrement apprécié tes qualités humaines et travailler à tes côtés au cours de ce travail de thèse a été un réel plaisir.

Philippe Vennéguès, je te remercie de m'avoir formé à la recherche avec pédagogie ainsi que pour toutes les images TEM que tu as effectué pour cette thèse. Ta science des défauts, tes idées originales et tes randonnées VTT (non moins originales) ont grandement contribué à la qualité des résultats obtenus.

Merci à Jesús Zúñiga-Pérez et Guy Feuillet pour avoir pris le temps le temps de répondre à mes (nombreuses) questions et pour vos conseils avisés.

Mathieu Leroux je voudrais te remercier pour m'avoir fait partager un petit bout de ta connaissance gargantuesque de la luminescence des matériaux nitrures et pour ton humour tous azimuts.

Un grand merci à Denis Martin qui m'a accueilli très chaleureusement à l'EPFL pour une semaine et qui m'a initié à la croissance HVPE.

En parlant de HVPE, Gilles Nataf, j'ai particulièrement apprécié, durant ma première année, de côtoyer le passionné de la croissance/conduite à très haute vitesse que tu es.

Je souhaite exprimer ma gratitude à Yvon Cordier pour les mesures électriques que tu as effectué et de manière générale pour la sagacité qui te caractérise.



Maxime Hugues, je te remercie pour ton soutien, ton aide précieuse concernant la rédaction d'articles et la découverte de single tracks.

Merci à Aimeric Courville avec qui j'ai eu le plaisir de partager un bureau durant ces 3 années, ton enthousiasme et tes maintenances soigneuses du réacteur vertical ont grandement contribué à ce travail. Sébastien Chenot, je te remercie pour m'avoir formé avec rigueur aux technos de salle blanches sur lesquelles reposent la majorité des résultats obtenus. Merci aussi à Lars Kappei, Blandine Alloing, Olivier Tottereau et Monique Teisseire pour respectivement : les mesures PL des puits InGaN, les mesures de  $\mu$ -PL, les analyses EDX et la formation de CL qui m'a permis d'être rapidement autonome.

Un grand merci va à Virginie Brändli pour ton amitié, tes conseils et ton aide précieuse tout au long de ce doctorat.

Merci à Núria Amador Domenech « la Marmota » pour les mesures  $\mu$ -Raman, les cours de catalan et ta continuelle bonne humeur durant ton séjour au CRHEA.

Je suis particulièrement reconnaissant à Denis Lefebvre, Boris Poulet et Luan Nguyen, l'Agence tous risque du CRHEA : capables de trouver l'improbable, pour résoudre toutes les situations imprévues, à n'importe quel moment.

Un immense merci à Michèle Pefferkorn, Isabelle Cerutti et Anne-Marie Cornuet, les indispensables travailleuses de l'ombre qui peuvent résoudre les problèmes les plus inextricables.

Je n'oublie pas de remercier chaudement Stéphane Vézian (le Lucas Hood du STM), Jean Michel Chauveau (le maître Yoda de la pédagogie) et Benjamin Damilano (le Lucky Luke de la propriété intellectuelle) avec qui j'ai passé des instants mémorables.

De manière plus générale, je tiens également à remercier mes anciens collègues doctorants et post doc que j'ai été amené à côtoyer (Michel, Guillaume, Roxana, Paul, Sakawat, Rémi, Roy, Rami, Nicolas, Natalia, Meletis, Antoine, Pierre-Marie, Samuel, Gema ...) ainsi que l'ensemble des personnes travaillant au CRHEA pour les bons moments passés et leur aide inestimable.

Avant de terminer, je voudrais remercier Clément et Julien pour votre amitié pendant ces 3 années sur la Côte d'Azur ainsi que Kathleen pour ton soutien durant l'écriture de ce manuscrit.

Enfin, je voudrais exprimer toute ma gratitude envers ma famille. En particuliers envers mes parents, mon frère et mes grands-parents, un immense merci à vous pour vos encouragements et le support constant dont vous avez fait preuve lors de toutes mes années d'études.

Cette thèse de doctorat a été financée par une bourse BDO région PACA / CNRS (2012-15783).



---

*“The only means of strengthening one's intellect is to make up one's mind about nothing, to let the mind be a thoroughfare for all thoughts.”*

John Keats



# Table des matières

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>15</b>
<b>I. GENERALITES SUR LE GAN SEMI-POLAIRE.....</b>	<b>23</b>
I.1. STRUCTURE CRISTALLINE ET PROPRIETES OPTIQUES DU GAN.....	23
I.1.1. Orientations.....	25
I.1.2. Relations d'épitaxie entre GaN et saphir.....	26
I.2. EFFETS DE POLARISATIONS DANS LES NITRURES.....	28
I.2.1. Effet Stark confiné quantique (QCSE).....	28
I.2.2. Cas des nitrures semi-polaires.....	30
I.3. DEFAUTS CRISTALLINS DANS LE GAN.....	31
I.3.1. Dislocations.....	31
I.3.2. Mécanisme de glissement des dislocations.....	32
I.3.3. Fautes d'empilements du plan basal (BSFs).....	33
I.3.4. Défauts ponctuels.....	34
I.4. INCORPORATION D'ELEMENTS CHIMIQUES : DEPENDANCE DE L'ORIENTATION CRISTALLINE DU GAN.....	34
I.4.1. Impuretés et dopage.....	34
I.4.2. Incorporation d'éléments III.....	36
I.5. INTERET DU GAN SEMI-POLAIRE POUR LA REALISATION DE DISPOSITIFS.....	37
I.5.1. Diminution de l'effet Stark confiné quantique (QCSE).....	37
I.5.2. Réduction du phénomène de « droop ».....	39
I.5.3. Dispositifs HEMT « normally off ».....	40
I.5.4. Anisotropie des propriétés optiques.....	41
I.5.5. Dispositifs métamorphiques.....	41
I.6. LIMITES ACTUELLES DES APPROCHES HOMOEPITAXIALE ET HETEROEPITAXIALE.....	42
<b>II. METHODES DE REDUCTION DES DEFAUTS CRISTALLINS PRESENTS DANS LE GAN SEMI-POLAIRE.....</b>	<b>53</b>
II.1. HETEROEPITAXIE DES NITRURES :.....	53
II.1.1. Influence des dislocations sur les dispositifs à base de nitrures.....	58
II.2. DEFAUTS ASSOCIES AUX COUCHES GAN NON-POLAIRES ET SEMI-POLAIRES OBTENUES PAR HETEROEPITAXIE.....	59
II.2.1. Caractérisation des défauts structuraux.....	60
II.3. APPROCHE ET OBJECTIFS.....	75
II.3.1. Choix de l'approche heteroepitaxiale pour le GaN semi-polaire.....	75
II.3.2. Détermination des objectifs à atteindre en terme de densité de défauts.....	76

II.4.	STRATEGIES DEVELOPPEES POUR LA REDUCTION DES DEFAUTS DANS LES COUCHES DE GAN NON/SEMI-POLAIRES HETEROEPITAXIES .....	78
II.4.1.	<i>Insertion de couches intercalaires à base de matériau nitrure .....</i>	<i>78</i>
II.4.2.	<i>Croissance sélective par épitaxie latérale (ELO).....</i>	<i>80</i>
II.4.3.	<i>Épitaxie latérale asymétrique (AS-ELO).....</i>	<i>84</i>
II.4.4.	<i>Croissance sélective sur des substrats nano structurés.....</i>	<i>85</i>
II.4.5.	<i>Limitations et perspectives .....</i>	<i>89</i>
<b>III.</b>	<b>CROISSANCE SELECTIVE DE GAN SEMI-POLAIRE SUR SAPHIR STRUCTURE. ....</b>	<b>97</b>
III.1.	METHODE DE CROISSANCE.....	97
III.2.	PRINCIPE DE LA CROISSANCE SUR SUBSTRAT STRUCTURE .....	99
III.3.	FABRICATION DES SUBSTRATS DE SAPHIRS STRUCTURES .....	101
III.3.1.	<i>Choix du substrat .....</i>	<i>101</i>
III.3.2.	<i>Structuration du saphir .....</i>	<i>102</i>
III.4.	EPITAXIE SELECTIVE DE GAN SUR DES FACETTES INCLINEES.....	106
III.4.1.	<i>Mécanismes de la croissance sélective.....</i>	<i>106</i>
III.4.2.	<i>Comportement des défauts structuraux.....</i>	<i>114</i>
III.5.	UTILISATION DE SUBSTRATS DE SAPHIR STRUCTURES SUR DES GRANDES PERIODES .....	123
III.5.1.	<i>Saphir structurés par rainurage.....</i>	<i>124</i>
III.6.	CONCLUSION .....	130
<b>IV.</b>	<b>REALISATION DE PSEUDO SUBSTRATS DE GAN SEMI-POLAIRE (11-22) PRESENTANT DE FAIBLES DENSITES DE DEFAUTS STRUCTURAUX.....</b>	<b>135</b>
IV.1.	MICROSTRUCTURE DES COUCHES COALESCEES DE GAN SEMI-POLAIRES ISSUES DE LA CROISSANCE SELECTIVE.....	135
IV.2.	METHODE DE GESTION DES DEFAUTS PRESENTS DANS LES COUCHES DE GAN SEMI-POLAIRES .....	137
IV.2.1.	<i>Chevauchement des cristaux adjacents.....</i>	<i>137</i>
IV.2.2.	<i>Coalescence.....</i>	<i>138</i>
IV.3.	CARACTERISATIONS DES COUCHES SEMI-POLAIRES A L'ECHELLE LOCALE.....	140
IV.3.1.	<i>Observations en section .....</i>	<i>140</i>
IV.3.2.	<i>Observations en vue plane .....</i>	<i>147</i>
IV.3.3.	<i>Description du comportement des défauts .....</i>	<i>151</i>
IV.4.	CARACTERISATION DES COUCHES SEMI-POLAIRES A L'ECHELLE MACROSCOPIQUE.....	152
IV.4.1.	<i>Etude par diffraction aux rayons X.....</i>	<i>153</i>
IV.4.2.	<i>Etude de l'état de surface par microscopies .....</i>	<i>154</i>
IV.4.3.	<i>Mesure de la courbure .....</i>	<i>158</i>
IV.4.4.	<i>Etude par photoluminescence .....</i>	<i>158</i>
IV.4.5.	<i>Etude des pièges de porteurs par spectroscopie de niveau profond.....</i>	<i>160</i>
IV.4.6.	<i>Mesures électriques.....</i>	<i>161</i>
IV.5.	ETUDE DE LA CONTRAINTE DES PSEUDO-SUBSTRATS SEMI-POLAIRES (11-22) <sub>GAN</sub> .....	163
IV.5.1.	<i>Evolution de la contrainte avant et après coalescence .....</i>	<i>163</i>

IV.5.2.	<i>Distribution de la contrainte à l'échelle locale à la surface des films coalescés</i> .....	164
IV.5.3.	<i>Détermination de la déformation à l'échelle macroscopique</i> .....	167
IV.6.	COMPARAISON AVEC L'ETAT DE L'ART .....	170
IV.7.	CONCLUSION .....	172
<b>V.</b>	<b>MISE EN ŒUVRE DE METHODES DE REDUCTION DE DEFAUTS ALTERNATIVES POUR LES FILMS DE GAN SEMI-POLAIRES</b> .....	<b>179</b>
V.1.	UTILISATION D'UN MASQUAGE $\text{SiN}_x$ IN-SITU .....	179
V.1.1.	<i>Limite de la méthode classique dans les films semi-polaires</i> .....	179
V.1.2.	<i>Croissance sélective successive (SSG)</i> .....	180
V.2.	MASQUAGE A RAPPORT D'ASPECT ELEVE .....	186
V.2.1.	<i>Concept</i> .....	186
V.2.2.	<i>Masquage et reprise de croissance</i> .....	188
V.2.3.	<i>Auto-séparation du film de GaN semi-polaire</i> .....	191
V.2.4.	<i>Comportement des défauts</i> .....	194
V.3.	REPRISE DE CROISSANCE PAR HVPE DE FILMS SEMI-POLAIRES SUR SAPHIR STRUCTURE .....	197
V.3.1.	<i>Epaississement par HVPE</i> .....	197
V.3.2.	<i>Réalisation de couches autosupportées semi-polaires</i> .....	200
V.3.3.	<i>Croissance de cristaux 3D par HVPE sur substrats de saphir rainurés</i> .....	204
V.4.	CONCLUSION .....	208
<b>VI.</b>	<b>ÉPITAXIE ET CARACTERISATIONS D'HETEROSTRUCTURES INGAN/GAN SEMI-POLAIRES POUR L'EMISSION DE LUMIERE DANS LE VERT</b> .....	<b>215</b>
VI.1.	CONTEXTE ET OBJECTIF .....	215
VI.2.	ETUDE D'EMPILEMENTS POLAIRES ET SEMI-POLAIRES DE 10 PUIITS QUANTIQUE INGAN/GAN EN FONCTION DE L'ÉPAISSEUR D'INGAN .....	215
VI.2.1.	<i>Description de l'empilement</i> .....	215
VI.2.2.	<i>Propriétés optiques</i> .....	216
VI.3.	ETUDE D'EMPILEMENTS DE 10 PUIITS QUANTIQUE INGAN/GAN EN FONCTION DU FLUX DE TMG ....	219
VI.3.1.	<i>Description de l'empilement</i> .....	219
VI.3.2.	<i>Caractérisations optiques et structurales</i> .....	220
VI.4.	ETUDE D'UN PUIT QUANTIQUE UNIQUE INGAN/GAN.....	227
VI.4.1.	<i>Description de l'empilement</i> .....	227
VI.4.2.	<i>Propriétés optiques</i> .....	228
VI.4.3.	<i>Caractérisation par électroluminescence d'une structure DEL</i> .....	229
VI.5.	CONCLUSION .....	230
	<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b> .....	<b>235</b>
	<b>LISTE DES PUBLICATIONS</b> .....	<b>239</b>



# Introduction

Les premières recherches portant sur les diodes électroluminescentes (DELs) à base de nitrure de gallium (GaN) et de ses alliages remontent aux années 1970 (1972 : première DELs en GaN<sup>1</sup>). Mais les avancées les plus significatives ont été réalisées à la fin des années 1980 et au début des années 1990 avec l'amélioration de la technique de dépôt par l'épitanie en vapeur aux organométalliques (EPVOM)<sup>2</sup>, l'optimisation de la nucléation sur des substrats exogène<sup>3</sup> et la découverte du dopage de type p par Mg (activé par irradiation électronique<sup>4</sup> puis par recuit thermique<sup>5</sup>). Alors que les diodes rouges et vertes existent depuis un demi-siècle, la réalisation en 1994<sup>6</sup> de diodes bleues possédant une importante efficacité d'émission lumineuse a permis par la suite la mise au point de sources de lumière blanche intenses. Cette prouesse technologique a d'ailleurs été récompensée par le prix Nobel de physique 2014.

Les dispositifs à base de GaN ont fait l'objet d'améliorations successives et ont permis plusieurs ruptures technologiques.

Par exemple, au niveau du stockage de l'information, l'introduction des diodes lasers (DLs) bleues en 1996<sup>7</sup> a permis dans les années suivantes d'augmenter la densité de stockage optique et de passer des CDs et DVDs au DVD-Blu-ray.

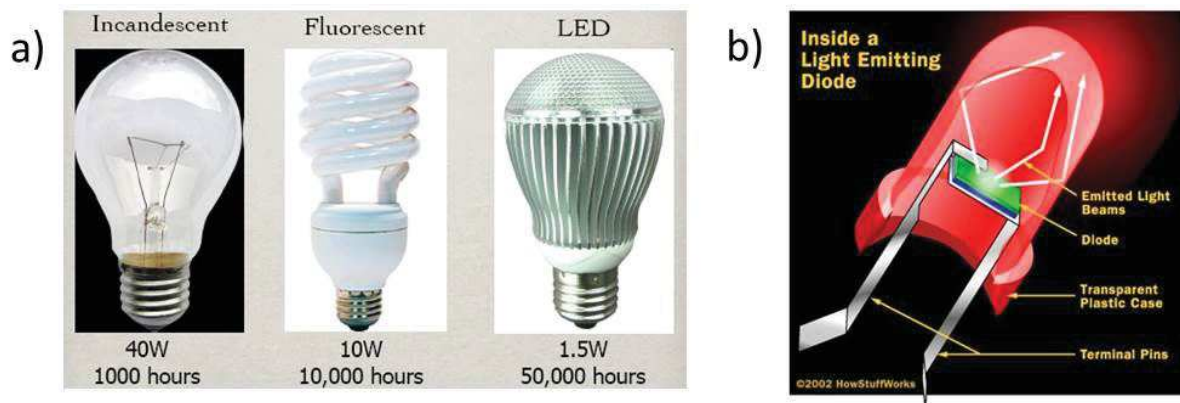
L'optimisation des dispositifs DELs émettant de la lumière blanche est aujourd'hui en train de bouleverser l'industrie de l'éclairage. En effet ces nouvelles sources de lumière consomment très peu d'électricité (quelques Watts) pour une même luminosité et ont une durée de vie plus élevée (50000 h de fonctionnement) que les autres types de sources de lumière blanche : ampoules à incandescence (40 W, 1000 h de fonctionnement) ou ampoule à fluorescence (10 W, 10000 h de fonctionnement). (Voir la Figure: 1(a)). Leur adoption massive pourrait avoir un impact considérable quand l'éclairage représente actuellement 20 à 25% de la consommation d'énergie électrique mondiale. Dans le cas particulier de la France, l'éclairage représente 12% de la consommation électrique d'un logement et l'éclairage public constitue 41% de la consommation électrique des collectivités territoriales (Source : ADEME 2014). Cela implique que l'amélioration de la technologie des DELs aura un rôle déterminant à jouer dans les économies d'énergie de demain.

Une description schématique d'une DEL est représentée sur la Figure: 1(b), une lampe est composée de plusieurs DELs de ce type (environ une dizaine). Une structure DEL émettant dans le bleu peut être recouverte de phosphores afin de convertir la lumière bleue en lumière blanche.

Dans tous les exemples actuels de produits commercialisés à base de matériau GaN, l'orientation cristalline utilisée est dite polaire. Cela veut dire que la croissance du matériau est réalisée dans la



direction de l'axe c (l'axe de la maille cristalline hexagonale du GaN). Les dispositifs à base de GaN polaire constituent aujourd'hui, derrière le silicium, le second chiffre d'affaire annuel dans la filière des matériaux semi-conducteurs.



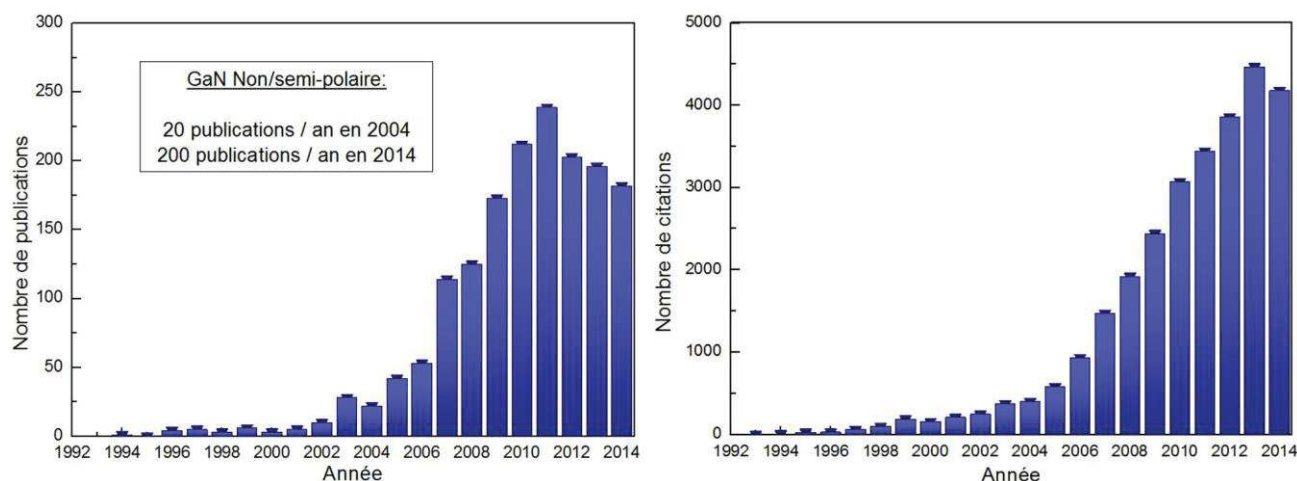
**Figure: 1 : (a) Comparatif de la durée de vie et de la consommation électrique de différentes technologies de lampes. (Source : Osram GmbH). (b) Description schématique d'une DEL (Source : HowStuffWorks.com).**

Comme il sera expliqué dans le chapitre 1, l'orientation polaire convient très bien pour les DELs bleues, mais moins bien pour les DELs à plus grandes ou plus courtes longueurs d'ondes (vertes ou ultraviolettes par exemple) en raison d'effets de polarisations importants. Pour ces applications optoélectroniques émergentes, ainsi que pour d'autres applications dans le domaine de l'électronique (HEMT « normally OFF »), un matériau GaN avec une orientation dite non-polaire ou semi-polaire, c'est-à-dire avec une orientation de croissance du cristal de GaN différente (l'axe c est incliné par rapport à l'axe de croissance), peut être préférable. En effet ces orientations permettent de réduire drastiquement les effets de polarisations.

Les travaux portant sur ces orientations non/semi-polaires ont commencé à avoir une certaine ampleur durant les dix dernières années avec une forte croissance autour de 2010 comme l'atteste la Figure: 2. Il n'y avait seulement que 20 publications par an traitant du sujet en 2004 alors qu'aujourd'hui environ 200 publications sont éditées chaque année.

Cependant le développement de cette technologie se heurte à un principal écueil, il n'existe pas de substrat adapté permettant la croissance GaN d'orientations non/semi-polaires sur de grandes surfaces (diamètres 2 pouces et plus), de qualité structurale suffisante pour réaliser des dispositifs performants et à un coût de fabrication pouvant autoriser un éventuel usage industriel.

Ce travail de thèse consiste à lever ce verrou technologique en utilisant la croissance de GaN semi-polaire par EPVOM sur des substrats de saphirs structurés. Les résultats qui ont été obtenus reposent principalement sur l'interaction étroite entre l'étude des défauts structuraux, la croissance épitaxiale et la structuration des substrats.



**Figure: 2 : Nombre de publications et de citations annuelles portant sur le GaN et ses alliages d'orientations non/semi-polaires d'après Web of Science.**

Le chapitre I rappellera quelques généralités sur les matériaux nitride d'éléments III (III-N) et s'attachera à décrire les propriétés physiques qui sont propres aux orientations non/semi-polaires. Les applications optiques et électriques où ces orientations particulières pourraient s'avérer intéressantes seront présentées.

Le chapitre II décrira l'approche hétéroépitaxiale sur saphir pour la croissance du GaN ainsi que les défauts qui lui sont associées et les techniques utilisées pour les caractériser. Les objectifs à atteindre en termes de qualité structurale seront définis et il sera présenté l'état de l'art des différentes stratégies d'ingénierie de défauts appliquées aux films de GaN semi-polaires.

Le chapitre III portera sur la nucléation sélective par EPVOM de GaN (11-22) sur des facettes de saphir (0001) inclinées. La structuration des substrats de saphir par voie humide sera décrite. On s'attachera ensuite à décrire les possibilités de gestion des défauts qu'offre cette approche. Enfin des croissances sélectives hétéroépitaxiale sur de grandes périodes de structuration seront montrées.

Le chapitre IV traitera de la réalisation de pseudo-substrat (11-22)<sub>GaN</sub> par le développement d'une méthode de croissance par EPVOM en 3 étapes qui s'appuiera sur les résultats issus du chapitre III. Les films obtenus seront principalement caractérisés par cathodoluminescence (CL) et par microscopie électronique à transmission (TEM) dans le but de comprendre la génération, maîtriser la propagation et estimer la densité des défauts présents. Pour finir les films de GaN semi-polaires de hautes qualités cristallines réalisées par ce procédé innovant seront avantageusement comparés à l'état de l'art antérieur à ces travaux.

Le chapitre V consistera à la présentation et au développement de la preuve de concept de plusieurs méthodes originales d'ingénierie de défauts appliquées au GaN semi-polaire. Parallèlement à cela, la recherche de procédés permettant l'auto-séparation de films semi-polaires sera examinée. Tout

d'abord, un nouveau procédé de croissance sélective homoépitaxiale sera montré. Puis on introduira ensuite une technique d'élimination des défauts par l'utilisation d'un masque à ratio d'aspect élevé.

Par la suite, on étudiera des reprises de croissance par épitaxie en phase vapeur aux hydrures (HVPE). Il sera notamment présenté la réalisation et la caractérisation de substrats de GaN semi-polaire autosupporté ainsi que de cristaux de  $(11\text{-}22)_{\text{GaN}}$  3D de qualité exceptionnelle, se rapprochant des substrats massifs de GaN.

Le chapitre VI présentera une étude collaborative portant sur des hétérostructures de puits quantiques InGaN/GaN (11-22) épitaxiés sur les pseudo-substrats développés au chapitre IV. L'absence d'effets de polarisation significatifs sera démontrée, puis on s'attachera à décrire les différents paramètres de croissance permettant d'optimiser l'efficacité d'émission dans le vert. Des structures avec un rendement quantique interne autour de 25% @525-535 ainsi qu'une LED seront présentées et leur limitations seront discutées en vue de futures améliorations.

**N.B** : Les observations TEM présentées dans cette thèse ont été effectuées par P. Vennégues et les mesures de photoluminescence ont été réalisées par P. De Mierry.

---

## Références

---

1. Pankove, J. I., Miller, E. A. & Berkeyheiser, J. E. GaN blue light-emitting diodes. *J. Lumin.* **5**, 84–86 (1972).
2. Nakamura, S., Harada, Y. & Seno, M. Novel metalorganic chemical vapor deposition system for GaN growth. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2021 (1991).
3. Amano, H., Sawaki, N., Akasaki, I. & Toyoda, Y. Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer. *Appl. Phys. Lett.* **48**, 353 (1986).
4. 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).
5. Nakamura, S., Mukai, T., Senoh, M. & Iwasa, N. Thermal Annealing Effects on P-Type Mg-Doped GaN Films. *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L139–L142 (1992).
6. Nakamura, S., Mukai, T. & Senoh, M. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1687 (1994).
7. Nakamura, S. *et al.* InGaN-Based Multi-Quantum-Well-Structure Laser Diodes. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L74–L76 (1996).



# Chapitre I

## Généralités sur le GaN semi-polaire

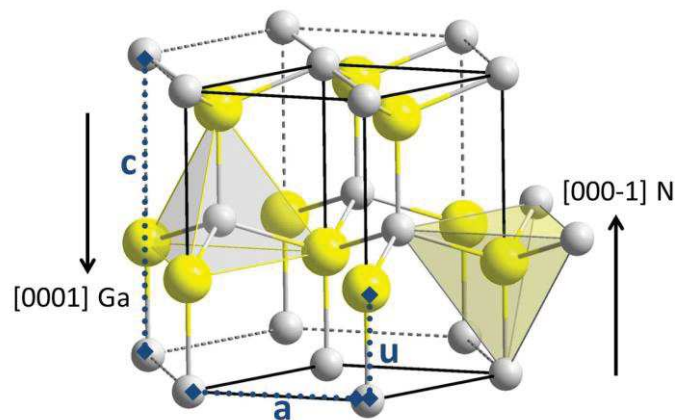
<b>I.</b>	<b>GENERALITES SUR LE GAN SEMI-POLAIRE.....</b>	<b>23</b>
I.1.	STRUCTURE CRISTALLINE ET PROPRIETES OPTIQUES DU GAN.....	23
I.1.1.	<i>Orientations.....</i>	25
I.1.2.	<i>Relations d'épitaxie entre GaN et saphir.....</i>	26
I.2.	EFFETS DE POLARISATIONS DANS LES NITRURES.....	28
I.2.1.	<i>Effet Stark confiné quantique (QCSE).....</i>	28
I.2.2.	<i>Cas des nitrures semi-polaires.....</i>	30
I.3.	DEFAUTS CRISTALLINS DANS LE GAN.....	31
I.3.1.	<i>Dislocations.....</i>	31
I.3.2.	<i>Mécanisme de glissement des dislocations.....</i>	32
I.3.3.	<i>Fautes d'empilements du plan basal (BSFs).....</i>	33
I.3.4.	<i>Défauts ponctuels.....</i>	34
I.4.	INCORPORATION D'ELEMENTS CHIMIQUES : DEPENDANCE DE L'ORIENTATION CRISTALLINE DU GAN.....	34
I.4.1.	<i>Impuretés et dopage.....</i>	34
I.4.2.	<i>Incorporation d'éléments III.....</i>	36
I.5.	INTERET DU GAN SEMI-POLAIRE POUR LA REALISATION DE DISPOSITIFS.....	37
I.5.1.	<i>Diminution de l'effet Stark confiné quantique (QCSE).....</i>	37
I.5.1.1.	<i>Emission optique dans les longueurs d'ondes vertes et jaunes.....</i>	38
I.5.1.2.	<i>Emission optique dans les longueurs d'ondes ultraviolettes (UV).....</i>	39
I.5.2.	<i>Réduction du phénomène de « droop ».....</i>	39
I.5.3.	<i>Dispositifs HEMT « normally off ».....</i>	40
I.5.4.	<i>Anisotropie des propriétés optiques.....</i>	41
I.5.5.	<i>Dispositifs métamorphiques.....</i>	41
I.6.	LIMITES ACTUELLES DES APPROCHES HOMOEPITAXIALE ET HETEROEPITAXIALE.....	42

# I. Généralités sur le GaN semi-polaire

## I.1. Structure cristalline et propriétés optiques du GaN

Les matériaux nitrures d'éléments III (III-N) peuvent avoir deux organisations cristallines. Celle qui se forme généralement est la phase wurtzite mais il est aussi possible de former la phase zinc-blende qui est métastable (elle peut être stabilisée par l'emploi de substrats cubique et avec l'emploi de certaines conditions de croissance).

La structure wurtzite idéale est formée par deux sous réseaux hexagonaux compacts. Ils sont formés respectivement par les atomes d'élément III (Ga ou In ou Al) et par les atomes d'azotes. Les deux sous-réseaux sont décalés entre eux de  $3c/8$  selon l'axe  $c$  et forment un empilement de type ...ABABAB... . Chaque atome possède une liaison atomique avec quatre atomes de l'autre espèce chimique, se plaçant ainsi au centre d'un tétraèdre. Le groupe d'espace correspondant à la phase wurtzite du nitrure de gallium est  $P6_3mc$ .



**Figure I:1 : Structure atomique d'un matériau III-N (ici GaN). Les atomes III sont en jaune et les atomes N sont en gris. Les liaisons atomiques sont symbolisées par les segments bicolores. Le réseau wurtzite est défini par les paramètres  $a$  et  $c$  et  $u$ . Les directions de la polarité Ga et N sont indiquées.**

On peut observer que le long de l'axe  $c$  de la wurtzite on a une liaison III-N. Par convention la direction  $[0001]$  ou  $+c$  est définie comme allant de l'atome III vers l'atome N selon l'axe  $c$  et inversement pour la direction  $[000-1]$  ou  $-c$ . L'axe  $c$  est un axe polaire et on parlera d'orientation polaire quand la croissance se fera selon  $+c$  ou  $-c$ . Un cristal dont la croissance se fait dans la direction  $+c$  est dit de polarité III (Ga, Al ou In), alors qu'un cristal dont la croissance se fait dans la direction  $-c$  est dit de polarité N.



Cependant, l'empilement réel du GaN n'est pas idéal, les atomes ne sont pas situés exactement au centre des tétraèdres, et le décalage réel entre les deux sous réseaux est défini par le paramètre  $u$  (au lieu de  $3c/8$ ) comme mis en évidence sur la Figure I:1. Une conséquence à cela est que les barycentres des charges positives et négatives des liaisons ioniques III-N ne coïncident pas.

On a donc la formation d'un dipôle le long de l'axe  $c$ . Cet axe étant unique (il n'est reproduit par aucun élément de symétrie de la structure), on a la formation d'une polarisation dite spontanée suivant l'axe  $c$ .

En changeant l'atome d'élément III on modifie les paramètres  $a$  et  $c$  de la structure wurtzite.

La différence de paramètre de maille implique que le GaN ( $a = 3.188 \text{ \AA}$ ) sera en compression sur de l'AlN ( $a = 3.112 \text{ \AA}$ ,  $\Delta a/a = -2.4\%$ ) et en tension sur de l'InN ( $a = 3.538 \text{ \AA}$ ,  $\Delta a/a = 10.9\%$ ).

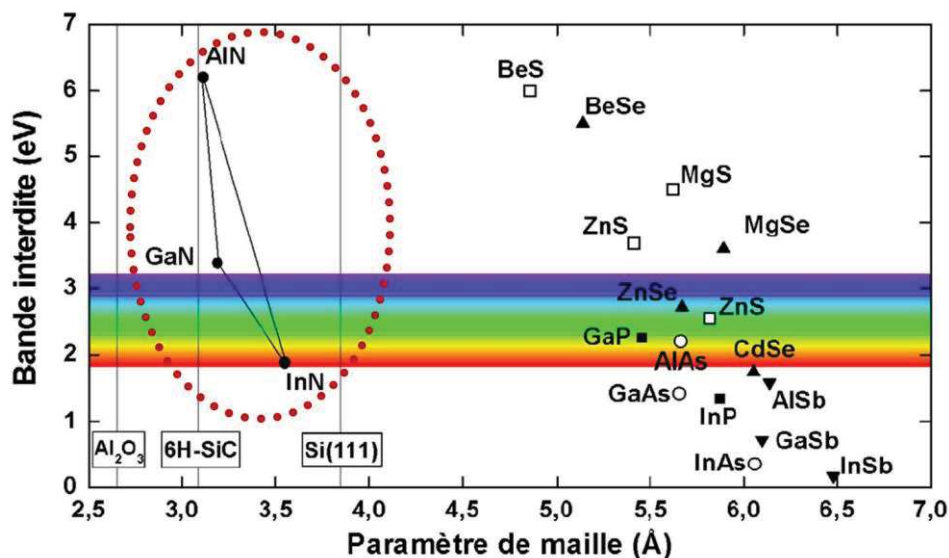


Figure I:2 : Energie entre la bande de valence et la bande de conduction en fonction du paramètre de maille dans le plan des matériaux III-N (entouré en rouge) par rapport aux autres semi-conducteurs.<sup>1</sup>

L'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction du groupe des III-N (entouré en rouge) ainsi que celles d'autres matériaux III-V et II-VI sont comparés sur la Figure I:2. Il est notable que les nitrures d'élément III et leur alliages permettent d'obtenir des émissions lumineuses qui couvrent tout le spectre du visible ainsi qu'une partie de l'ultraviolet. De plus, le fait que les matériaux III-N soient des semi-conducteurs à gap direct, comme le montre la structure de bande sur la Figure I:3(a) pour le cas du GaN, en fait des matériaux de choix pour les réalisations de sources lumineuses.

La zone entourée en rouge correspond à l'écart minimum entre la bande de conduction et la bande de valence du GaN, elle est située au centre  $\Gamma$  de la zone de Brillouin. Sur la Figure I:3(b) est représentée schématiquement la structure de bande  $\Gamma$  autour de  $k = 0$ .

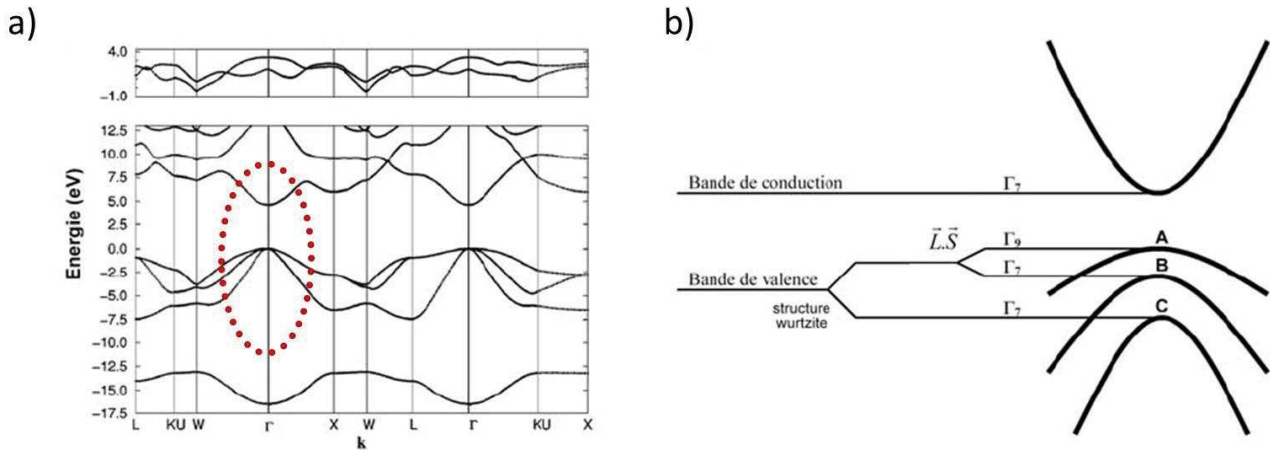


Figure I:3 : (a) Structure de bande théorique du GaN <sup>2</sup>. La zone autour du centre  $\Gamma$  est entourée en rouge. (b) Représentation schématique de la structure de bande  $\Gamma$  autour de  $k = 0$  illustrant la dégénérescence en 3 bandes de la bande de valence <sup>1</sup>.

Il y a une unique bande de conduction alors que la bande de valence est dégénérée en 3 bandes en raison de l'interaction spin-orbite et du champ de déformation cristallin (wurtzite non-idéale). Ces 3 bandes de valence donnent lieu à la possibilité de formation de 3 excitons A, B et C.

### I.1.1. Orientations

Aujourd'hui la plupart des dispositifs issus de la filière GaN sont réalisés selon l'orientation polaire (0001) (Figure I:4(a)), mais il est possible de réaliser la croissance cristalline selon d'autres orientations.

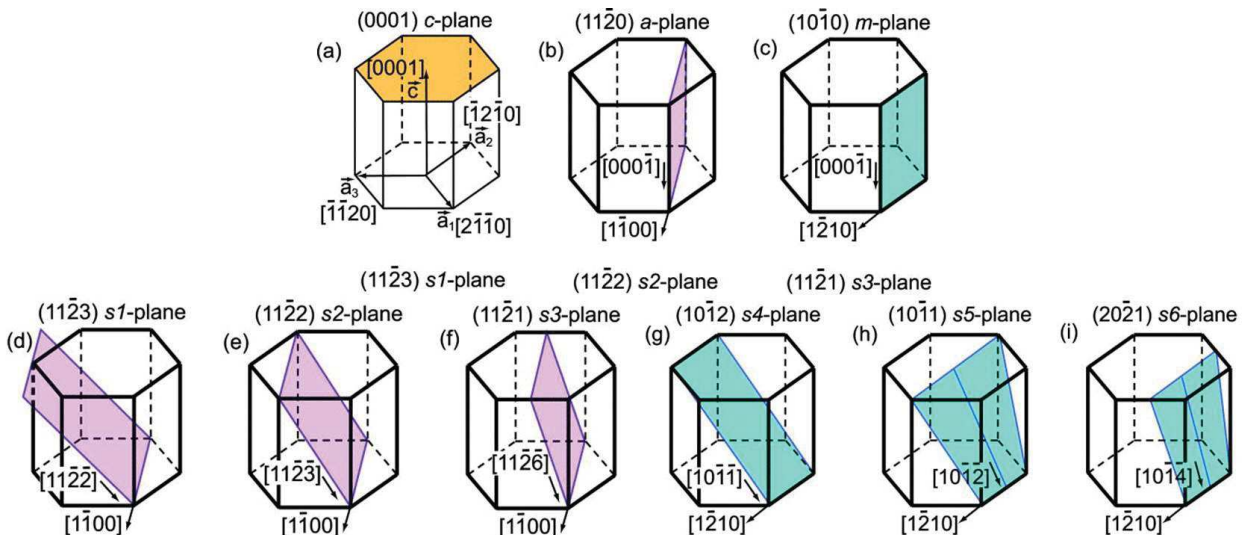


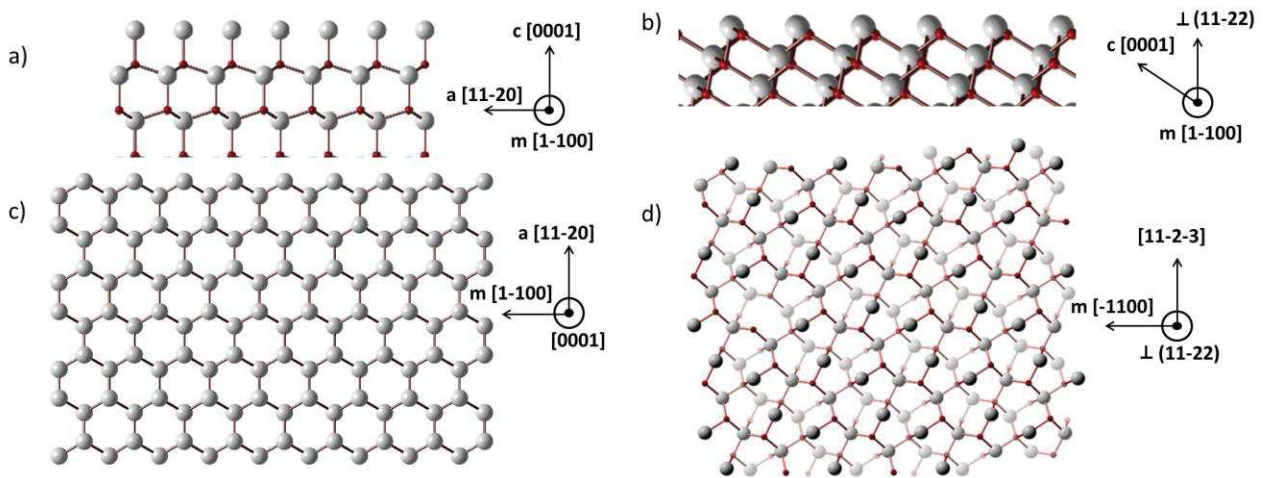
Figure I:4 : Représentation schématique d'exemples de plans cristallins du GaN. <sup>3</sup>

Elles peuvent être des plans prismatiques de la wurtzite, situés perpendiculairement à l'axe unique polaire, on parlera alors de plans non-polaires (Figure I:4(b) et (c)). Il est aussi possible d'épitaxier une

surface nominale qui présente une orientation cristalline inclinée par rapport l'axe  $c$ , il s'agira de plans semi-polaires (Figure I:4(d), (e), (f), (g), (h), (i)).

Dans ce travail de thèse l'orientation semi-polaire utilisée est le GaN (11-22).

La Figure I:5 montre une comparaison des surfaces théoriques idéales (0001) ((a) et (c)) et (11-22) ((b) et (d)) en vue plane et en vue de section. La surface (11-22)<sub>GaN</sub> représentée ici est une simple découpe de la wurtzite selon un angle de  $58.41^\circ$ , elle ne correspond pas à la reconstruction de surface réelle qui va tendre à minimiser l'énergie de surface. Cependant elle permet dans le cas semi-polaire de mettre en évidence de façon simple la présence conjointe d'atomes de Ga et d'atomes N en surface contrairement aux orientations polaires.



**Figure I:5 :** Représentation de l'arrangement atomique de l'empilement wurtzite GaN. Les atomes de Ga sont en gris et les atomes N sont en rouge. (a) Vue en section de la surface (0001). (b) Vue en section de la surface (11-22). (c) Vue plane de la surface (0001). (d) Vue plane de la surface (11-22). Les vues (11-22)<sub>GaN</sub> sont obtenues par simple découpe à  $58.4^\circ$  de l'empilement polaire. (J-M. Chauveau, communication privée).

### I.1.2. Relations d'épitaxie entre GaN et saphir

Dans ce travail de thèse l'épitaxie du GaN a été essentiellement effectuée sur un substrat hôte de saphir. La Figure I:6 présentent les relations d'épitaxies rencontrées le plus souvent lors de la croissance GaN/saphir. La plupart du temps l'orientation cristalline du substrat impose l'orientation du film épitaxié, cependant sous certaines conditions de croissance on peut obtenir des orientations différentes du GaN pour un même substrat de saphir. Pour exemple avec du saphir plan-m il est possible d'obtenir des films de GaN orientés (10-13)<sup>4</sup>, (11-22)<sup>5</sup> ou (1-100)<sup>6</sup>. Par ailleurs, il est notable que dans le cas de la croissance épitaxiale du GaN sur saphir selon des orientations non-polaires le réseau de bravais peut ne plus être hexagonal mais peut devenir orthorhombique. Cela est dû à la présence de contrainte provenant de la croissance hétéroépitaxiale, cette dernière cause une déformation élastique de la maille du GaN (voir chapitre II). Dans le cas du GaN non-polaire cette déformation est anisotrope, ce qui conduit à une réduction de la symétrie de la maille qui devient

alors orthorhombique. Dans le cas de la croissance de GaN semi-polaire sur saphir le réseau de Bravais est aussi déformé de manière anisotrope. De plus, il peut venir se rajouter une déformation de cisaillement en raison de l'inclinaison de l'axe  $c$  conduisant à un réseau de Bravais de type triclinique <sup>7</sup>. Dans ce travail de thèse on considérera que les déformations anisotrope et de cisaillement sont faibles et donc que la maille cristalline du GaN est quasi-wurtzite.

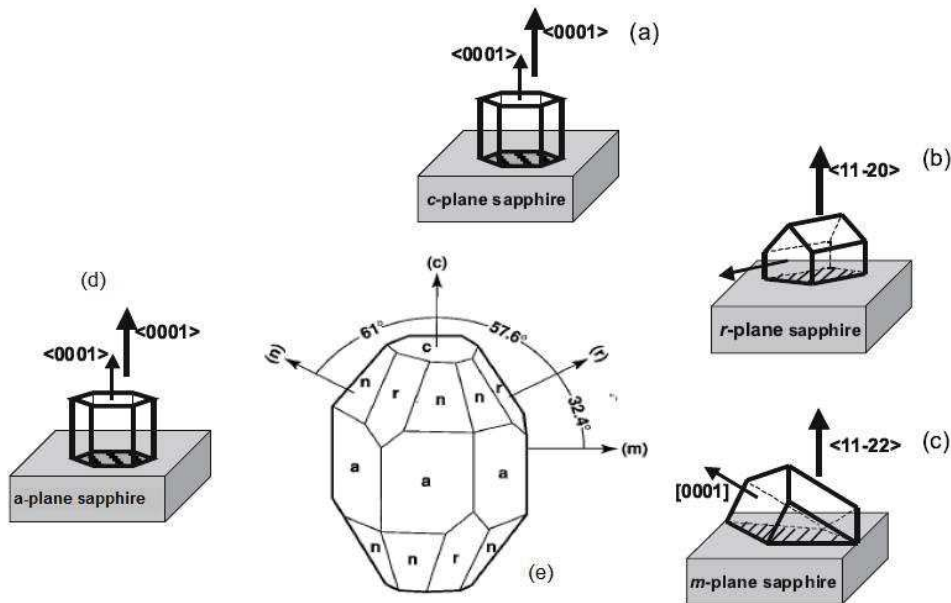


Figure I:6 : Relations d'épitaxies généralement observées entre le GaN et le saphir. (a) GaN (0001) // saphir (0001). (b) GaN (11-20) // saphir (1-102). (c) GaN (11-22) // saphir (1-100). (d) GaN (0001) // saphir (11-20). (e) Plans cristallins du saphir (réseau de Bravais rhomboédrique). <sup>8</sup>

Dans le système de croissance qui sera principalement étudié dans ce travail de thèse et qui correspond au cas de la croissance sélective du GaN sur des facettes (0001) de saphir inclinées et structurées à partir d'un saphir plan-r nominal, les relations d'épitaxies  $(0001)_{\text{GaN}} // (0001)_{\text{saphir}}$  sont conservées mais l'orientation de la maille GaN suit l'inclinaison de la facette de saphir. La Figure I:7 décrit les relations d'épitaxie dans ce cas particulier. Les orientations du saphir sont en gris et les orientations du GaN sont en noir.

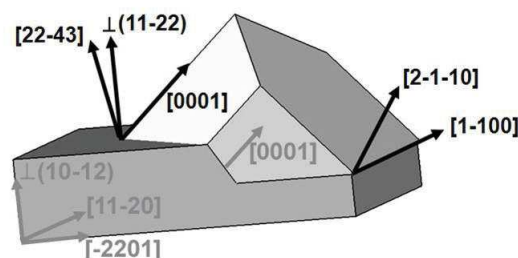


Figure I:7 : Représentation schématique des relations d'épitaxie du GaN après croissance sélective sur les facettes (0001) inclinées d'un substrat de saphir plan-r structuré. En noir les orientations du GaN et en gris celles du saphir. <sup>9</sup>

## I.2. Effets de polarisations dans les nitrures

Il a été vu au paragraphe I.1 que la structure wurtzite des III-N possède une polarisation spontanée selon l'axe c qui est une propriété intrinsèque du matériau <sup>10</sup>.

Dans le cas où une hétérostructure est réalisée, la structure wurtzite de l'empilement peut être déformée en raison de la différence de paramètre de maille et de coefficient de dilatation thermique entre les matériaux. La déformation de la maille cristalline entraîne l'apparition d'une polarisation piézo-électrique qui vient s'ajouter à la polarisation spontanée.

La polarisation piézo-électrique d'un film cristallin est dépendante de l'état de contrainte, pour une contrainte compressive la polarisation piézo-électrique est positive et elle est négative pour une contrainte extensive, en prenant pour sens positif la direction [0001] <sup>11</sup>.

La polarisation totale est donnée par la somme de la polarisation spontanée et de la polarisation piézo-électrique.

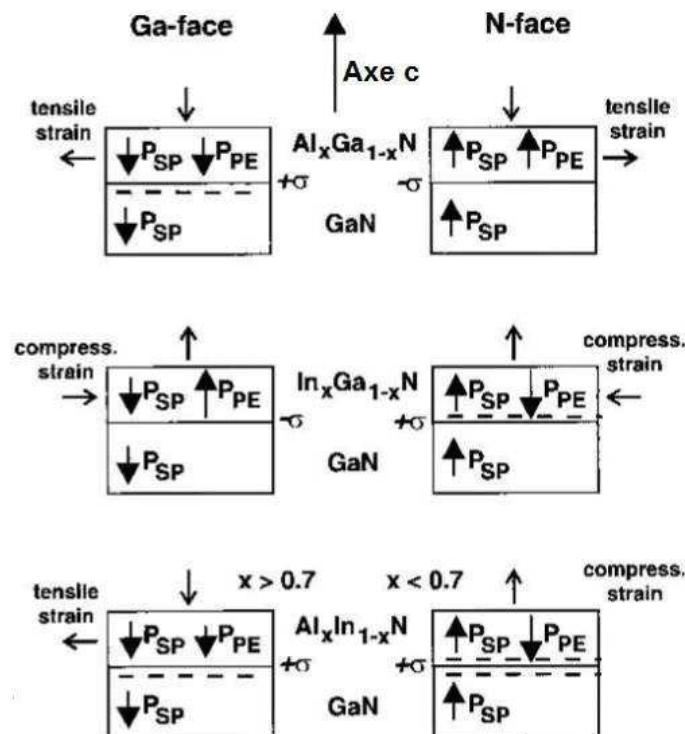


Figure I:8 : Représentation de différents états de polarisation en fonction de l'empilement III-N réalisé. <sup>11</sup>

La Figure I:8 montre l'état de polarisation des différents cas de figure qui peuvent se présenter lors de la réalisation d'hétérostructures III-N selon la polarité III ou N.

### I.2.1. Effet Stark confiné quantique (QCSE)

Une conséquence directe de la présence de la polarisation est que l'on va retrouver des différences de polarisations aux interfaces des hétérostructures III-N. Cela entraîne la création d'un plan de charge à

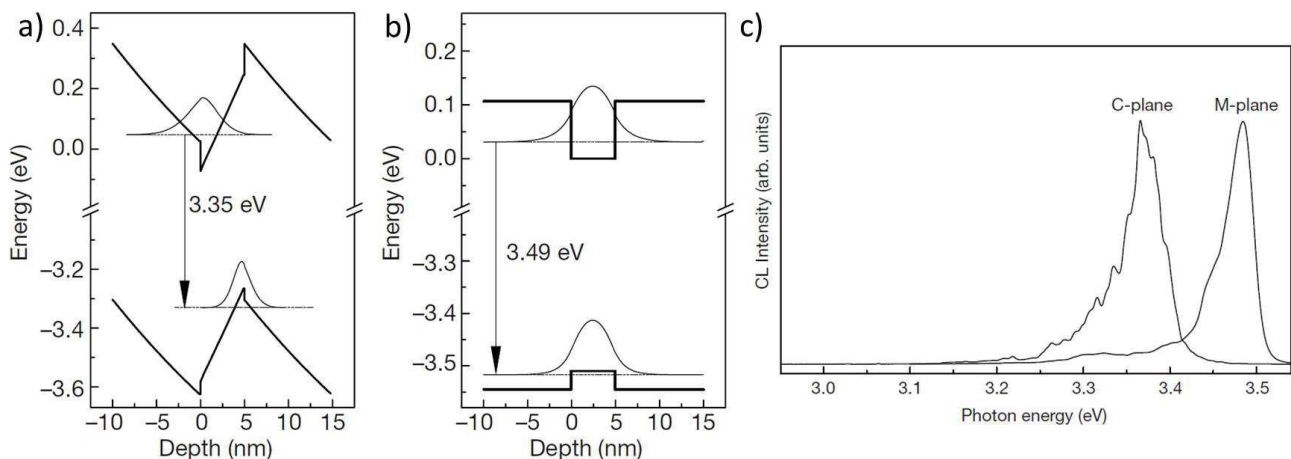
l'interface des matériaux. Dans le cas d'empilement de type puits quantiques, les charges présentes aux interfaces vont entraîner la formation d'un champ électrique interne à travers le puits ce qui va modifier la structure de bande de l'empilement<sup>12</sup>.

Ce phénomène est décrit par la Figure I:9 dans le cas d'un puit quantique GaN dans une barrière AlGaN. La présence de polarisations cause la courbure des bandes de valence et de conduction Figure I:9(a) alors que leur absence se traduit par un diagramme de bandes plates Figure I:9(b).

La courbure des bandes peut être intéressante pour certaines applications comme les transistors à haute mobilité électronique (HEMT). En effet si la courbure de la bande de conduction est suffisante elle peut passer en dessous du niveau de Fermi et amener à la création d'un gaz bidimensionnel d'électrons (2DEG).

Cependant pour la plupart des applications optoélectroniques cet effet est nuisible aux performances et aux propriétés des dispositifs. D'une part la courbure des bandes va séparer spatialement les porteurs de charges et donc réduire leur probabilité de recombinaison radiative. D'autre part cela va diminuer l'énergie de transition comme on peut le voir sur la Figure I:9, il s'agit de l'effet Stark confiné quantique (QCSE).

Une autre conséquence du QCSE est que dans les dispositifs optiques pilotés à différentes densités de courant, l'énergie d'émission lumineuse peut varier. En effet, sous forte injection de courant, les charges inter-faciales peuvent être écrantées, ce qui entraîne un décalage cette fois vers les plus hautes énergies due à l'affaiblissement du QCSE<sup>13</sup>.



**Figure I:9: (a) Structure de bande théorique d'un puit quantique GaN/Al<sub>0,1</sub>Ga<sub>0,9</sub>N tenant en compte les effets de polarisation. (b) N'en tenant pas compte. (c) Spectres CL de l'émission d'un empilement de 15 puits quantiques GaN/Al<sub>0,1</sub>Ga<sub>0,9</sub>N epitaxiée selon l'orientation polaire c (0001) et non-polaire m (1-100).<sup>14</sup>**

Dans le cas du GaN non-polaire la direction de la polarisation est perpendiculaire à la direction de croissance et donc aucun plan de charges inter-faciales n'est formé. On se retrouve donc avec la structure de bande théorique décrite par la Figure I:9(b). Waltereit et al.<sup>14</sup> ont montré que cela se

traduit bien expérimentalement par une absence de décalage de la longueur d'onde d'émission par rapport au GaN polaire (Figure I:9(c)).

## I.2.2. Cas des nitrures semi-polaires

Si on s'intéresse maintenant au GaN semi-polaire, on se retrouve dans un cas intermédiaire où la direction de la polarisation varie avec l'inclinaison de l'axe  $c$  de la wurtzite.

Romanov et al.<sup>15</sup> ainsi que Gil et al.<sup>16</sup> ont calculé la différence de polarisation aux interfaces InGaN/GaN et AlGaN/GaN en fonction de l'angle d'inclinaison de l'axe  $c$  et en faisant varier la composition d'alliage. Bigenwald et al.<sup>17</sup> ont ensuite généralisé ce calcul pour les différents types d'interfaces possibles au sein de la filière matériau (Al, In, Ga)N.

Dans le cas d'une interface InGaN/GaN, on remarque que la différence de polarisation s'annule pour un angle autour de  $45^\circ$  et est fortement réduite de  $35^\circ$  à  $90^\circ$  (Figure I:10(a)).

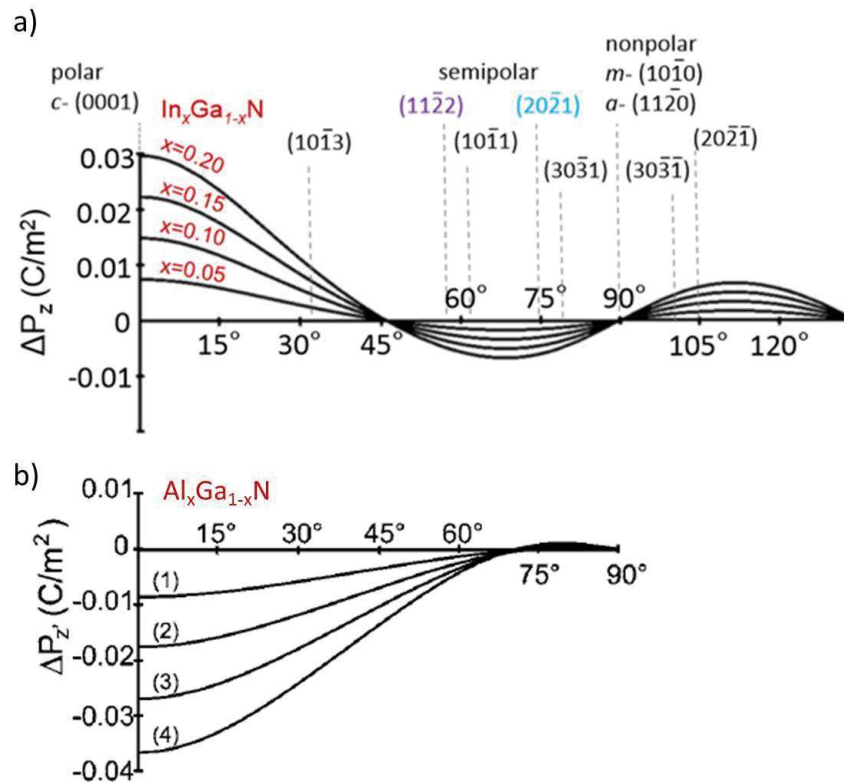


Figure I:10 : Différence de la polarisation totale aux interfaces de puits quantiques en fonction de l'angle de l'axe  $c$  et de la variation de la composition d'alliage. (a) Puits In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN. (b) Puits Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN, (1) :  $x = 0.1$ , (2) :  $x = 0.2$ , (3) :  $x = 0.3$ , (4) :  $x = 0.4$ .<sup>15</sup>

Pour une interface AlGaN/GaN la différence de polarisation est nulle pour un angle de  $70^\circ$  et elle est fortement réduite de  $55^\circ$  à  $90^\circ$  (Figure I:10(b)). Il s'agira donc d'utiliser des orientations semi-polaires qui rentrent dans ces gammes d'angles d'inclinaison de l'axe  $c$  pour bénéficier significativement d'une réduction des effets de polarisation.

### I.3. Défauts cristallins dans le GaN

L'hétéroépitaxie et la réalisation d'hétérostructures à base de GaN conduisent à la création de défauts cristallins que l'on va s'attacher à décrire dans ce paragraphe.

#### I.3.1. Dislocations

Une dislocation est un défaut linéaire qui constitue une discontinuité dans l'empilement atomique du réseau cristallin. Elle est définie par un vecteur unitaire  $\vec{u}$  parallèle à sa ligne de propagation et par l'amplitude du décalage qu'elle engendre dans le réseau atomique, appelée vecteur de Burger<sup>18</sup>. Si le vecteur de Burger introduit une translation exacte du réseau atomique la dislocation est dite « parfaite », si ce n'est pas le cas elle est dite « partielle »

Dans les composés III-N wurtzite la croissance sur un substrat hôte exogène, tel que le saphir, se traduit par la génération d'un nombre important de dislocations (voir chapitre II).

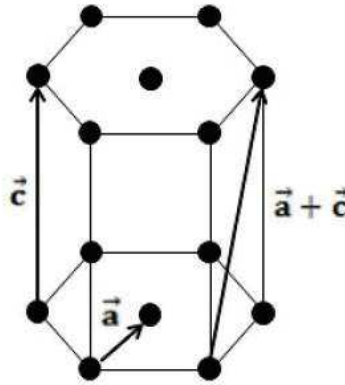


Figure I:11 : Représentation de la structure wurtzite du GaN, les différents types de dislocations sont indiqués.

Il existe trois types de dislocations parfaites dans les matériaux III-N wurtzite:

- Les dislocations de type **a** possèdent un vecteur de Burger parallèle au vecteur **a** de la Figure I:11 et égal à  $1/3 \langle 11-20 \rangle$ .
- Les dislocations de type **c** possèdent un vecteur de Burger parallèle au vecteur **c** de la Figure I:11 et égal  $\langle 0001 \rangle$ .
- Les dislocations de type **a + c** possèdent un vecteur de Burger parallèle au vecteur **c** de la Figure I:11 et égal à  $1/3 \langle 11-23 \rangle$ .

Dans les orientations non/semi-polaires, des dislocations partielles (PDs) peuvent terminer des fautes d'empilements du plan basal (BSFs) (voir chapitre II.2). Ces dislocations ont un vecteur de Burger qui dépendra du type de la BSF.



### I.3.2. Mécanisme de glissement des dislocations

Une manière de relaxer la contrainte accumulée est l'extension de segments de dislocations d'interface formés à partir la courbure des dislocations traversantes à l'interface. Ce mécanisme de relaxation a été observé dans les matériaux semi-conducteurs cubiques et a été décrit par Matthews et Blakeslee<sup>19</sup>. Un système de glissement est défini par la ligne de propagation de la dislocation et par le plan dans lequel elle peut glisser.

Le facteur de Schmidt «  $\cos(b^{\vec{r}}, F^{\vec{r}}) \cdot \cos(n^{\vec{r}}, F^{\vec{r}})$  », où  $\mathbf{b}$  est le vecteur de Burger,  $\mathbf{F}$  la force de déformation appliquée et  $\mathbf{n}$  le vecteur normal au plan de glissement, permet d'évaluer l'efficacité d'un système de glissement pour relaxer la contrainte<sup>18</sup>.

Dans la structure wurzite les plans les plus favorables à la relaxation par glissement de dislocations sont respectivement le plan basal (système primaire), les plans prismatiques (système secondaire) et les plans inclinés (système tertiaire).

L'orientation utilisée lors de l'épitaxie d'hétérostructure a son importance en ce qui concerne la relaxation plastique de la contrainte accumulée.

Dans le cas d'hétérostructures III-N (0001) la structure hexagonale de la wurzite rend impossible la relaxation de la contrainte par la création de glissement de dislocations aux interfaces par un plan de glissement principal (basal ou prismatique) (Figure I:12(a),(b) et (c)) car ils sont parallèle ou perpendiculaire à la direction de croissance<sup>20</sup>, autrement dit le facteur de Schmidt est nul. Ainsi, seuls les systèmes de glissement tertiaires composés de plans inclinés peuvent être activés.

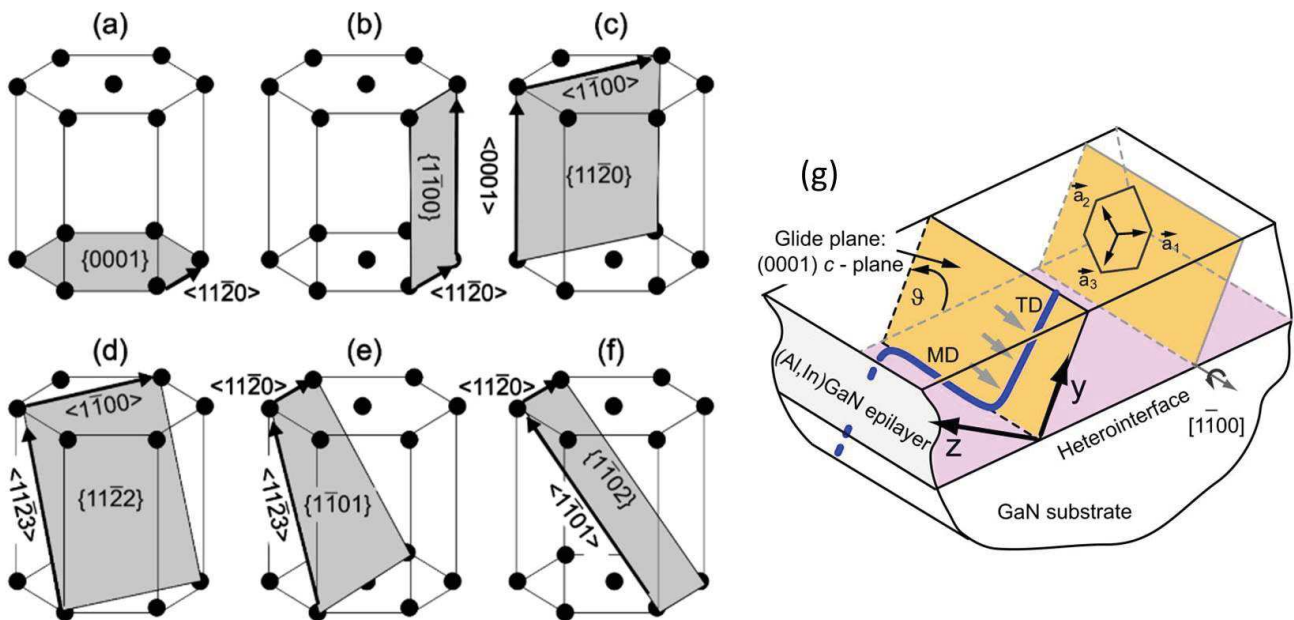


Figure I:12 : Plans de glissements d'une structure hexagonale. (a) Plan de glissement primaire(b), (c) Plans de glissements secondaire. (d), (e), (f) Plans de glissements tertiaires.<sup>21</sup> (g) Représentation schématique dans le cas semi-polaire de la relaxation de la contrainte par la formation d'une dislocation de rattrapage paramétrique suite au glissement dans le plan basal d'une dislocation traversante.<sup>3</sup>

Dans les hétérostructures III-N semi-polaires ceci n'est plus le cas, le plan de glissement  $(0001)_{\text{III-N}}$  qui est le plus favorable pour effectuer une relaxation par glissement<sup>3</sup> est actif du fait de son inclinaison par rapport au plan de croissance. Ainsi à partir d'une certaine épaisseur, appelée épaisseur critique, la contrainte de cisaillement accumulée pourra être réduite par la courbure d'une dislocation traversante à l'interface sous la forme d'une dislocation de rattrapage de paramètre de maille (MD de l'anglais misfit dislocation)<sup>22</sup>. Ce système glissement permet de relaxer la contrainte dans la direction perpendiculaire à la ligne de dislocation dans le plan d'interface.

Cette dislocation peut par la suite ensuite être annihilée par une autre MD, continuer de se propager à l'interface ou se courber à nouveau verticalement jusqu'à sortir du matériau (Figure I:12(g)).

En règle générale, si le film est épaissi encore au-delà de l'épaisseur critique correspondante au déclenchement du mécanisme de relaxation primaire par glissement selon le plan basal, un second système relaxation par glissement peut être activé au niveau des plans prismatiques  $\{1-100\}_{\text{III-N}}$  ce qui permet de relaxer la contrainte dans une direction supplémentaire<sup>23, 24, 25</sup>.

### I.3.3. Fautes d'empilements du plan basal (BSFs)

Les BSF sont des défauts planaires causés par une perturbation de l'empilement wurzite ...ABABAB... par un empilement de type zinc-blende ...ABCABCABC... . La Figure I:13 met en évidence les brèches dans l'empilement wurzite (triangles orange).

Une BSF qui ne modifie pas l'arrangement au niveau du plus proche atome voisin est appelée une faute intrinsèque. Au contraire, si la BSFs introduit une rupture dans l'empilement elle sera dite extrinsèque.

Il existe 3 types de BSFs dans le GaN :

- Les BSFs intrinsèques de type 1 (I1) sont formées par la suppression d'un plan basal suivi du glissement de  $1/3 \langle 10-10 \rangle$  de la maille cristalline située au-dessus.
- Les BSFs intrinsèques de type 2 (I2) résultent d'un glissement de  $1/3 \langle 10-10 \rangle$  de l'empilement atomique.
- Les BSFs extrinsèques (E) sont produite par l'insertion d'un plan basal supplémentaire.<sup>18</sup>

Les BSFs de type I1, I2 et E correspondent à respectivement 1, 2 et 3 brèches dans la structure wurzite et ont une énergie de formation dans le GaN de 10 meV, 24 meV et 38 meV.<sup>27</sup>

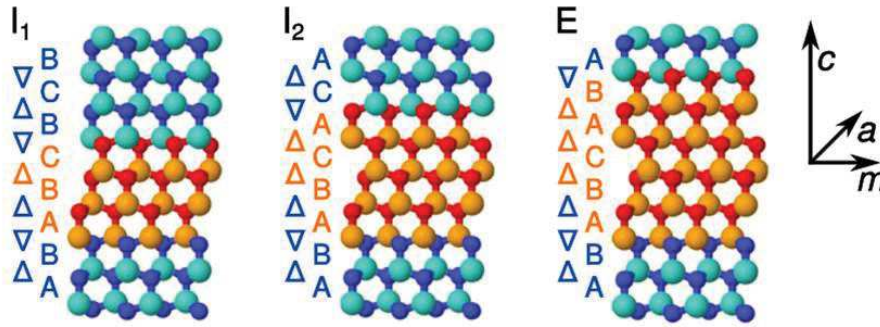


Figure I:13 : Structure de l'empilement des BSFs I1, I2 et E. Les rangées atomiques où l'empilement zinc-blende est maintenu est en orange. Les brèches dans l'empilement wurtzite sont quant à elle symbolisées par des triangles orange. <sup>26</sup>

### I.3.4. Défauts ponctuels

Un défaut ponctuel correspond en une perturbation d'un seul point du réseau atomique. Il peut s'agir d'une lacune, d'un site atomique ou de la présence d'un atome en site interstitiel ou substitutionnel. En raison de la nature ionique de la liaison atomique III-N la création d'un défaut ponctuel doit être compensée par la création d'un second défaut ponctuel afin de conserver la neutralité des charges dans l'ensemble du matériau. Ainsi une lacune peut se former en paire avec une lacune de l'espèce opposée (défaut de Schottky) ou associée avec le positionnement d'un atome en site interstitiel de la même espèce (défaut de Frenkel).

Les impuretés peuvent aussi considérées comme des défauts ponctuels extrinsèques. Dans le GaN les impuretés introduites, volontairement ou non, sont principalement des atomes de Si, In, Al, O, Mg et C et sont essentiellement de nature substitutionnelle. <sup>28</sup>

## I.4. Incorporation d'éléments chimiques : dépendance de l'orientation cristalline du GaN

### I.4.1. Impuretés et dopage

Le contrôle de la présence d'impuretés est important, en effet elles peuvent changer les propriétés des films de GaN en leur conférant par exemple un comportement donneurs ou accepteur d'électrons. Cruz et al. <sup>29</sup> ont étudié l'influence de l'orientation cristallographique du GaN sur l'incorporation d'impuretés lors de l'épitaxie par EPVOM. Les résultats des concentrations des éléments chimiques présents dans le GaN ont été mesurés par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS). Ces mesures ont été effectuées sur échantillons réalisés dans les conditions standards de croissance du GaN et sont présentés sur la Figure I:14.

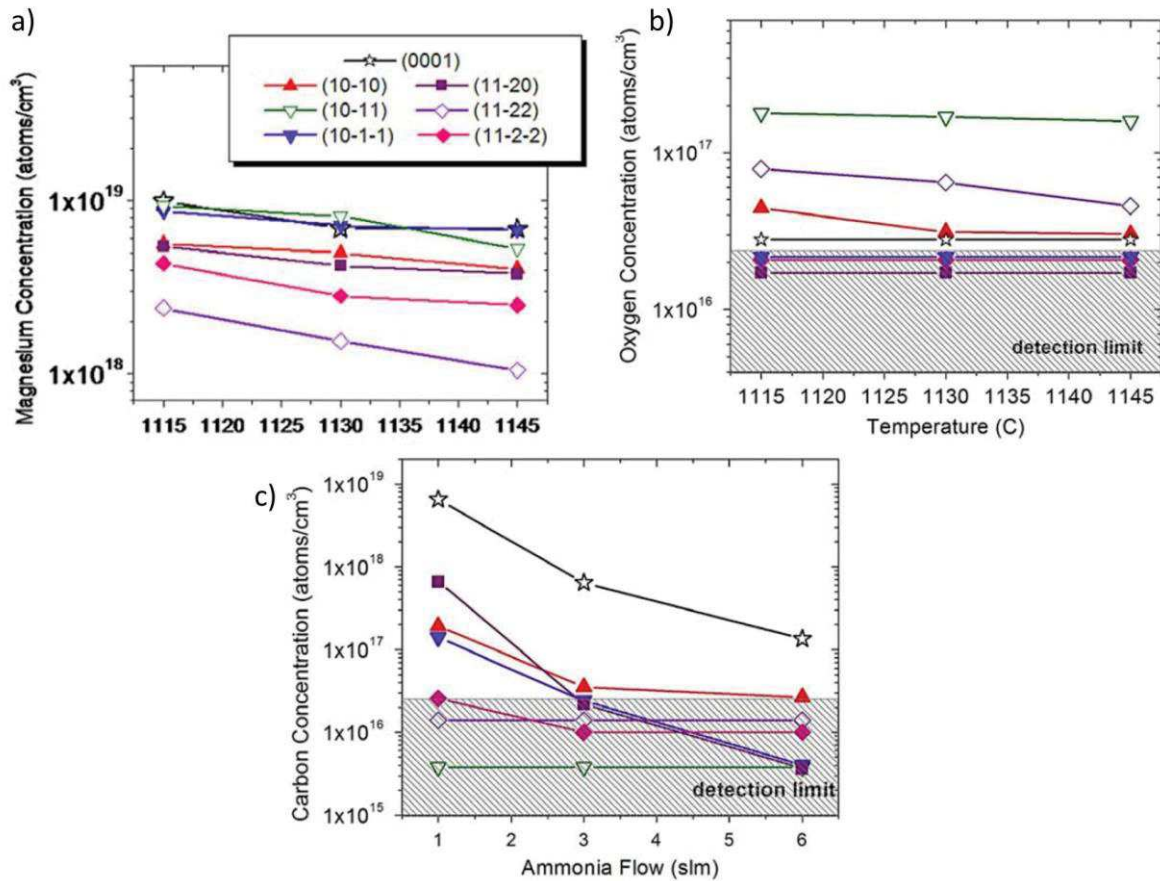


Figure I:14 : Concentration d'impuretés déterminée par mesures SIMS. P = 100 Torr et le flux de TMG =  $60 \mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$  (a) Concentration de Mg en fonction de la température de croissance (100 Torr, @  $6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$   $\text{NH}_3$ ,  $60 \mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$  TMG). (b) Concentration d'oxygène en fonction de la température de croissance. (c) Concentration de carbone en fonction du flux de  $\text{NH}_3$  @  $1145^\circ\text{C}$ .<sup>29</sup>

On remarque que la concentration de Mg dans le GaN (11-22) est inférieure aux autres orientations (Figure I:14(a)). Ainsi une attention particulière devra être donnée aux conditions de croissance favorisant l'incorporation de Mg pour le dopage de type p du GaN semi-polaire.

Les orientations (10-11) et (11-22) sont les plus sensibles à la contamination de type oxygène (Figure I:14(b)). Enfin, le GaN polaire (0001) est le plan cristallins le plus favorable à l'incorporation de carbone, notamment avec l'utilisation d'un faible flux de  $\text{NH}_3$  (Figure I:14(c)) et de faibles pressions<sup>30</sup>.

Les impuretés peuvent aussi réduire les performances des dispositifs optiques<sup>31</sup>, il est donc aussi important d'évaluer leur potentiel d'incorporation dans les conditions de croissance proche de celles utilisées dans les puits quantiques.

La Figure I:15(a) montre que les orientations semi-polaires (11-22) et (10-11) sont encore plus sensibles à la contamination oxygène à basse température ( $890^\circ\text{C}$ ). Par ailleurs le plan (10-11) incorpore aussi une importante concentration de carbone dans ces conditions (Figure I:15(b)).

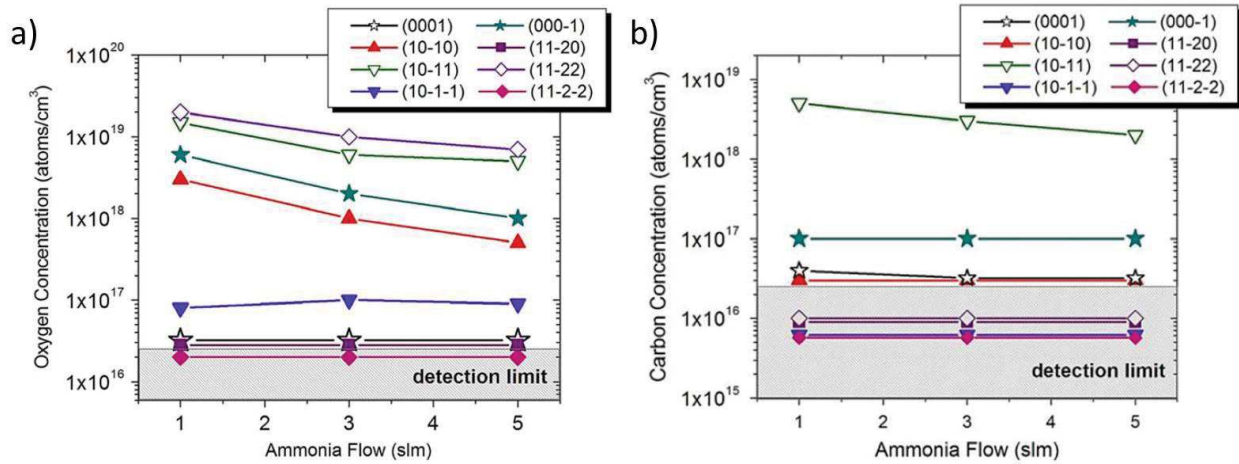


Figure I:15 : Concentration d'impuretés déterminée par mesures SIMS en fonction du flux de  $\text{NH}_3$ .  $T = 890\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 500\text{ Torr}$  et le flux de TMG =  $5\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ . (a) Concentration d'oxygène. (b) Concentration de carbone.<sup>29</sup>

### I.4.2. Incorporation d'éléments III

En ce qui concerne la réalisation d'alliage AlGaIn et InGaIn, il est difficile de comparer l'incorporation d'indium et d'aluminium entre différentes orientations III-N car les conditions de croissance optimales sont différentes d'une orientation à l'autre.

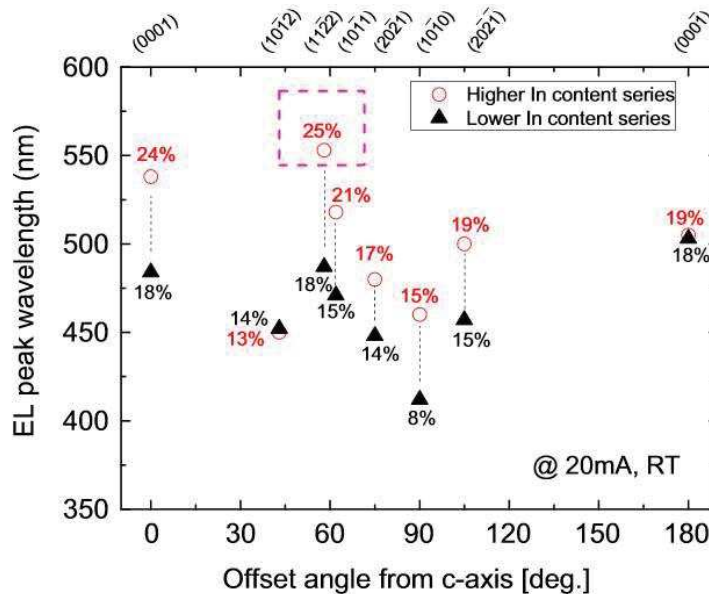


Figure I:16 : Pic de d'électroluminescence (EL) en fonction de l'angle par rapport à l'axe c. Les pourcentages de concentrations d'indium sont indiqués. Les substrats non/semi-polaires utilisés sont autosupportés et ont été obtenus par la découpe de cristaux épais  $(0001)_{\text{GaN}}$  HVPE.<sup>35</sup>

Une étude de la littérature semble montrer que la vitesse de croissance et l'incorporation d'aluminium est plus importante pour les films d'AlGaIn (11-22) que pour ceux (0001)<sup>32</sup>.

En ce qui concerne l'incorporation d'indium, les résultats des différentes études peuvent apparaître contradictoires<sup>33, 34, 35</sup>. Les différences de conditions de croissances utilisées pour la réalisation des puits quantiques InGaN peuvent en effet favoriser une orientation par rapport à une autre selon les cas. Les prédictions théoriques quant à elles montrent que les plans non/semi-polaires sont plus propices à une forte incorporation d'indium que l'orientation polaire<sup>36, 37</sup>.

Cependant la tendance générale montre qu'expérimentalement les plans non/semi-polaires permettent d'incorporer autant ou moins d'indium que le plan (0001)<sub>GaN</sub> comme le montre la Figure I:16.

## I.5. Intérêt du GaN semi-polaire pour la réalisation de dispositifs

Dans ce paragraphe il sera discuté des différents avantages que l'on peut trouver à l'utilisation d'orientations III-N semi-polaires pour la réalisation de dispositifs.

### I.5.1. Diminution de l'effet Stark confiné quantique (QCSE)

La réduction des effets de polarisations dans les hétérostructures semi-polaires a pour conséquence un meilleur recouvrement des fonctions d'ondes des trous et des électrons. La Figure I:17(a) permet de comparer le carré du recouvrement des fonctions d'ondes associées aux porteurs de charges dans leur état fondamental et ce pour différentes orientations dans le cas d'une hétérostructure InGaN/GaN. Le taux de recombinaison radiative étant liée au carré du recouvrement des fonctions d'ondes<sup>38</sup>, les structures non/semi-polaires optimisées devraient présenter un rendement quantique interne (IQE) plus important que les structures polaires.

Par ailleurs, il a été rapporté que les orientations non/semi-polaires conduisent à des durées de vie radiative des porteurs de charges nettement moins importantes que l'orientation (0001)<sup>39</sup>.

Une autre conséquence de la diminution du QCSE est l'amélioration de stabilité de la longueur d'onde d'émission des dispositifs non/semi-polaires pilotés à différentes densités de courant<sup>40</sup>.

Effectivement, avec l'augmentation de la densité de courant, le champ électrique interne présent dans les puits quantiques est écranté, cela se traduit par une réduction des longueurs d'ondes d'émissions associée à l'augmentation de la densité de courant. Ce phénomène peut être relativement important pour des dispositifs émettant dans le vert<sup>41</sup>.

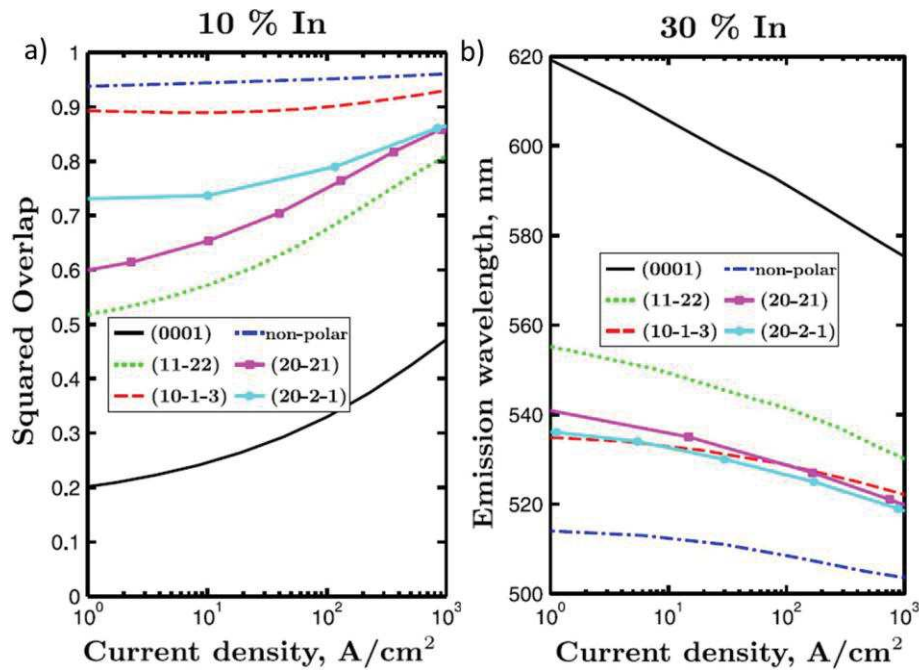


Figure I:17 : (a) Calcul du carré du recouvrement des fonctions d'ondes des porteurs chargés dans leur état fondamental en fonction de la densité de courant pour différentes orientations d'une hétérostructure InGaN/GaN (10% d'indium). (b) Longueur d'onde d'émission théorique en fonction de la densité de courant pour différentes orientations d'une hétérostructure InGaN/GaN (30% d'indium). L'hétérostructure est un puit quantique unique 3 nm InGaN/ 10 nm GaN. <sup>40</sup>

On peut voir sur la Figure I:17(b) que les dispositifs non/semi-polaires sont théoriquement nettement moins affectés par ce phénomène que les dispositifs polaires, en accord avec les observations expérimentales <sup>42</sup>.

### I.5.1.1. Emission optique dans les longueurs d'ondes vertes et jaunes

En raison du QCSE important dans les structures polaires, l'efficacité d'émissions des dispositifs optiques à base de GaN décroît fortement dans la région vert-jaune du spectre lumineux comme le montre la Figure I:18. Comme la filière (AlGa)InP ne permet pas de couvrir aussi cette gamme de longueur d'onde, cette gamme de longueurs d'ondes est communément appelé « green gap ».

L'augmentation du taux de recombinaison radiative dans les puits quantiques non/semi-polaires peut permettre d'augmenter significativement les performances des dispositifs optiques dans la région verte mais pour cela des efforts restent à fournir pour atteindre la maturité technologiques des dispositifs polaires actuels.

Des dispositifs semi-polaires performants émettant dans le vert de type DELs <sup>43, 44, 45</sup> ou DLs <sup>46</sup> ont été réalisés. Cependant, à ce jour, seule l'utilisation de substrat massifs permet d'atteindre ces types de résultats, les films non/semi-polaires l'hétéroépitaxiés souffrant d'importantes densités de défauts <sup>47, 48</sup>.

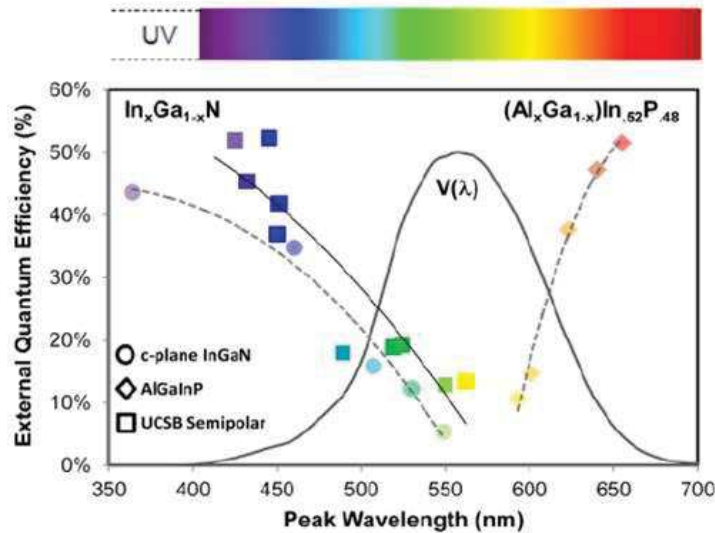


Figure I:18 : Rendement quantique externe (EQE) en fonction de la longueur d'onde d'émission pour la filière  $(\text{InGa})\text{N}$  et  $(\text{AlGa})\text{InP}$ .  $V(\lambda)$  est la courbe de sensibilité de l'œil humain. (Source : UCSB - Santa Barbara)

Des DLs semi-polaires qui émettent dans le vert, développées par Sony et Sumitomo, atteignent aujourd'hui l'état de l'art des DLs vertes en terme de longueur d'onde d'émission<sup>49, 50</sup>, de durée de vie<sup>51</sup>, de puissance de sortie<sup>52</sup>, et de courant de seuil laser<sup>53</sup>. L'intérêt industriel de ce genre de dispositifs réside dans le fait qu'il s'agit d'un des composants essentiels au développement futur de micro-projecteurs lumineux portables.

### I.5.1.2. Emission optique dans les longueurs d'ondes ultraviolettes (UV)

Pour ce qui est de l'émission dans l'UV, le QCSE présent dans les hétérostructures AlGaN/GaN polaires tend à décaler la longueur d'onde d'émission vers une valeur plus élevée. Cela rend difficile l'obtention d'une émission lumineuse intense de type UV-B (315nm à 280nm) et UV-C (280 à 100 nm)<sup>54</sup> bien que la différence de polarisation aux interfaces soit plus faible que dans les structures InGaN/GaN. Des DELs UV-C constitueraient une solution de choix pour la désinfection et la stérilisation de manière simple et peu coûteuse<sup>55</sup>. Des LEDs semi-polaires atteignant ces types de longueurs d'ondes commencent à être développées sur substrat massifs GaN<sup>56</sup>.

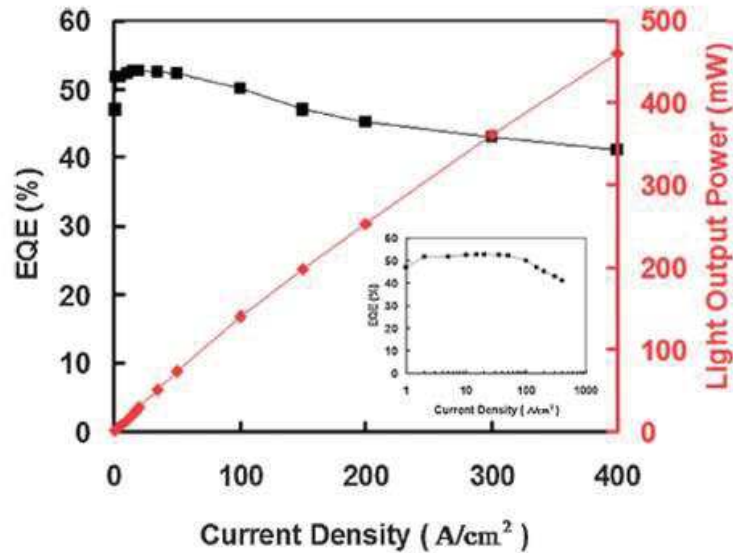
## I.5.2. Réduction du phénomène de « droop »

Certaines applications requièrent l'usage de dispositifs optiques dans des environnements à températures élevées ou encore pilotés à de fortes densités de courant (pour réduire le nombre de DELs par lampe par exemple). Or il a été observé que les dispositifs optiques à base de GaN faisaient montre d'une baisse significativement de leur rendement (communément appelée « droop ») avec des températures élevées<sup>57</sup> ou des fortes densités de courant<sup>58</sup> de fonctionnement. La cause de ce



phénomène peut être imputée en grande partie à des recombinaisons non-radiatives de type Auger<sup>59</sup> et à la fuite des porteurs de charges de la zone active InGaN/GaN des DELs<sup>60</sup>.

Le fort champ électrique interne présent dans les structures polaires<sup>61</sup> et la répartition non uniforme des porteurs de charges dans les structures à multi-puits quantiques<sup>62</sup> peuvent réduire significativement le volume de zone active dans lequel les porteurs de charges se distribuent. Ainsi, cela peut conduire à la création de pertes de rendement par effet Auger.



**Figure I:19 : Rendement quantique externe (EQE) et puissance optique de sortie en fonction de la densité de courant appliquée pour une DELs semi-polaire (20-2-1)<sub>GaN</sub>. Un faible phénomène de « droop » est observé à forte densité de courant.**<sup>64</sup>

L'utilisation d'orientations semi-polaires réduit fortement le champ électrique interne et permet l'utilisation d'un puit quantique épais, ce qui conduit à une meilleure répartition des porteurs de charges<sup>63</sup>. De plus, les orientations semi-polaires présentent des durées de vie radiatives plus courtes par rapport à l'orientation polaire<sup>39</sup>, ce qui peut aussi contribuer à diminuer les interactions de type Auger.

Ainsi les dispositifs semi-polaires possédant un puits quantique épais permettent de réduire la densité de porteurs dans la zone active, ce qui conduit à la diminution importante du phénomène de « droop » lié à la densité de courant<sup>64,65</sup> (Figure I:19) et à la température<sup>66,67</sup>.

### I.5.3. Dispositifs HEMT « normally off »

Les transistors à haute mobilité électronique (HEMTs) à base de GaN sont utilisés principalement dans le domaine de l'électronique hyperfréquence et plus récemment dans la commutation de puissance. Les HEMTs GaN ont l'avantage de présenter une tension de claquage importante, une forte densité de porteur dans le canal, une mobilité des électrons relativement élevée (environ 2000 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) qui est associée à une grande vitesse de saturation des électrons<sup>68</sup>. Ces caractéristiques résultent en une

résistance d'accès faible permettant des applications à hautes fréquences et avec des courants qui peuvent être élevés.

Les transistors sont actuellement réalisés selon l'orientation  $(0001)_{\text{GaN}}$  ce qui permet de tirer parti de la présence de charges aux interfaces liées à la polarisation des hétérostructures III-N polaire pour créer un gaz bidimensionnel d'électron (2DEG) <sup>69</sup>. Cependant cela conduit aussi à de fortes densités de porteurs de charges (Ns) dans le 2DEG sans avoir à doper le matériau.

Les Ns élevées rendent difficile la réalisation de dispositifs non-passant lorsque aucune tension est appliquée sur la grille (dit « normally OFF »). Ce type de dispositif est nécessaire car un circuit électronique sûr ne doit pas laisser passer le courant en l'absence de tension de commande.

Des transistors de puissance efficaces commencent à voir le jour en GaN (0001), mais en raison des charges d'interfaces, ils sont « normally ON » la plupart du temps.

Ainsi l'utilisation de GaN non/semi-polaire, dans lequel les effets de polarisation sont absents ou peu importants, est une approche intéressante pour la réalisation de dispositifs « normally OFF » comme cela a été démontré par Kuroda et al. <sup>70, 71, 72</sup>. La formation du gaz 2DEG est dans ce cas obtenue par l'utilisation du dopage silicium de la même façon que dans la filière HEMT GaAs <sup>73</sup>. Cependant, à ce jour, l'intérêt de développer de cette approche est limité en raison de l'absence de matériau non/semi-polaire qui soit à la fois de bonne qualité cristalline, de large surface (2 pouces et plus) et de faible coût.

#### I.5.4. Anisotropie des propriétés optiques

Les dispositifs optiques non/semi-polaires présentent une anisotropie de leur propriétés optiques dans le plan de croissance telles que la polarisation de lumière émise ou le gain optique des diodes laser (DLs) <sup>74</sup>. Par conséquent il peut être intéressant d'utiliser des orientations non/semi-polaires pour tirer profit de ces effets.

Huang et al. <sup>75</sup> Sakai et al. <sup>76</sup> et Scheibenzuber et al. <sup>77</sup> ont étudiés de manière théorique l'évolution de ces propriétés en fonction de l'angle avec le plan c, la composition d'indium et la densité des porteurs de charges et proposent en conséquence des recommandations pour la réalisation de DLs non/semi-polaires performantes. L'anisotropie de la polarisation d'émission peut aussi permettre de limiter les pertes d'intensité lumineuse liées par exemple à l'utilisation d'un polariseur linéaire <sup>78</sup>.

#### I.5.5. Dispositifs métamorphiques

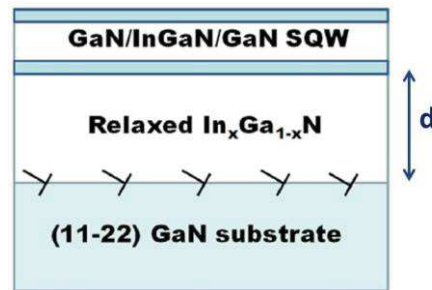
Il a été vu au paragraphe I.3.2 que les orientations semi-polaires permettent l'activation de systèmes de glissements de dislocations pour relaxer la contrainte des hétérostructures par la création d'un réseau de MDs aux interfaces à partir des dislocations traversantes existantes.

Ce phénomène peut être utilisé pour réaliser des dispositifs dit métamorphiques, ce qui consiste à inclure une couche qui a été relaxée intentionnellement dans l'hétérostructure (Figure I:20). Ce

procédé a été largement utilisé dans les filière (Al, In, Ga)(As,P)<sup>79, 80, 81</sup> et SiGe<sup>82</sup> pour des applications optique, électronique ou de conversion solaire.

La relaxation contrôlée d'une couche sacrificielle, dans le cas d'une hétérostructure (Al, In, Ga)N semi-polaire, va pouvoir permettre de dépasser les limitations d'épaisseur et de composition d'alliage imposées par une croissance cohérente (dite pseudomorphique) tout en limitant la génération de nouvelles dislocations. En effet la couche épitaxiée par-dessus la couche sacrificielle relaxée adoptera le paramètre de maille de cette dernière. Ainsi en choisissant de manière adéquate la composition de la couche sacrificielle, on va pouvoir diminuer l'état de contrainte de la couche supérieure épitaxiée en s'affranchissant de l'état de contrainte imposé par le substrat.

Il en résulte que la gamme de composition d'alliage réalisable avant relaxation de la couche supérieure épitaxiée est étendue. Cela peut permettre de réaliser des dispositifs émettant à plus grandes longueurs d'ondes pour le système InGaN/GaN et à plus courtes pour le système AlGaIn/GaN dans le but d'adresser respectivement des applications optiques dans le vert et dans l'UV<sup>83</sup>.



**Figure I:20** : Représentation schématique d'une hétérostructure comprenant une couche sacrificielle relaxée InGaN et une couche supérieure épitaxiée constituée d'un puit quantique InGaN/GaN. Les dislocations de rattrapage de paramètre de maille à l'interface InGaN relaxé / GaN sont indiquées. Le paramètre  $d$  est la distance entre l'interface InGaN relaxé / GaN et la zone active.<sup>24</sup>

Par ailleurs, ce procédé permet d'éloigner de la zone active du dispositif l'interface contenant des dislocations dues à la relaxation (d'une distance «  $d$  » correspondant à l'épaisseur de la couche relaxée (Figure I:20)) qui peuvent détériorer les performances des dispositifs sous injection électrique<sup>84, 85</sup>.

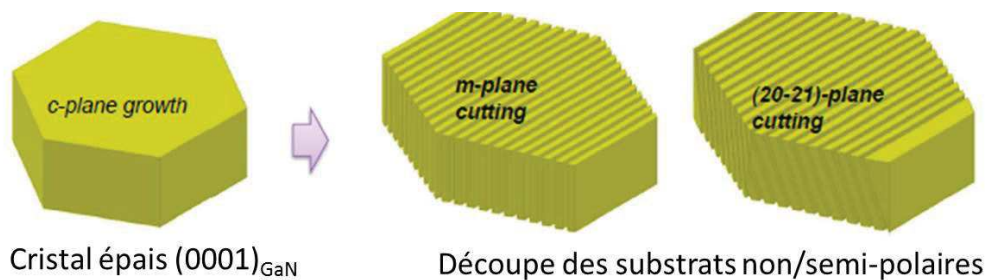
Enfin Hardy et al.<sup>86</sup> ont montré que l'utilisation de GaN semi-polaire structuré sous forme de mesas permet de tirer parti du processus de relaxation par glissement pour évacuer les dislocations traversantes par les bords des mesas.

## I.6. Limites actuelles des approches homoépitaxiale et hétéroépitaxiale

Il existe deux catégories de couches semi-polaires sur lesquelles pourront être réalisées la zone active des dispositifs optiques, les cristaux massifs (bulk) et les couches hétéroépitaxiées sur un substrat exogène (pseudo-substrat).

La première approche consiste à utiliser des cristaux massifs macroscopiques synthétisés le plus souvent par voie ammonothermale<sup>87, 88</sup> ou des couches épaisses déposées par HVPE selon l'orientation polaire<sup>89</sup> (environ 1cm d'épaisseur). Ces cristaux sont ensuite découpés de manière inclinée de façon à faire apparaître une surface semi-polaire comme représenté sur la Figure I:21. Ces cristaux sont de très bonne qualité cristalline cependant il n'existe pas actuellement sur le marché des substrats de ce type se rapprochant des tailles standards de l'industrie des DELs (2 pouces et plus de diamètre). De plus, leur prix d'achat est très élevé (entre 500 € et 3000 € pour 1 cm<sup>2</sup>). Les dispositifs semi-polaires présentant des performances à l'état de l'art ont été réalisés sur cette catégorie de couche non/semi-polaire GaN.

Différentes entreprises proposent à la vente ces substrats massifs : Ammono (Pologne), Mitsubishi Chemical Corporation (Japon), Kyma (USA) et Nanowin (Chine).



**Figure I:21 : Obtention de substrats non-polaire (1-100) ou semi-polaire (20-21) à partir d'un cristal de GaN polaire. La surface totale est proportionnelle à l'épaisseur du découpé cristal au départ ce qui limite l'agrandissement de ces substrats.**

La seconde catégorie de couches (dite « pseudo-substrat ») est réalisée sur un substrat hôte peu onéreux et de taille correspondant au standard de l'industrie des DELs. Ce dernier étant généralement du saphir (entre 30 € et 60 € pour 2 pouces) ou du silicium (15 € pour 2 pouces). Une fine couche de GaN (quelques micromètres d'épaisseur) est déposée sur le substrat hôte et la zone active est ensuite réalisée sur cette couche de GaN.

On peut noter qu'il s'agit de la technique utilisée pour la grande majorité des dispositifs industriels optiques et électriques à base de GaN en raison de son faible coût et des grandes tailles de substrats hôtes disponibles. Cependant dans le cas spécifique des orientations non/semi-polaires, cette technique engendre un nombre élevé de défauts conduisant à une diminution drastique des performances optoélectroniques des dispositifs<sup>47</sup>.

En conséquence différentes méthodes plus ou moins complexes à mettre en œuvre ont été développées durant les dix dernières années afin de réduire les densités de défauts des couches obtenues. Une analyse de ces différentes méthodes est présentée au chapitre II.4.

Malgré des progrès significatifs, aujourd'hui aucun acteur industriel n'est en mesure de proposer commercialement des substrats issus de cette approche hétéroépitaxiale avec une qualité suffisante (se rapprochant de celle des couches GaN polaire sur saphir) pour la réalisation de dispositifs performants.

Par ailleurs les prix pratiqués restent relativement élevés au regard de la qualité proposée (1200€ pour une taille de diamètre 2 pouces) et du fait de la présence d'une rugosité de surface élevée. Actuellement deux entreprises commercialisent des pseudo-substrats semi-polaires : Seren photonics (UK) et Ostendo technologies (USA).

Afin que le GaN semi-polaire soit intéressant d'un point de vue industriel, il est nécessaire de soit augmenter la taille des substrats semi-polaires et de réduire fortement leur coût de fabrication, soit de réduire drastiquement les densités de défauts des pseudo-substrats ainsi qu'améliorer leur état de surface.

Dans le cadre de ce travail de thèse ainsi que dans les différentes recherches menées au laboratoire CRHEA-CNRS l'approche consistant à améliorer la qualité des pseudo-substrats de GaN semi-polaires a été choisie et elle constitue le sujet principal de ce manuscrit de thèse.

## Références

1. Feltin. Hétéro-épitaxie de Nitrure de Gallium sur substrat de silicium (111) et applications. (2003).
2. Remediakis, I. N. & Kaxiras, E. Band-structure calculations for semiconductors within generalized-density-functional theory. *Phys. Rev. B* **59**, 5536–5543 (1999).
3. Romanov, A. E. *et al.* Basal plane misfit dislocations and stress relaxation in III-nitride semipolar heteroepitaxy. *J. Appl. Phys.* **109**, 103522 (2011).
4. Vennéguès, P., Zhu, T., Martin, D. & Grandjean, N. Study of the epitaxial relationships between III-nitrides and M-plane sapphire. *J. Appl. Phys.* **108**, 113521 (2010).
5. Vennéguès, P., Bougrioua, Z. & Guehne, T. Microstructural characterization of semipolar GaN templates and epitaxial-lateral-overgrown films deposited on m-plane sapphire by metalorganic vapor phase epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 4089 (2007).
6. Zhu, T., Martin, D. & Grandjean, N. *M*-Plane GaN Grown on *m*-Plane Sapphire by Hydride Vapor Phase Epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 020226 (2009).
7. Frentrup, M. *et al.* Determination of lattice parameters, strain state and composition in semipolar III-nitrides using high resolution X-ray diffraction. *J. Appl. Phys.* **114**, 213509 (2013).
8. Tobias Gühne. Epitaxie et caractérisation optique des hétéro-structures de nitrures-III non-polaires et semi-polaires. (2008).
9. 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).
10. Bernardini, F., Fiorentini, V. & Vanderbilt, D. Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides. *Phys. Rev. B* **56**, 10024–10027 (1997).
11. 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).
12. Lefebvre, P. *et al.* High internal electric field in a graded-width InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> quantum well: Accurate determination by time-resolved photoluminescence spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1252 (2001).
13. Kim, Y. S. *et al.* Optical Gain Spectroscopy of a Semipolar {20-21} Oriented Green InGa<sub>N</sub> Laser Diode. *Appl. Phys. Express* **4**, 052103 (2011).
14. Waltereit, P. *et al.* Nitride semiconductors free of electrostatic fields for efficient white light-emitting diodes. *Nature* **406**, 865–868 (2000).
15. Romanov, A. E., Baker, T. J., Nakamura, S. & Speck, J. S. Strain-induced polarization in wurtzite III-nitride semipolar layers. *J. Appl. Phys.* **100**, 023522–023522 (2006).
16. Gil, B., Bigenwald, P. & Briot, O. An evaluation of the growth of nitrides on semipolar substrates using two indicators. *Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett.* **1**, 268–270 (2007).
17. Bigenwald, P., Gil, B., Benharrats, F., Zitouni, K. & Kadri, A. The calculation of semipolar orientations for wurtzitic semiconductor heterostructures: application to nitrides and oxides. *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 024009 (2012).
18. Hull, D. & Bacon, D. J. *Introduction to dislocations*. (Butterworth-Heinemann, 2011).
19. Matthews, J. W. & Blakeslee, A. E. Defects in epitaxial multilayers. *J. Cryst. Growth* **27**, 118–125 (1974).



20. 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. *Univ. Nice-Sophia Antipolis* (2004).
21. Srinivasan, S. *et al.* Slip systems and misfit dislocations in InGaN epilayers. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5187 (2003).
22. 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).
23. Wu, F. *et al.* Observation of non-basal slip in semipolar In(x)Ga(1-x)N/GaN heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 251909 (2011).
24. Koslow, I. L. *et al.* Onset of plastic relaxation in semipolar In(x)Ga(1-x)N/GaN heterostructures. *J. Cryst. Growth* **388**, 48–53 (2014).
25. Hardy, M. T. *et al.* Trace analysis of non-basal plane misfit stress relaxation in (20-21) and (30-31) semipolar InGaN/GaN heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 202103 (2012).
26. Stampfl, C. & Van de Walle, C. Energetics and electronic structure of stacking faults in AlN, GaN, and InN. *Phys. Rev. B* **57**, R15052–R15055 (1998).
27. Lähnemann, J. *et al.* Luminescence associated with stacking faults in GaN. *J. Phys. Appl. Phys.* **47**, 423001 (2014).
28. Neugebauer, J. & Van de Walle, C. G. in *Advances in Solid State Physics 35* (ed. Helbig, R.) **35**, 25–44 (Springer Berlin Heidelberg, 1996).
29. 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).
30. Fichtenbaum, N. A., Mates, T. E., Keller, S., DenBaars, S. P. & Mishra, U. K. Impurity incorporation in heteroepitaxial N-face and Ga-face GaN films grown by metalorganic chemical vapor deposition. *J. Cryst. Growth* **310**, 1124–1131 (2008).
31. Kyono, T. *et al.* Influence of residual oxygen impurity in quaternary InAlGaN multiple-quantum-well active layers on emission efficiency of ultraviolet light-emitting diodes on GaN substrates. *J. Appl. Phys.* **99**, 114509 (2006).
32. Wang, Y. *et al.* The effect of plane orientation on indium incorporation into InGaN/GaN quantum wells fabricated by MOVPE. *J. Cryst. Growth* (2015).
33. Stellmach, J. *et al.* Structural and optical properties of semipolar AlGaIn grown on sapphire by metal–organic vapor phase epitaxy. *J. Cryst. Growth* **367**, 42–47 (2013).
34. Jönen, H. *et al.* Analysis of indium incorporation in non- and semipolar GaInN QW structures: comparing x-ray diffraction and optical properties. *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 024013 (2012).
35. Wernicke, T. *et al.* Indium incorporation and emission wavelength of polar, nonpolar and semipolar InGaIn quantum wells. *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 024014 (2012).
36. Durnev, M. V., Omelchenko, A. V., Yakovlev, E. V., Evstratov, I. Y. & Karpov, S. Y. Indium incorporation and optical transitions in InGaIn bulk materials and quantum wells with arbitrary polarity. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 051904 (2010).
37. Durnev, M. V., Omelchenko, A. V., Yakovlev, E. V., Evstratov, I. Y. & Karpov, S. Y. Strain effects on indium incorporation and optical transitions in green-light InGaIn heterostructures of different orientations. *Phys. Status Solidi A* **208**, 2671–2675 (2011).



38. Arif, R. A., Ee, Y.-K. & Tansu, N. Polarization engineering via staggered InGa<sub>N</sub> quantum wells for radiative efficiency enhancement of light emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 091110 (2007).
39. Langer, T. *et al.* Radiative and nonradiative recombination mechanisms in nonpolar and semipolar GaInN/GaN quantum wells: Recombination in non- and semipolar GaInN/GaN quantum wells. *Phys. Status Solidi B* (2015).
40. Kozłowski, G., Corbett, B. & Schulz, S. Color stability, wave function overlap and leakage currents in InGa<sub>N</sub>-based LED structures: the role of the substrate orientation. *Semicond. Sci. Technol.* **30**, 055014 (2015).
41. Ryou, J.-H. *et al.* Control of quantum-confined Stark effect in InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> multiple quantum well active region by p-type layer for III-nitride-based visible light emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 101113 (2008).
42. Wunderer, T. *et al.* Bright semipolar GaInN/GaN blue light emitting diode on side facets of selectively grown Ga<sub>N</sub> stripes. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 041121 (2006).
43. Zhong, H. *et al.* Demonstration of high power blue-green light emitting diode on semipolar (11-22) bulk Ga<sub>N</sub> substrate. *Electron. Lett.* **43**, 825 (2007).
44. Sato, H. *et al.* Optical properties of yellow light-emitting diodes grown on semipolar (11-2 2) bulk Ga<sub>N</sub> substrates. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 221110 (2008).
45. Zhao, Y. *et al.* Green Semipolar (20-2-1) InGa<sub>N</sub> Light-Emitting Diodes with Small Wavelength Shift and Narrow Spectral Linewidth. *Appl. Phys. Express* **6**, 062102 (2013).
46. Huang, C.-Y. *et al.* Demonstration of 505 nm laser diodes using wavelength-stable semipolar (20-21) InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> quantum wells. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 241115 (2011).
47. Farrell, R. M., Young, E. C., Wu, F., DenBaars, S. P. & Speck, J. S. Materials and growth issues for high-performance nonpolar and semipolar light-emitting devices. *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 024001 (2012).
48. Vennéguès, P. Defect reduction methods for III-nitride heteroepitaxial films grown along nonpolar and semipolar orientations. *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 024004 (2012).
49. Katayama, K., Saga, N., Ueno, M., Ikegami, T. & Nakamura, T. High-Power True Green Laser Diodes on Semipolar {20-1} Ga<sub>N</sub> Substrates. *Electron. Commun. Jpn.* **98**, 9–14 (2015).
50. Koslow, I. L. *et al.* Improved performance of (20-21) long-wavelength light-emitting diodes grown with wide quantum wells on stress-relaxed In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N buffer layers. *Appl. Phys. Express* **7**, 031003 (2014).
51. Yanashima, K. *et al.* Long-Lifetime True Green Laser Diodes with Output Power over 50 mW above 525 nm Grown on Semipolar {20-21} Ga<sub>N</sub> Substrates. *Appl. Phys. Express* **5**, 082103 (2012).
52. Takagi, S. *et al.* High-Power (over 100 mW) Green Laser Diodes on Semipolar {20-21} Ga<sub>N</sub> Substrates Operating at Wavelengths beyond 530 nm. *Appl. Phys. Express* **5**, 082102 (2012).
53. Adachi, M. *et al.* Low Threshold Current Density InGa<sub>N</sub> Based 520–530 nm Green Laser Diodes on Semi-Polar {20-21} Free-Standing Ga<sub>N</sub> Substrates. *Appl. Phys. Express* **3**, 121001 (2010).
54. Brault, J. *et al.* Polar and semipolar Ga<sub>N</sub>/Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>N nanostructures for UV light emitters. *Semicond. Sci. Technol.* **29**, 084001 (2014).
55. Würtele, M. A. *et al.* Application of Ga<sub>N</sub>-based ultraviolet-C light emitting diodes – UV LEDs – for water disinfection. *Water Res.* **45**, 1481–1489 (2011).
56. Young, E. C. *et al.* Ultraviolet light emitting diodes by ammonia molecular beam epitaxy on metamorphic AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> buffer layers. *J. Cryst. Growth* **425**, 389–392 (2015).



57. 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).
58. Piprek, J. Efficiency droop in nitride-based light-emitting diodes. *Phys. Status Solidi A* **207**, 2217–2225 (2010).
59. 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).
60. Kim, M.-H. *et al.* Origin of efficiency droop in GaN-based light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 183507 (2007).
61. 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).
62. David, A. *et al.* Carrier distribution in (0001) InGaNGaN multiple quantum well light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 053502 (2008).
63. Pan, C.-C. *et al.* High-Power, Low-Efficiency-Droop Semipolar (20-2-1) Single-Quantum-Well Blue Light-Emitting Diodes. *Appl. Phys. Express* **5**, 062103 (2012).
64. Nakamura, S. & Krames, M. R. History of Gallium Nitride-Based Light-Emitting Diodes for Illumination. *Proc. IEEE* **101**, 2211–2220 (2013).
65. DenBaars, S. P. *et al.* Development of gallium-nitride-based light-emitting diodes (LEDs) and laser diodes for energy-efficient lighting and displays. *Acta Mater.* **61**, 945–951 (2013).
66. Pan, C.-C. *et al.* Reduction in Thermal Droop Using Thick Single-Quantum-Well Structure in Semipolar (20-21) Blue Light-Emitting Diodes. *Appl. Phys. Express* **5**, 102103 (2012).
67. Becerra, D. L. *et al.* High-power low-droop violet semipolar (30-3-1) InGaNGaN light-emitting diodes with thick active layer design. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 171106 (2014).
68. Hikita, M. *et al.* AlGaNGaN Power HFET on Silicon Substrate With Source-Via Grounding (SVG) Structure. *IEEE Trans. Electron Devices* **52**, 1963–1968 (2005).
69. Ambacher, O. *et al.* Two dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization in undoped and doped AlGaNGaN heterostructures. *J. Appl. Phys.* **87**, 334 (2000).
70. Kuroda, M., Ishida, H., Ueda, T. & Tanaka, T. Nonpolar (11-20) plane AlGaNGaN heterojunction field effect transistors on (1-102) plane sapphire. *J. Appl. Phys.* **102**, 093703 (2007).
71. Ishida, M., Kuroda, M., Ueda, T. & Tanaka, T. Nonpolar AlGaNGaN HFETs with a normally off operation. *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 024019 (2012).
72. Kuroda, M., Ueda, T. & Tanaka, T. Nonpolar AlGaNGaN Metal Insulator;Semiconductor Heterojunction Field-Effect Transistors With a Normally Off Operation. *IEEE Trans. Electron Devices* **57**, 368–372 (2010).
73. Win, P. *et al.* Metamorphic In<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As/In<sub>0.29</sub>Al<sub>0.71</sub>As layer on GaAs: A new structure for high performance high electron mobility transistor realization. *Appl. Phys. Lett.* **61**, 922 (1992).
74. Zhao, Y. *et al.* High optical polarization ratio from semipolar (20-21) blue-green InGaNGaN light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 051109 (2011).
75. Huang, H.-H. & Wu, Y.-R. Light emission polarization properties of semipolar InGaNGaN quantum well. *J. Appl. Phys.* **107**, 053112 (2010).
76. Sakai, S. & Yamaguchi, A. A. Theoretical analysis of optical polarization properties in semipolar and nonpolar InGaNGaN quantum wells for precise determination of valence-band parameters in InGaNGaN alloy



- material: Optical polarization properties in semipolar and nonpolar InGaN-QWs. *Phys. Status Solidi B*(2015).
77. Scheibenzuber, W. G., Schwarz, U. T., Veprek, R. G., Witzigmann, B. & Hangleiter, A. Calculation of optical eigenmodes and gain in semipolar and nonpolar InGaN/GaN laser diodes. *Phys. Rev. B* **80**, (2009).
78. You, S. *et al.* Highly Polarized Green Light Emitting Diode in *m*-Axis GaInN/GaN. *Appl. Phys. Express* **3**, 102103 (2010).
79. Goldstein, L. *et al.* GaAlAs/GaAs metamorphic Bragg mirror for long wavelength VCSELs. *Electron. Lett.* **34**, 268 (1998).
80. Geisz, J. F. *et al.* 40.8% efficient inverted triple-junction solar cell with two independently metamorphic junctions. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 123505 (2008).
81. Zaknune, M. *et al.* InAlAs/InGaAs metamorphic HEMT with high current density and high breakdown voltage. *IEEE Electron Device Lett.* **19**, 345–347 (1998).
82. Lee, M. L., Fitzgerald, E. A., Bulsara, M. T., Currie, M. T. & Lochtefeld, A. Strained Si, SiGe, and Ge channels for high-mobility metal-oxide-semiconductor field-effect transistors. *J. Appl. Phys.* **97**, 011101 (2005).
83. Young, E. C. *et al.* Compositionally graded relaxed AlGaIn buffers on semipolar GaN for mid-ultraviolet emission. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 142109 (2012).
84. Shan Hsu, P. *et al.* 444.9 nm semipolar (11-22) laser diode grown on an intentionally stress relaxed InGaIn waveguiding layer. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 021104 (2012).
85. Haeger, D. A. *et al.* 384 nm laser diode grown on a (20-21) semipolar relaxed AlGaIn buffer layer. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 161107 (2012).
86. Hardy, M. T. *et al.* True green semipolar InGaIn-based laser diodes beyond critical thickness limits using limited area epitaxy. *J. Appl. Phys.* **114**, 183101 (2013).
87. Dwiliński, R. *et al.* Excellent crystallinity of truly bulk ammonothermal GaN. *J. Cryst. Growth* **310**, 3911–3916 (2008).
88. Kucharski, R. *et al.* Non-polar and semi-polar ammonothermal GaN substrates. *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 024007 (2012).
89. Funato, M. *et al.* Blue, Green, and Amber InGaIn/GaN Light-Emitting Diodes on Semipolar {11-22} GaIn Bulk Substrates. *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L659–L662 (2006).



## Chapitre II

# Méthodes de réduction des défauts cristallins présents dans le GaN semi-polaire

<b>II. METHODES DE REDUCTION DES DEFAUTS CRISTALLINS PRESENTS DANS LE GAN SEMI-POLAIRE.....</b>	<b>53</b>
II.1. HETEROEPITAXIE DES NITRURES : .....	53
II.1.1. <i>Influence des dislocations sur les dispositifs à base de nitrures</i> .....	58
II.2. DEFAUTS ASSOCIES AUX COUCHES GAN NON-POLAIRES ET SEMI-POLAIRES OBTENUES PAR HETEROEPITAXIE.....	59
II.2.1. <i>Caractérisation des défauts structuraux</i> .....	60
II.2.1.1. Méthodes de mesures quantitatives .....	61
II.2.1.1.1 Microscopie à transmission (TEM).....	61
II.2.1.1.2 Cathodoluminescence (CL).....	65
II.2.1.1.3 Microscopie à force atomique (AFM).....	71
II.2.1.2. Méthodes de mesures qualitatives .....	72
II.2.1.2.1 Diffraction aux rayons X (DRX).....	72
II.2.1.2.2 Photoluminescence.....	73
II.3. APPROCHE ET OBJECTIFS .....	75
II.3.1. <i>Choix de l'approche heteroepitaxiale pour le GaN semi-polaire</i> .....	75
II.3.2. <i>Détermination des objectifs à atteindre en terme de densité de défauts</i> .....	76
II.3.2.1. Etat de l'art en terme de densité de défauts des couches GaN semi-polaires (en 2012) .....	77
II.4. STRATEGIES DEVELOPPEES POUR LA REDUCTION DES DEFAUTS DANS LES COUCHES DE GAN NON/SEMI-POLAIRES HETEROEPITAXIES .....	78
II.4.1. <i>Insertion de couches intercalaires à base de matériau nitrure</i> .....	78
II.4.1.1. Couches intercalaires continues.....	78
II.4.1.2. Couches intercalaires nano-poreuses.....	79
II.4.2. <i>Croissance sélective par épitaxie latérale (ELO)</i> .....	80
II.4.2.1. Cas du GaN polaire .....	80
II.4.2.2. Cas du GaN non/semi-polaire.....	82
II.4.3. <i>Épitaxie latérale asymétrique (AS-ELO)</i> .....	84
II.4.4. <i>Croissance sélective sur des substrats nano structurés</i> .....	85
II.4.4.1. Nano-structuration par auto-organisation .....	85
II.4.4.2. Nano-structuration organisée de manière contrôlée.....	89
II.4.5. <i>Limitations et perspectives</i> .....	89

## II. Méthodes de réduction des défauts cristallins présents dans le GaN semi-polaire.

### II.1. Hétéroépitaxie des nitrures :

Les composants optoélectroniques à base de nitrure de gallium (GaN) peuvent être réalisés directement sur un substrat de GaN par homoépitaxie ou sur un substrat exogène par hétéroépitaxie.

Dans le premier cas la croissance sur le substrat ne présente pas de désaccord de paramètre de maille. L'utilisation de l'homoépitaxie est aujourd'hui possible de par la commercialisation de substrats GaN par différentes sociétés (St-Gobain-Lumilog, Kyma, Ammono, Mitsubishi Chemical Corporation,...). L'épitaxie directe de films de GaN sur des substrats de GaN conduit à des couches épitaxiées présentant des densités de défauts très faibles (de  $10^4$  à  $10^6$  cm<sup>-2</sup>). Cependant leur coût reste relativement important si on les compare aux couches déposées sur des substrats exogènes. Leur utilisation est donc aujourd'hui dédiée à certaines applications de niches requérant des couches d'excellentes qualités telles que les diodes lasers (DLs) par exemple.

Dans le second cas, la couche réalisée par croissance hétéroépitaxiale peut présenter des différences de composition chimique, de structure cristalline, de paramètre de maille et de coefficient de dilatation thermique avec le substrat. La différence de paramètre de maille est relativement importante pour les deux types de matériaux utilisés majoritairement comme substrat pour la croissance de GaN, à savoir le silicium (Si) et le saphir (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) : le désaccord de paramètre de maille est respectivement de 16,1% (contrainte en compression du GaN(0001)/ saphir c) et -17,0% (contrainte en extension du GaN(0001) / Si (111)). La croissance de GaN sur ce type de substrat va être affectée par la création d'une quantité importante de défauts structuraux. Durant les tous premiers stades de la croissance sur un substrat exogène fortement désaccordé des îlots de quelques dizaines de nanomètres se forment<sup>1,2</sup>, suivant un mode de croissance de type Volmer-Weber, en raison de la forte énergie d'interface.

La Figure II:1 illustre schématiquement les premiers stades de l'hétéroépitaxie. En bleu sont représentés les plans atomiques du substrat et en rouge les plans atomiques du matériau déposé par épitaxie. Dans cet exemple le substrat a un paramètre de maille plus grand que le matériau déposé. Pour maintenir des liaisons atomiques entre eux, les réseaux cristallins des deux matériaux vont se déformer localement. Il en résulte une contrainte importante dans le film déposé. Tant que les liaisons sont maintenues de manière cohérente avec le substrat, les deux matériaux sont en accord de maille cristalline (une maille de la couche épitaxiée correspond à une maille du substrat). Comme on peut le voir sur la Figure II:1(c) toutes les liaisons atomiques coïncident entre les deux réseaux, la croissance est dite pseudomorphique.

Lorsque l'écart de distance entre les plans atomiques du substrat et du matériau hétéroépitaxié devient trop élevé et qu'il ne peut plus être accommodé par une déformation élastique, il devient énergétiquement favorable de rompre la cohérence des deux réseaux cristallins. Ces premiers germes de croissances vont en conséquence présenter un certain nombre de décalages de plans atomiques avec le substrat comme schématisé en vue plane sur la Figure II:1(a). En effet dans cet exemple lorsque ces matériaux sont relaxés et séparés, 5 périodes du réseau cristallin de l'îlot nitrure épitaxié correspondent à 4 périodes du réseau cristallin du substrat. Ainsi si on prend ces matériaux séparément, dans leur état relaxé, on voit sur la Figure II:1(d) qu'une seule liaison atomique sur 6 coïncide entre les deux réseaux cristallins.

Cependant si la couche déposée est épitaxiée de manière cohérente avec le substrat la contrainte va s'accumuler à l'interface. Lorsque qu'elle devient trop élevée pour que la cohérence des deux réseaux cristallins soit maintenue, une partie de cette contrainte va être relaxée par la formation d'une dislocation de rattrapage de désaccord paramétrique (MD de l'anglais « misfit dislocation » voir chapitre I.3.2) dans le plan horizontal. La Figure II:1(e) représente ce cas de figure, l'introduction d'une dislocation permet l'insertion d'un plan supplémentaire dans la couche déposée. De cette manière 5 liaisons atomiques sur 6 peuvent être maintenues dans cet exemple.

On étudie maintenant le cas où deux îlots d'un même matériau coalescent après avoir été hétéroépitaxié sur un substrat exogène. En plus du décalage précédent, entre le réseau atomique du film épitaxié et celui du substrat, les îlots épitaxiés peuvent aussi être désorientés les uns par rapport aux autres (voir Figure II:2). Cela peut être par une inclination légèrement différente selon l'axe de croissance (tilt) ou par une rotation dans le plan de croissance (twist). Ces îlots peuvent aussi être taille différentes.

Les variations de tilt, de twist et de tailles à l'origine de la désorientation des sous grains du matériau cristallin définissent la mosaïcité du cristal.

En plus de la mosaïcité les plans atomiques des îlots peuvent présenter des écarts de translations entre eux en raison de la nature aléatoire de la position de germination des îlots sur le substrat.

Lorsque les deux îlots vont se toucher, les plans atomiques (en rouges) des deux îlots vont former des liaisons atomiques entre eux. Cependant en raison de la mosaïcité et des écarts de translations ces plans ne sont pas toujours en parfait accord lors de leur coalescence.

Ces désorientations vont être à l'origine de décalages entre les plans atomiques des différents îlots. Cela va se traduire par la création de contraintes et la formation de défauts.

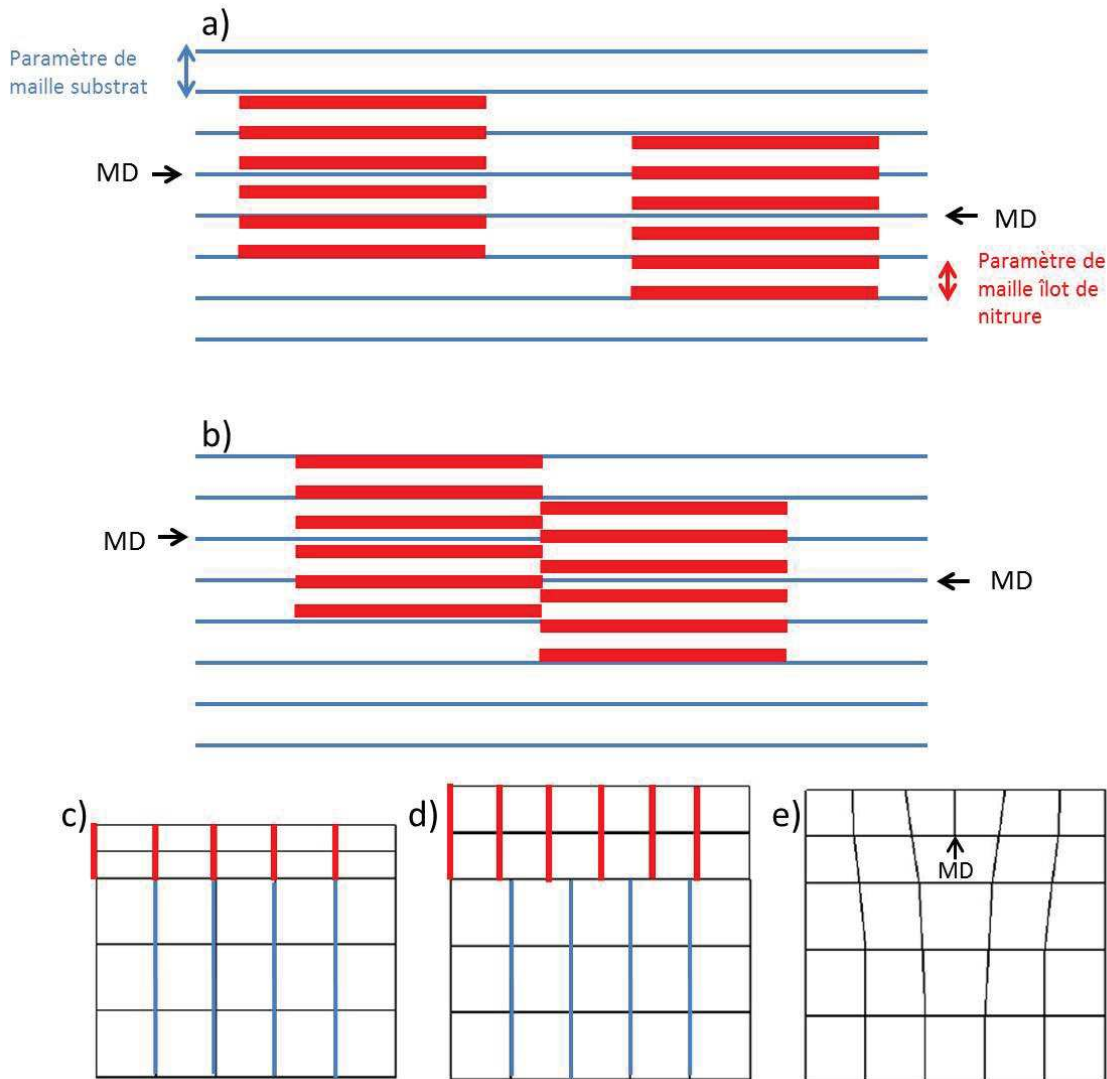


Figure II:1 : Représentation schématique en vue plane de la croissance épitaxiale d'un matériau sur un substrat exogène (seule les écarts de translations sont visibles pour plus de simplicité). En bleu est représenté le réseau de plans atomiques du substrat et en rouge celui des premiers germes du matériau épitaxié. Les flèches noires montrent l'emplacement de dislocations de rattrapage de désaccord paramétrique (a) Deux îlots de matériau indépendant (b) Coalescence des deux îlots. Un décalage entre les plans rouges de deux îlots peut se produire (c) Représentation schématique en section dans le cas où la croissance épitaxiale est pseudomorphique, la maille de la couche épitaxiée est déformée pour coïncider avec celle du substrat (d) Cas théorique idéal où les deux matériaux sont proche de leur état relaxé respectif. Pour cela un plan atomique supplémentaire doit être présent dans la couche déposée, ici seulement une liaison atomique sur 6 est maintenue avec le substrat. e) Cas où une dislocation est introduite, ce qui permet d'insérer un plan supplémentaire dans la couche déposée et de conserver 5 liaisons atomiques sur 6.

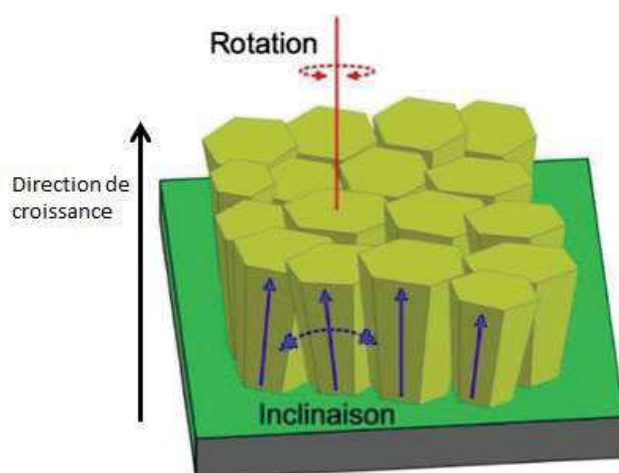
Un exemple de ce type est décrit par la Figure II:1(b). On peut voir qu'il peut se produire un léger décalage entre les plans atomiques rouges des deux îlots (translation) issue de la germination aléatoire



sur le substrat. (La mosaïcité entraîne aussi des décalages supplémentaires dans les 3 directions de l'espace, ils ne sont pas représentés ici)

Cet écart de coïncidence entre les plans atomiques rouges peut être compensé par une déformation élastique entre les deux îlots. Cependant si l'écart est suffisamment important entre deux de ces plans atomiques, un défaut peut se former à la coalescence des îlots et réduire de cette manière la contrainte inter-îlot. Cela peut se produire si le vecteur de Burger (pour un défaut linéaire) ou le vecteur de déplacement (pour un défaut planaire) autorise le défaut à se former en accord avec la géométrie cristalline des îlots (qui dépend des relations épitaxiales avec le substrat) et si l'énergie de formation du défaut est inférieure à l'énergie de contrainte élastique entre les deux plans atomiques.

Ces défauts sont principalement des dislocations traversantes a ou a+c dans le cas de nitrures épitaxiés dans la direction c (dite polaire).



**Figure II:2 : Représentation schématique d'îlots de GaN L'inclinaison entre les îlots entraîne une désorientation entre les plans de ces îlots parallèles au plan de croissance de la couche. La différence de rotation entre les îlots entraîne une désorientation dans le plan de croissance de la couche.**<sup>3</sup>

La différence d'énergie d'interface à l'origine de la mosaïcité provient de la différence de propriétés chimiques et structurales entre le matériau déposé, en l'occurrence le GaN, et le substrat exogène. C'est en raison de ces différences que le nombre de défauts générés est important lors de l'hétéroépitaxie du GaN. Le Tableau II-1 rend compte de ces différences dans le cas des substrats les plus usités pour l'hétéroépitaxie du GaN.

Lors de l'hétéroépitaxie de GaN (0001) les défauts générés sont essentiellement des dislocations parfaites où le vecteur de Burger est de type a, c ou a+c (voir chapitre 1.3.1). Leur densité est typiquement comprise entre  $5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$  et  $10^9 \text{ cm}^{-2}$ .<sup>4</sup>

On remarque que l'on peut atteindre des densités de défauts similaires avec les différents types de substrats exogènes présentés.

	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)</b>	<b>Si (111)</b>	<b>6H-SiC</b>	<b>GaN (0001)</b>
<b>Type d'empilement cristallin Et groupe d'espace</b>	Rhomboédrique R $\bar{3}c$	Diamant Fd3m	Wurtzite P6 <sub>3</sub> mc	Wurtzite P6 <sub>3</sub> mc
<b>Paramètre de maille a à 300K (Å)</b>	4.756	5.431	3.080	3.189
<b>Désaccord de paramètre de maille avec le GaN (%)</b>	16.1	-17.0	3.5	N/A
<b>Coefficient de dilatation thermique (10<sup>-6</sup>/K)</b>	7.5	2.59	4.7	5.59
<b>Désaccord de coefficient de dilatation thermique du GaN (%)</b>	-25.5	116	19	N/A
<b>Module de young (GPa)</b>	470	130	440	324
<b>Conductivité thermique (W.cm<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)</b>	0.5	1.5	4.9	1.3
<b>Propriétés électriques</b>	isolant	n, p	n, p, isolant	n, p, semi- conducteur
<b>Transparence proche UV- visible</b>	oui	non	non	oui
<b>Indice optique n à 300K (633nm)</b>	1.76	2.4	3.5	2.35
<b>Taille maximale d'un substrat commercial</b>	8 pouces	16 pouces	6 pouces	4 pouces
<b>Prix d'un substrat en taille 2 pouces (€)</b>	30-40	10-20	600-3000	1000-3000
<b>Densité de dislocation du c-GaN hétéroépitaxié (cm<sup>-2</sup>)</b>	5x10 <sup>7</sup> -10 <sup>9</sup>	10 <sup>8</sup> -5x10 <sup>9</sup>	10 <sup>8</sup> -5x10 <sup>9</sup>	N/A

Tableau II-1 : Propriétés des matériaux utilisés communément pour l'épitaxie du GaN

L'utilisation d'un substrat plutôt qu'un autre dépendra de l'application visée, certaines propriétés thermiques, optiques ou mécaniques pouvant être privilégiées. Les paramètres tels que le prix et la taille de surface sont aussi importants afin de favoriser le transfert industriel des technologies développées

### II.1.1. Influence des dislocations sur les dispositifs à base de nitrures

Les dislocations agissent comme des centres non-radiatifs où les porteurs de charges vont se recombiner<sup>5</sup>. Elles sont particulièrement préjudiciables à l'efficacité des dispositifs optiques<sup>6</sup> et électroniques<sup>7</sup>. En plus de diminuer les performances des dispositifs, la présence d'une densité élevée de défauts va conduire à des problèmes de management thermique.

La Figure II:3 montre que la conductivité thermique du matériau diminue lorsque la densité de dislocations augmente. Ceci est principalement dû à la relaxation des phonons au niveau des dislocations présentes dans le matériau.<sup>8</sup>

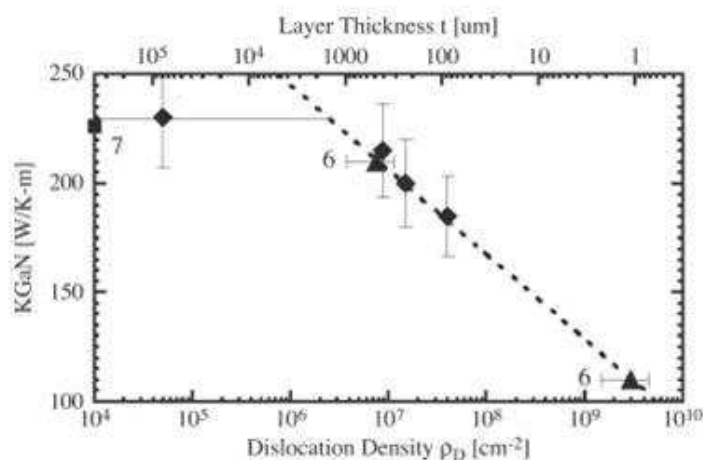


Figure II:3 : Conductivité thermique du GaN en fonction de la densité de dislocations.<sup>9</sup>

Une des conséquences directe de cela est que la durée de vie des dispositifs optiques réalisés sur un matériau avec une densité élevée de dislocations est significativement réduite comme l'atteste la Figure II:4.

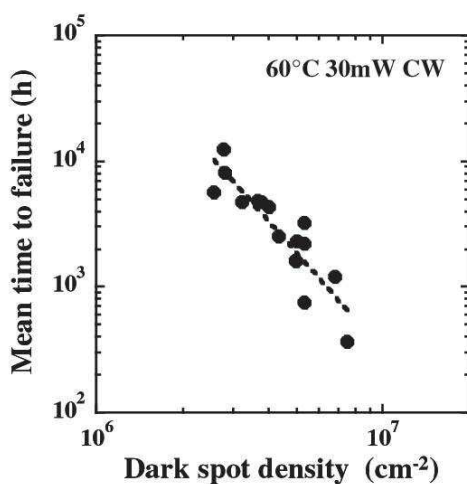


Figure II:4 : Durée de vie moyenne d'une diode laser en fonction de la densité de points noirs (assimilés à des dislocations).<sup>10</sup>

## II.2. Défauts associés aux couches GaN non-polaires et semi-polaires obtenues par hétéroépitaxie.

On retrouve les mêmes types de défauts (voir chapitre I.3.1) que ceux que l'on peut retrouver dans le GaN polaire, à savoir principalement des dislocations a et a + c. A ces dernières viennent s'ajouter des défauts étendus spécifiques à ces orientations telles que des fautes d'empilements du plan basal (BSFs en anglais). En effet si l'axe de croissance n'est plus l'axe c, le plan basal de la wurtzite se retrouve incliné. En conséquence l'écart entre les plans atomiques (représenté schématiquement sur la Figure II:1(b)) de deux îlots différent va pouvoir être aussi rattrapé éventuellement par la création d'une BSF dans le cas où son vecteur de déplacement et son énergie de formation le permettent. Ainsi on retrouvera dans les nitrures hétéroépitaxiés selon des orientations non/semi-polaire des défauts tel que des BSFs. Il s'agit de défauts planaires traversants.

L'apparition d'une déformation élastique, d'une dislocation ou d'une BSF lors de la coalescence inter-îlots dépendra de la situation la plus énergiquement favorable.

On rappelle qu'une BSF correspond à une perturbation de l'empilement atomique de la structure wurtzite par une inclusion d'empilement de type Zinc-Blende. Dans le GaN on retrouve 3 types de BSFs : I1, I2 et E qui correspondent respectivement à l'introduction d'un (type I1), deux (type I2) ou trois (type E) empilements cubiques dans la structure wurtzite du GaN (voir chapitre I). Les plus énergiquement favorables à se former et les plus communément observées sont les BSFs de type I1<sup>11</sup> (voir Tableau II-2).

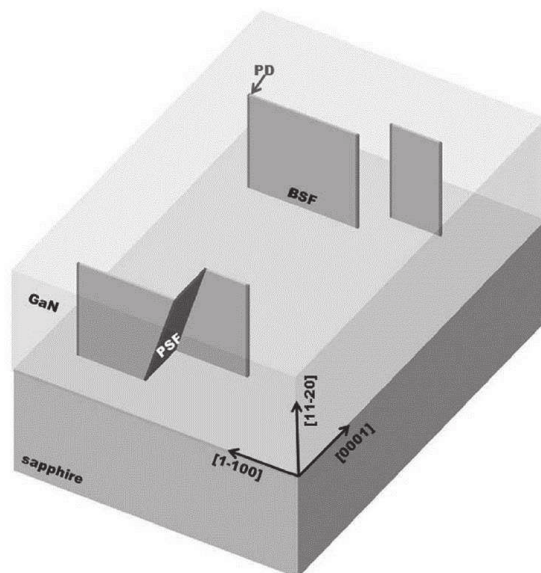
	Vecteur de déplacement / Vecteur de Burger	Energie de formation (meV)	Densité de défauts standard du GaN non / semi-polaire directement épitaxié sur saphir (11-20 / 11-22)
<b>BSF type I1</b>	1/6<20-23>	10	4 x 10 <sup>5</sup> à 10 <sup>6</sup> cm <sup>-1</sup> / 4 x 10 <sup>5</sup> cm <sup>-1</sup>
<b>BSF type I2</b>	1/3<10-10>	24	
<b>BSF type E</b>	1/2<0001>	38	
<b>PD associée à I1</b>	1/6 <20-23>		9 x 10 <sup>10</sup> à 2 x 10 <sup>11</sup> cm <sup>-2</sup> / 9 x 10 <sup>9</sup> cm <sup>-2</sup>
<b>PD associée à I2</b>	1/3<10-10>		
<b>PD associée à E</b>	1/2<0001>		
<b>PSF {11-20}</b>	1/2<10-11>		5 x 10 <sup>3</sup> à 2 x 10 <sup>4</sup> cm <sup>-1</sup> / 1.5 x 10 <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup>
<b>Dislocations de type a</b>	1/3<11-20>		N/A
<b>Dislocations de type a+c</b>	1/3 <11-23>		(valeur faible devant la densité de PDs)

Tableau II-2 : Vecteurs de burger (pour les défauts linéaire) et vecteur de déplacements (pour les défauts planaires) des défauts traversant présents dans un film de GaN non/semi-polaire hétéroépitaxié<sup>12</sup>.

Dans les couches de GaN non/semi-polaires, les fautes d'empilement du plan basal se terminent majoritairement par des dislocations partielles (PDs) ou par des fautes d'empilements du plan prismatique (PSFs) <sup>12</sup>. On note que la densité de dislocations parfaites (a et a+c) est très faible devant celle des PDs empêchant une estimation quantitative des dislocations parfaites. En conclusion les PDs terminant les BSFs et les BSFs sont les défauts structuraux dominants lors de la croissance de GaN non/semi-polaire sur saphir.

On retrouve les mêmes types de défauts avec des densités similaires lors de l'hétéroépitaxie de GaN non/semi-polaire sur un substrat de SiC <sup>13</sup>,  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> <sup>14,15</sup> ou Si <sup>16</sup>.

La Figure II:5 résume schématiquement le système de défauts dans le cas d'une couche de GaN non-polaire épitaxiée sur saphir. Si l'orientation est semi-polaire, ce système présente juste une inclinaison de l'axe [0001]. En effet les BSFs, et les PDs qui les terminent, sont situés dans les plans (0001) de la structure wurtzite du GaN. Ces défauts présenteront donc le même angle d'inclinaison par rapport à la surface que l'angle entre la normale au plan de la surface finale semi-polaire et la normale au plan (0001).



**Figure II:5 : Représentation schématique des défauts structuraux présent dans une couche de GaN (11-20) hétéroépitaxié sur du saphir plan r. Les axes de la wurtzite GaN sont aussi indiqués.**<sup>17</sup>

Nous verrons par la suite que cette l'inclinaison  $\alpha$  ( $0^\circ < \alpha < +/- 90^\circ$ ) par rapport à l'axe c dans les couches semi-polaires permettra le développement de stratégies de réductions de défauts en utilisant de simples considérations géométriques.

### II.2.1. Caractérisation des défauts structuraux

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour caractériser de manière qualitative et quantitative les défauts structuraux dans les nitrures semi-polaires.

Ce qui suit n'a pas pour but de décrire le fonctionnement des différentes techniques de caractérisations mais d'évaluer leur pertinence respective dans le but d'analyser des couches de nitrures semi-polaires et les défauts qui leur sont associés.

### II.2.1.1. Méthodes de mesures quantitatives

Afin d'estimer l'efficacité des différentes méthodes qui peuvent être mises en œuvre pour réduire les défauts structuraux, il est primordial d'avoir une mesure quantitative, fiable et représentative des densités de défauts présentes dans les échantillons mesurés.

Dans les paragraphes suivants nous présenterons les techniques de caractérisations disponibles au laboratoire CRHEA et l'intérêt de leur utilisation dans le cas de matériaux nitrures semi-polaires.

#### II.2.1.1.1 Microscopie à transmission (TEM)

L'utilisation d'un TEM peut permettre d'imager et d'analyser les défauts, les épaisseurs, la composition chimique ainsi que l'état de contrainte dans les empilements épitaxiés.

Grace à son mode d'imagerie à haute résolution (HR-TEM), il est possible d'atteindre la résolution atomique. Il sera donc possible de réaliser des études sur la nature et les caractéristiques exactes des défauts (détermination du vecteur de Burger ou vecteur de déplacement d'un défaut par exemple) ainsi que d'analyser localement la déformation dans un échantillon. Cependant la caractérisation par HR-TEM est limitée à des zones de quelques centaines de nanomètres et l'interprétation des résultats nécessite souvent la comparaison des images obtenues expérimentalement avec des images simulées numériquement à l'aide de modèles atomiques.

La limite de la résolution d'un TEM à haute résolution est donnée par :

$$D = \frac{0.61\lambda}{n \sin(\theta)}$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde,  $n$  l'indice de réfraction du milieu entre l'échantillon et l'objectif et  $\theta$  le demi-angle d'ouverture de la lentille. Ainsi la résolution théorique d'un TEM de 200kV est de 0.0025nm. En pratique en raison des aberrations des lentilles, la résolution optimale atteignable est plutôt est située autour de 0.18 nm. Avec l'utilisation d'un correcteur d'aberrations on peut aujourd'hui atteindre des résolutions inférieures à l'ångström.

Cette résolution est la plupart du temps suffisante pour permettre l'observation du réseau cristallin si on choisit correctement la direction d'observation (axe de zone).

Par exemple si on prend le cas d'une couche de GaN non-polaire (11-20) épitaxiée sur saphir plan-r (Figure II:6), on peut observer directement la déformation du réseau cristallin lié à la présence des défauts. Les BSFs sont indiquées par des flèches rouges, une dislocation partielle qui termine une BSF est indiquée par une flèche bleue et une PSF qui relie 2 BSF est indiquée par une flèche rose.

En insert on peut voir un agrandissement sur une zone contenant une BSF de type II. En effet, on remarque très bien le changement d'empilement : On passe de l'empilement wurtzite ABABABAB à un empilement de type ABABCBCBC. L'image simulée numériquement de l'empilement atomique qui est juxtaposée sur l'image expérimentale en insert confirme cette observation.

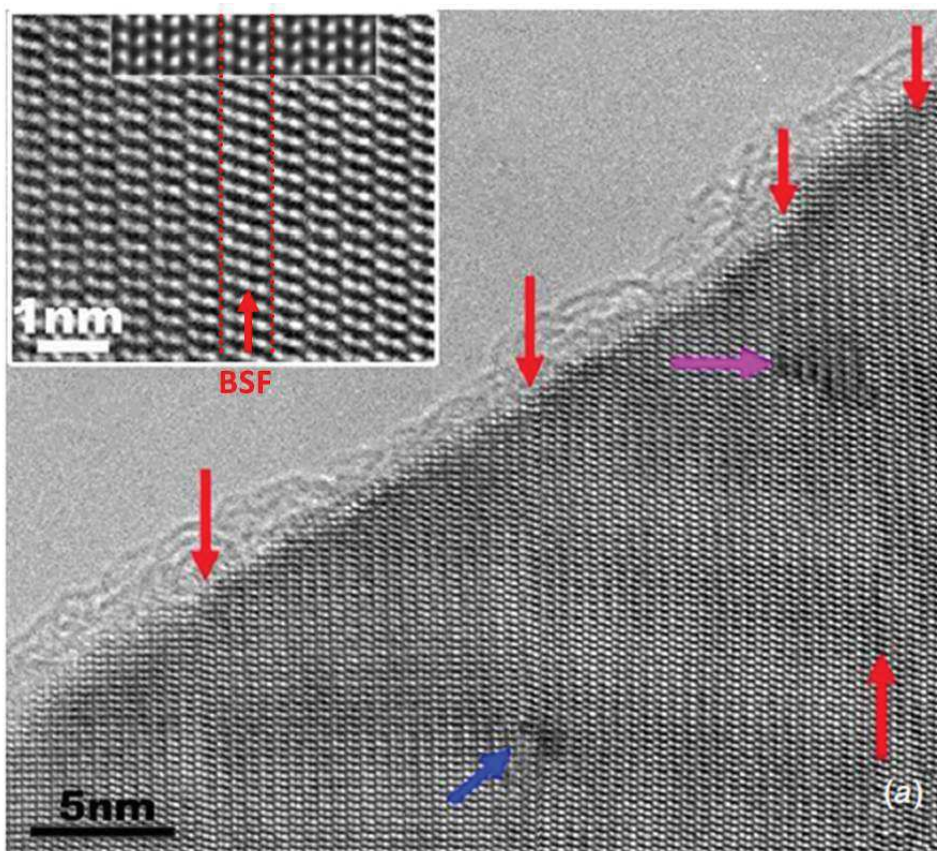


Figure II:6 : Image HR-TEM en vue plane selon l'axe de zone [11-20] d'une de couche de GaN (11-20) hétéroépitaxiée sur du saphir plan-r. Les flèches rouges indiquent les BSFs, la flèche rose une PSF et la flèche bleu une PD. <sup>12</sup>

On peut aussi déduire la nature des défauts par imagerie TEM par contraste de diffraction (dite conventionnelle) en utilisant les règles d'extinction. Cela consiste à trouver des conditions d'observations spécifiques dans lequel un défaut apparaît et des conditions selon lesquelles il n'apparaît pas (le défaut est « éteint »).

Avec une image en champ clair on observe uniquement le faisceau transmis, le signal diffracté n'apparaît pas. À contrario en champ sombre on observe l'échantillon selon un faisceau diffracté, c'est la contribution du signal transmis et des signaux provenant des autres plans de diffraction qui sont absents.

Pour étudier un défaut on peut par exemple observer l'échantillon en champ sombre : le faisceau d'électrons direct est bloqué et on se place dans une condition de diffraction qui nous permet

sélectionner à l'aide d'un diaphragme une tache de diffraction que l'on veut étudier. Le choix de différentes conditions de diffractions de l'échantillon lors de l'observation d'un défaut nous permettra de remonter à la nature du défaut.

Un défaut cristallin possédant un champ de déplacement  $R$  n'apparaîtra pas en champ sombre pour un vecteur de diffraction  $g$  donné si :

Dans le cas d'un défaut planaire :

$$R \cdot g = m \text{ ou } 0 \text{ où } m \text{ est un entier}$$

Dans le cas d'un défaut linéaire (dislocation), en raison du champ de déplacement du réseau cristallin induit par le défaut cette condition d'extinction devient :

$$R \cdot g = 0$$

Le défaut sera visible pour toutes les conditions d'observations ne satisfaisants pas les conditions précédentes

Ainsi si  $m = 0$ ,  $R$  est perpendiculaire à  $g$ . Par conséquent, en trouvant deux conditions de diffractions pour lesquelles le défaut est éteint on peut déterminer la direction exacte de  $R$  et donc trouver la nature du défaut structural.

Les conditions d'extinctions pour la détermination des différents types de dislocations parfaites sont indiquées dans le Tableau II-3 :

$g \setminus R$	<b>a</b>	<b>c</b>	<b>a+c</b>
<b>{11-20}</b>	visible	éteint	visible
<b>{0002}</b>	éteint	visible	visible

**Tableau II-3 : Conditions d'extinction des dislocations parfaites selon leur type.**

Dans le cas particulier des PDs terminant les fautes d'empilements du plan basal, on peut se référer au Tableau II-4 pour retrouver leur type exact.

	<b>PD liée à I1</b>	<b>PD liée à I2</b>	<b>PD liée à E</b>
<b>Vecteur de Burger</b>	$1/6 \langle 20-23 \rangle$	$1/3 \langle 10-10 \rangle$	$1/2 \langle 0001 \rangle$
<b>Vecteur de diffraction</b>			
<b><math>g = (0002)</math></b>	visible	éteint	visible
<b><math>g = (10-10)</math></b>	visible	visible	éteint

**Tableau II-4 : Conditions d'extinction des dislocations partielles terminant les différents types de BSFs.**



En plus des défauts linéaires tels que les dislocations, on retrouve dans les couches de nitrures semi-polaires des défauts planaires traversant : les fautes d'empilements. On peut déterminer leur nature grâce aux règles d'extinctions du Tableau II-5 :

	BSF I1	BSF I2	BSF E
<b>Vecteur de déplacement</b>	$1/6\langle 20-23 \rangle$	$1/3\langle 10-10 \rangle$	$1/2\langle 0001 \rangle$
<b>Vecteur de diffraction</b>			
$g = (0002)$	éteint	éteint	éteint
$g = (10-10)$	visible	visible	éteint
$g = (30-31)$	visible	éteint	visible

Tableau II-5 : Règles d'extinction des fautes d'empilements du plan basal (BSF).

On peut prendre par exemple l'image TEM sur la Figure II:7. Il s'agit d'une couche de GaN semi-polaire epitaxiée sur saphir et qui est observée selon un axe de zone proche de  $[11-20]$  (situé autour de  $32^\circ$  par rapport à l'orientation en vue plane).

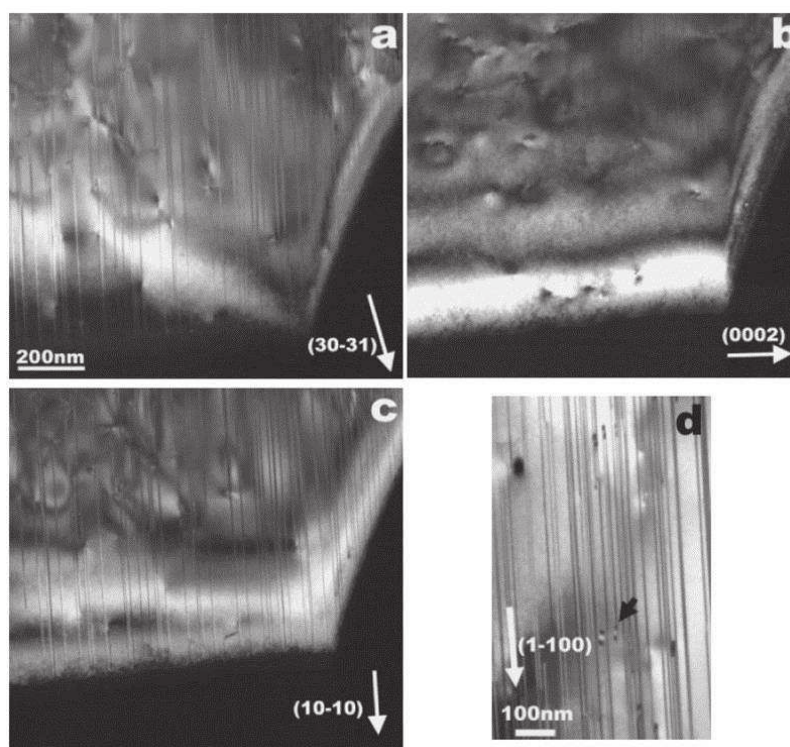


Figure II:7 : Images TEM d'une couche de GaN (11-22) sur saphir plan-m proches de l'axe de zone  $[11-20]$ , (a)  $g = (30-31)$ , (b)  $g = (0002)$ , (c) et (d)  $g = (1-100)$ , la flèche noire indique la présence d'une PSF. <sup>19</sup>

Lorsqu'on étudie cet échantillon avec les vecteurs de diffractions  $g = (30-31)$  et  $g = (10-10)$  on observe des BSFs qui sont en contraste sur les deux images (Figure II:7(a) et (b)). Il s'agit donc de

BSFs de type II d'après le Tableau II-5 car parmi les 3 types de BSFs qui peuvent être présentes dans le GaN ce sont les seules qui peuvent être visibles pour ces deux vecteurs de diffractions à la fois.

Maintenant si on observe cet échantillon avec  $g = (0002)$  les BSFs de type II sont éteintes mais d'autres défauts sont visibles (Figure II:7(c)). D'après le Tableau II-4, ces défauts correspondent aux dislocations partielles qui terminent les BSF II.

Par ailleurs, sur la Figure II:7(d), on peut observer la présence d'une PSF reliant deux BSFs de type II. Les PSFs peuvent être identifiées en utilisant les règles d'extinction de la même façon que les BSFs<sup>18</sup>.

La microscopie TEM est un outil très puissant pour l'analyse des défauts. Cependant les zones observées sont limitées, au maximum, à des surfaces de quelques dizaines de microns de cotés. En conséquence l'analyse d'échantillons présentant de faibles densités de défauts (densité de dislocations  $< 10^7 \text{ cm}^{-2}$ ) sera éventuellement peu représentative.

Sur certains microscopes il est possible d'utiliser le TEM en mode balayage, on parlera alors de STEM.

Par ailleurs, la préparation des échantillons revêt une importance primordiale et nécessite un savoir-faire et un temps de préparation non négligeable ce qui ne permet pas un usage du TEM comme un instrument de caractérisation de routine.

#### II.2.1.1.2 Cathodoluminescence (CL)

Le phénomène d'émission de photons par un matériau soumis à un bombardement d'électrons est appelé cathodoluminescence.

La méthode d'analyse basée sur ce phénomène est une méthode spectroscopique de micro caractérisation, elle permet d'accéder à l'échelle locale à de nombreuses propriétés optiques dans les semi-conducteurs (défauts ponctuels, dislocations, impuretés, variations de contrainte etc..).

Le faisceau d'électron issu du canon à électron d'un SEM excite un volume de matériau, les photons émis par le matériau sont collectés par un miroir parabolique et sont réfléchis vers la fente d'entrée du système d'analyse avant détection. Les dimensions du volume excité dépendent de la tension d'accélération des électrons.

2 modes sont possibles pour réaliser des images :

- Le mode panchromatique: dans cette configuration il n'y a pas d'analyse spectrale et toute la lumière provenant de l'échantillon arrive sur le détecteur. En synchronisation avec le balayage par le faisceau d'électron on obtient l'image de la luminescence et l'image SEM correspondante de la zone étudiée. On visualise alors les zones radiatives et non-radiatives de l'échantillon du volume excité par le faisceau d'électron.

- Le mode monochromatique : Dans ce cas on réalise au préalable un spectre de la lumière émise par l'échantillon et on choisit d'imager la répartition de la luminescence de l'échantillon à une longueur d'onde donnée correspondant à une transition choisie sur le spectre.

Il est possible de réaliser une cartographie d'un échantillon par le balayage pas à pas d'une zone définie. La cartographie permet d'enregistrer un ensemble de données regroupant pour chaque pixel le spectre de l'échantillon (dans le domaine d'analyse choisi et défini par longueur d'onde centrale du spectre et type de réseau) et l'intensité de luminescence intégrée sur le domaine d'analyse.

Cela permet de réaliser une image où on peut analyser les spectres de chaque pixel qui la constitue comme représenté schématiquement sur la Figure II:8. Les spectres de luminescence recueillis permettent de caractériser les transitions liées aux défauts, aux impuretés et aux caractéristiques intrinsèques du matériau.

Les cartographies permettent une analyse spatiale de l'échantillon en corrélant les coordonnées spatiales de la zone observée avec les transitions optiques des spectres de luminescence.

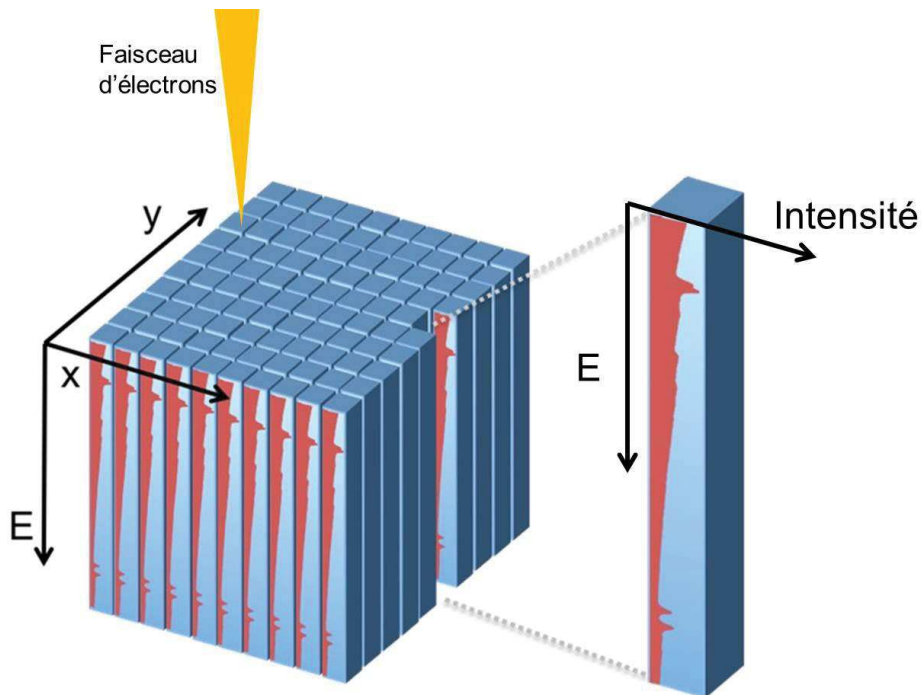


Figure II:8 : Représentation schématique d'une cartographie CL. (Adapté de [http://ina.unizar.es/lma/TEM\\_interfaces.html](http://ina.unizar.es/lma/TEM_interfaces.html))

La cathodoluminescence permet une analyse locale des échantillons. En effet, la résolution de la CL dépend du volume de matériau dans lequel les photons sont émis. Ce volume est lié principalement à la taille du faisceau électronique d'excitation et au type de matériau observé, le volume d'interaction électrons-matière et la longueur de diffusion des porteurs étant spécifiques à chaque matériau.

Dans le cas du nitrure de gallium, en fonction de la densité de défauts, la CL permet une estimation rapide et représentative des défauts présents.

**(a) Observation des dislocations**

En ce qui concerne les dislocations, il s'agit de centres non-radiatifs où les porteurs de charges vont pouvoir se recombinaison. Ainsi les dislocations vont apparaître comme des points noirs sur les images panchromatiques (et donc aussi monochromatiques) de CL<sup>5</sup>. Un exemple d'image CL d'une dislocation est visible sur la Figure II:9(a). La taille du diamètre de ces points noirs est liée à la longueur de diffusion des porteurs de charges. Dans le GaN cette longueur de diffusion est estimée à 200 nm à 40K pour un matériau non intentionnellement dopé<sup>20</sup> (Figure II:9(a)).

Les impuretés liées au dopage affectent la diffusion des porteurs de charge dans le matériau. Par exemple dans le cas d'un dopage de type p du GaN la longueur de diffusion est réduite à environ 150 nm à 40 K (Figure II:9(b)). La Figure II:9(c) montre que la longueur de diffusion d'un échantillon de GaN dopé-p et non-dopé suit la même tendance en dessous de 120 K en fonction de la température.

Par ailleurs Ino et al<sup>20</sup> rapportent que les échantillons de GaN dopés Si de type-n ont des longueurs de diffusions similaires à celle de type-p, c'est à dire inférieures d'environ 50 nm à celles des couches non-dopées que l'on peut observer par CL à basse température.

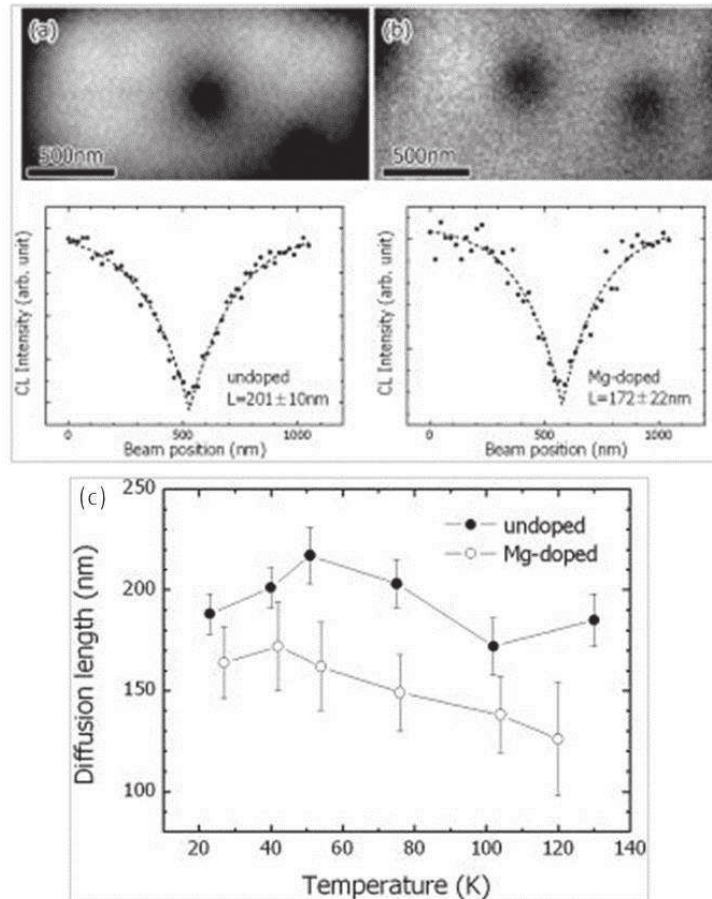


Figure II:9 : (a) Image monochromatique (Prise à 40K à la longueur d'onde d'émission de l'exciton libre) d'une dislocation traversante pour un échantillon de GaN non-dopé (le profil d'intensité correspondant à l'image est situé en dessous), et (b) pour un échantillon de GaN dopé-p par incorporation de Mg (le profil d'intensité correspondant à l'image est situé en dessous). (c) Représentation de la longueur de diffusion en fonction de la température pour un échantillon de GaN non-dopé et dopé type-p.<sup>20</sup>

Les échantillons présentés par la suite dans ce travail de thèse sont non-intentionnellement dopés (sauf indication du contraire) et sont analysés par CL à une température de 80 K, la longueur de diffusion caractéristique retenue pour ces échantillons sera en conséquence de 200 nm.

A notre connaissance les dislocations parfaites dans le GaN sont toutes des centres non-radiatifs et il n'est pas possible de déterminer leur nature (a, c, a+c) par cathodoluminescence.

### **(b) Détermination de la densité de dislocation**

Afin d'obtenir une valeur représentative pour un échantillon donné, il faut adapter la taille de la surface à analyser à l'ordre de grandeur de la densité de défauts attendue. Plus la valeur attendue est faible, plus la taille de la zone observée doit être grande pour être représentative. Par ailleurs la longueur de diffusion des porteurs de charges dans le GaN étant de 150 nm à 200 nm, si deux dislocations sont éloignées d'une distance inférieure à la longueur de diffusion leurs zones non radiative vont se superposer. Il est donc peu évident de déterminer le nombre exact de dislocations coïncidant avec une tache noire qui correspond à la contribution non-radiative de plusieurs dislocations. Théoriquement avec un rayon non radiatif de 200 nm par dislocation, la surface est recouverte par les points noirs pour une densité de dislocations supérieure à  $6.25 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ . Concrètement, il est difficile de mesurer précisément par CL des densités de dislocations supérieures à  $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ .

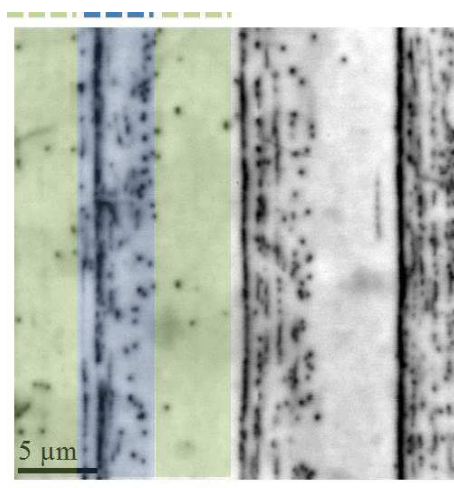
Il faut aussi tenir compte de la répartition des défauts. Dans le cas d'échantillons de GaN obtenus par une technique de croissance sélective, tel que l'épitaxie latérale (ELO (de l'anglais epitaxial lateral overgrowth)) ou comme la croissance sur les facettes d'un substrat structuré, les dislocations sont réparties de manière inhomogènes et cette répartition va dépendre de la période du masque ou de la structuration utilisée.

Par exemple, La Figure II:10 montre une image CL panchromatique en vue plane d'un échantillon GaN semi-polaire obtenu par croissance sélective sur saphir structuré. On observe des lignes noires espacées de 10  $\mu\text{m}$  assimilées à des dislocations rapprochées. La période de structuration du saphir étant aussi de 10  $\mu\text{m}$ , elle est donc reproduite par la répartition des dislocations.

Par conséquent la zone observée devra comprendre au moins une période complète pour être représentative.

En effet avec ces méthodes de croissance la majorité des dislocations sont créées lors de la coalescence des cristaux issus de la croissance sélective sur des facettes de saphir structurées. On retrouve la majorité des dislocations dans la zone de contact entre les cristaux de GaN autour des joints de coalescence (zone bleu). La zone correspondant au reste de la période présente peu de dislocations (zone verte). Par conséquent, la zone minimale qui est représentative de la densité de

dislocations de cet échantillon correspond à la somme d'une zone bleu et d'une zone verte. Idéalement la densité de dislocations est mesurée sur plusieurs périodes et à divers endroits de l'échantillon.



**Figure II:10 : image CL panchromatique à 80 K d'un échantillon semi-polaire (11-22) sur saphir structuré. La zone du joint de coalescence est en bleu. La zone restante faiblement défectueuse est en vert.**

Les valeurs des densités de dislocations mesurées pour l'échantillon de la Figure II:10 sont reportées dans le Tableau II-6. Dans ce cas on peut seulement estimer le nombre de dislocation présent dans les lignes noires. On émet l'hypothèse qu'il y a une tous les 300 nm au regard de la longueur de diffusion des porteurs dans le GaN.

Densité de dislocations sur les zones vertes	Densité de dislocations sur les zones bleues	Densité de dislocation totale
$6.47 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$	$9.56 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$	$5.10 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$

**Tableau II-6 : Valeurs de densités de dislocations pour l'échantillon de la Figure II-9**

On constate bien que les zones bleues et vertes ne sont pas suffisantes séparément pour estimer une densité de dislocations représentative pour cet échantillon.

Une estimation sur une ou plusieurs périodes est nécessaire. On peut évaluer la zone d'observation représentative idéale à environ  $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$  pour ce type d'échantillon: on sera certain de mesurer on moins 2 périodes et le grandissement est assez faible pour discerner individuellement les points noirs.

### (c) Observation des fautes d'empilements

Les fautes d'empilement du plan basal (BSFs de l'anglais Basal Stacking Faults) dans le GaN peuvent être considérées comme une inclusion d'empilement Zinc-Blende dans l'empilement Wurtzite du GaN. Le GaN de type Zinc-Blende possède un gap plus faible que le GaN de type Wurtzite. Stampfl et Van de Walle ont calculé le décalage de bandes de valence et de bande de conduction à l'interface Zinc-Blende/Wurtzite :  $\Delta E_v = 0.07 \text{ eV}$  et  $\Delta E_c = 0.27 \text{ eV}$ <sup>11</sup>. Par conséquent on peut assimiler une faute

d'empilement à un puit quantique. La structure de bande d'un tel empilement est décrite par la Figure II:11 (a).

Comme détaillé précédemment dans le chapitre I.3.3, les BSFs I1, I2 et E correspondent respectivement à l'insertion de 1, 2 et 3 empilements cubiques (correspondant au nombre de fois où l'empilement ABC Zinc-Blende est maintenu) dans l'empilement Wurtzite du GaN. Ainsi par simple différence de confinement quantique entre les types de fautes d'empilements basales (I1, I2 ou E), ces dernières sont discernables. Elles présentent chacune une émission lumineuse qui leur est caractéristique à une température inférieure à 120 K <sup>21</sup>.

Lähnemann et al. ont observé statistiquement l'émission des BSFs ce qui leur a permis d'estimer l'énergie d'émission la plus représentative pour chaque type <sup>22</sup>.

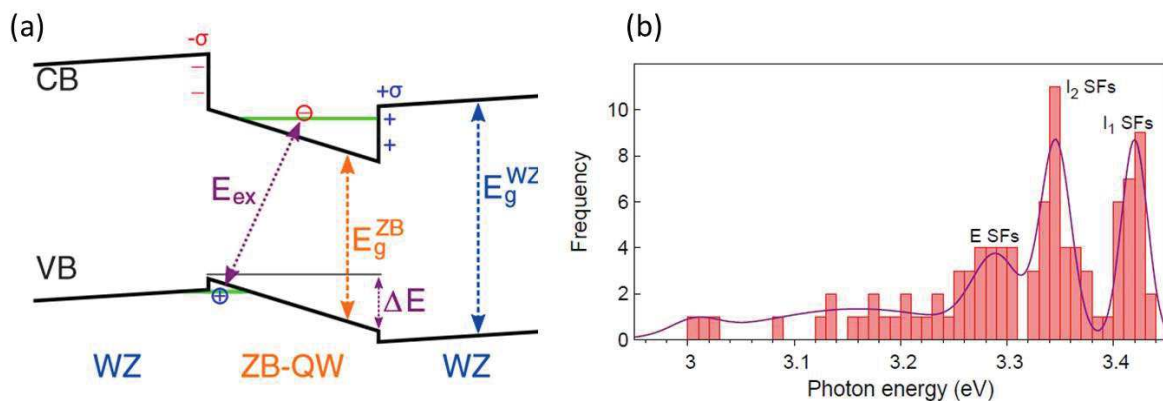


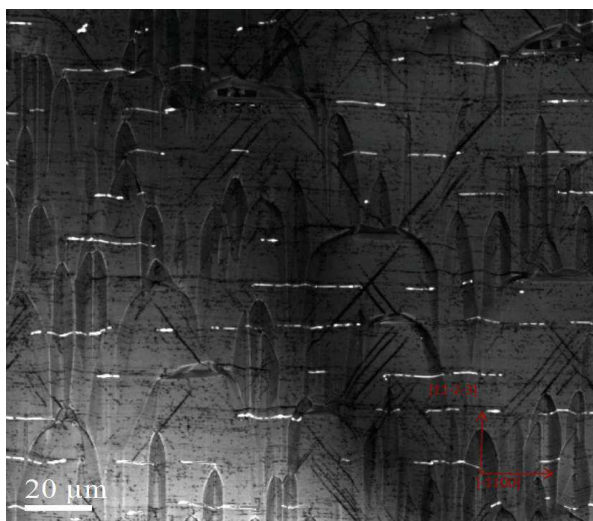
Figure II:11 : (a) Diagramme de bande schématisé d'une BSF. <sup>23</sup> (b) étude statistique par micro-photoluminescence de l'émission des BSFs. <sup>22</sup>

Dans un matériau relaxé, les BSFs de type I1 émettent autour de 3.42 eV, les BSFs de type I2 autour de 3.35 eV et les BSFs de type E autour de 3.29eV. Des analyses par CL à 80 K en mode monochromatique permettront de déterminer la nature exacte des fautes d'empilements en fonction de la présence ou non de leurs transitions caractéristiques dans le spectre d'émission du GaN.

#### (d) Détermination de la densité de fautes d'empilements

Les fautes d'empilement observées dans le GaN non/semi-polaire sont principalement situées dans les plans basaux. Si on étudie un échantillon en vue plane, ces défauts planaires vont intersecter la surface en une ligne. L'observation d'une faute d'empilement correspondra donc à une ligne.

Etant donné qu'il s'agit de défauts radiatifs à basse température <sup>21</sup>, des observations CL à 80K permettent d'observer ces défauts de manière quantitative. Par exemple sur la Figure II:12, en mesurant la longueur des segments lumineux correspondant à l'émission des BSFs et en la rapportant à la surface observée on peut déterminer la densité de BSFs, qui est ici d'environ 190 cm<sup>-1</sup>.



**Figure II:12 : Image CL panchromatique à 80K en vue plane de la surface d'un échantillon semi-polaire (11-22) . Ici, les lignes blanches correspondent à l'émission des BSFs.**

Afin d'évaluer la densité de BSFs le plus précisément possible, une méthode consiste à mesurer la densité sur des petites zones puis à augmenter la zone d'observation jusqu'à obtenir une valeur de densité de BSFs qui ne change plus avec l'agrandissement de la zone mesurée.

Cependant cela nécessite de pouvoir distinguer clairement les « lignes d'émissions » des BSFs, ainsi si 2 lignes sont trop rapprochées il va être difficile de les distinguer. La densité de BSFs doit être inférieure à  $5000 \text{ cm}^{-1}$  environ pour pouvoir être estimée correctement par CL.

La surface d'observation maximale possible est quant à elle estimée à  $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$  dans le cas d'un échantillon présentant une très faible densité de BSFs ( $< 30 \text{ cm}^{-1}$ ), au-delà il devient difficile de discerner la localisation de leurs émissions.

### **II.2.1.1.3 Microscopie à force atomique (AFM)**

Dans le cas du GaN polaire, les dislocations émergentes forment une dépression à la surface et peuvent de ce fait être observées par AFM sur des zones allant de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres de côté selon les densités de dislocations présentes. Un recuit sous une atmosphère contenant du silane à environ  $1000^\circ\text{C}$  permet d'élargir les zones de dépressions. Cela conduit à une estimation fiable de la densité de dislocations traversantes par une observation topologique, et ce même lorsque les densités observées sont inférieures à quelque  $10^8 \text{ cm}^{-2}$ .<sup>24</sup>

Cependant l'utilisation de cette technique n'a pas été rapporté pour du GaN non/semi-polaire. Durant ce travail de doctorat nous n'avons pas observé de dépressions par AFM pouvant être associées à des dislocations à la surface de nos échantillons de GaN non/semi-polaires. L'énergie de surface de ces orientations étant différente que celle du GaN polaire on peut supposer que cela contribue à l'absence de ces dépressions<sup>25</sup>.

En conséquence, à notre connaissance, l'AFM n'est pas une technique de mesure adaptée à l'observation et à l'estimation des défauts émergents dans le cas du GaN non/semi-polaire.



### II.2.1.2. Méthodes de mesures qualitatives

Dans le paragraphe précédent nous avons mis en évidence que les mesures quantitatives des défauts émergents étaient limitées à des zones d'observations de l'ordre de quelques dizaines de micromètres de côté. D'autres techniques peuvent être mises en œuvre pour obtenir une estimation rapide de la qualité du matériau avec une surface de mesure supérieure à plusieurs centaines de micromètres de côté.

#### II.2.1.2.1 Diffraction aux rayons X (DRX)

Contrairement au GaN polaire, les films de GaN non/semi-polaires hétéroépitaxiés présentent une anisotropie de leur coefficient d'expansion thermique et élastique. La maille hexagonale du GaN est ainsi distordue, rendant les mesures de contraintes difficiles du fait de la réduction du degré de symétrie<sup>26 27</sup> (la maille cristalline devient orthorhombique).

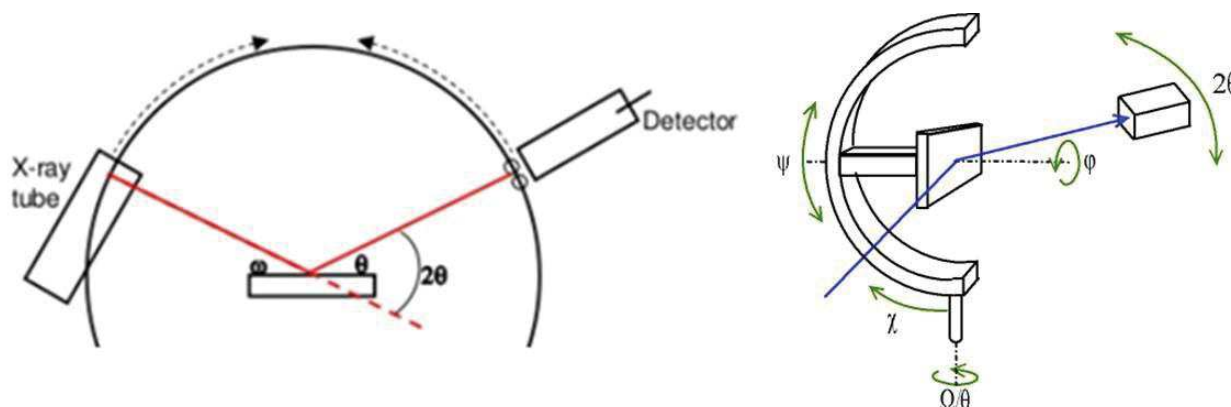


Figure II:13 : Représentation schématique de la géométrie d'un diffractomètre. L'angle incident  $\omega$  est défini par l'angle entre la source de rayons X et l'échantillon. L'angle  $2\theta$  correspond à l'angle entre la source de rayons X et le détecteur.

Dans le cas du GaN polaire une simple mesure de diffraction autour de l'angle  $\omega$  (voir Figure II:13) dans des conditions de diffraction symétriques est un bon indicateur de la qualité structurale générale d'un échantillon donné (la zone mesurée est de l'ordre de  $1 \text{ cm}^2$ ). Cependant la mesure de la largeur à mi-hauteur de  $\omega$  en condition symétrique des films de GaN non/semi-polaires hétéroépitaxiés présente des variations en fonction de la rotation dans le plan de l'échantillon<sup>28 29</sup> (c'est-à-dire une dépendance en fonction de l'angle  $\phi$ ), comme on peut l'observer en noir sur la Figure II:14.

Lorsque on effectue ce type de mesures sur un échantillon non/semi-polaire découpé à partir du GaN (0001) bulk (en rouge sur la Figure II:14), on n'observe pas ce type d'anisotropie au niveau des mesures des largeurs à mi-hauteur de  $\omega$ <sup>30</sup>. Ce type d'échantillon étant autosupporté et d'excellente qualité cristalline, on peut supposer que l'anisotropie est principalement due à l'hétéroépitaxie. L'utilisation d'un substrat exogène a des conséquences importantes sur la qualité structurale du matériau épitaxié et ce particulièrement dans le cas du GaN non/semi-polaire.

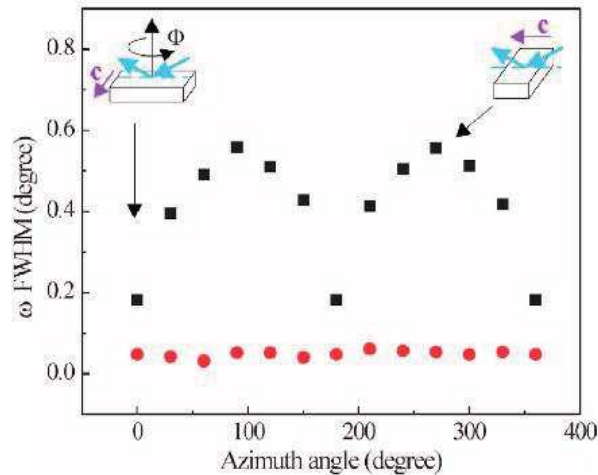


Figure II:14 : Dépendance de la largeur à mi-hauteur des scans symétrique en  $\omega$  en fonction de l'angle azimutal  $\phi$ . En noir, pour un échantillon de GaN (11-20) hétéroépitaxié sur saphir. En rouge, pour un échantillon de GaN (11-20) découpé à partir de GaN (0001) bulk. <sup>30</sup>

Les principaux facteurs pouvant en être la cause de la variation de la largeur à mi-hauteur en fonction de  $\phi$  des films non/semi-polaires sont d'après la littérature: la mosaïcité des cristaux, la densité de défauts, la courbure et la rugosité de surface <sup>27, 28, 31, 29</sup>.

En raison de ces nombreux paramètres qui influent sur la valeur de la largeur à mi-hauteur des mesures en  $\omega$ , les résultats de diffractions aux rayons X ne permettent pas une mesure précise de la qualité du GaN non/semi-polaire. Ils seront cependant utiles pour comparer qualitativement un échantillon d'une orientation donnée avec un autre échantillon de la même orientation.

#### II.2.1.2.2 Photoluminescence

La photoluminescence (PL) dans le domaine des semi-conducteurs consiste à exciter optiquement les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Les électrons excités reviennent dans un état énergétique de base par des recombinaisons de type électrons-trous. Ces transitions mènent généralement à la création de phonons pour les semi-conducteurs à gap indirect et à la création de photons pour les semi-conducteurs à gap direct tel que le GaN. Les recombinaisons peuvent avoir lieu directement entre les électrons de la bande de conduction et les trous de la bande de valence via des recombinaisons excitoniques, mais aussi entre les électrons de la bande de conduction et les trous qui se trouvent sur des niveaux énergétiques discrets situés dans le gap. Ces niveaux discrets peuvent être associés à des impuretés ou à des défauts cristallins. Ainsi en fonction de l'énergie des photons émis, on peut caractériser la nature des défauts radiatifs.

Les principaux défauts radiatifs que l'on retrouve dans le GaN non/semi-polaires sont des fautes d'empilements du plan basal, observables à basse température (à environ 3.29 eV, 3.35eV et 3.42eV pour du GaN relaxé) comme décrit précédemment dans la partie II.2.1.1.2(c).

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 <sup>n=2</sup> (état excité de A)	A + 19-20 meV
D <sup>0</sup> X (exciton lié à un donneur neutre)	A - 6 meV
D <sup>0</sup> X - n LO (répliques phonon de D <sup>0</sup> X)	D <sup>0</sup> X - n 91.5 meV
D <sup>0</sup> X <sup>n=2</sup> (réplique à deux électrons de D <sup>0</sup> X)	D <sup>0</sup> X - 21-23 meV
A <sup>0</sup> X (exciton lié à un accepteur neutre)	A - 11-12 meV
A <sup>0</sup> X - n LO (répliques phonon de A <sup>0</sup> X)	A <sup>0</sup> X - 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 II-7 : Principales énergies d'émissions observées par PL dans le GaN à 10K.<sup>32</sup>

L'émission dite de bande jaune peut aussi être associée à la présence d'impuretés dans le GaN. L'émission de bande jaune est située autour de 2.25 eV avec une largeur à mi-hauteur d'environ 0.4 eV<sup>33</sup>. Cette émission peut provenir d'impuretés liées aux lacunes de gallium. Ces impuretés peuvent être du silicium ou de l'oxygène<sup>34</sup>. Elle pourrait aussi être causée par l'incorporation d'un atome de carbone en substitution d'un atome d'azote<sup>35</sup>.

Les principales énergies caractéristiques de photoluminescence du GaN sont indiquées dans le Tableau II-7.

L'utilisation de la photoluminescence permet d'effectuer rapidement des mesures à divers endroits d'un échantillon. Cela permet de vérifier la présence de défauts radiatifs dans la zone excitée optiquement (environ 1 mm<sup>2</sup>) et l'homogénéité de leur répartition sur un échantillon.

Par ailleurs, à état de surface équivalent, on peut comparer l'intensité maximale émise par deux échantillons ou deux zones différentes. On peut de cette manière évaluer de façon qualitative la différence de densité de centres non-radiatifs entre les deux zones excitées optiquement.

## II.3. Approche et Objectifs

### II.3.1. Choix de l'approche heteroepitaxiale pour le GaN semi-polaire

Actuellement la grande majorité des dispositifs optiques à base de GaN sont fabriqués selon l'orientation dite « polaire » et sont confrontés à des limitations intrinsèques. Une solution de choix à une partie de ces problèmes est l'utilisation d'orientations dite semi-polaires (voir chapitre I.5).

Il existe deux approches pour obtenir de films semi-polaires sur lesquels pourront être réalisés la zone active des dispositifs optiques ou électroniques.

La première approche (dite « bulk ») consiste à utiliser des cristaux macroscopiques synthétisés par voie ammonothermale ou des couches épaisses déposées par croissance en phase vapeur aux hydrures (HVPE) selon l'orientation polaire (environ 1 cm d'épaisseur) puis découpées avec un angle de façon à révéler une surface semi-polaire. Ces cristaux sont de très bonne qualité, cependant il n'existe pas actuellement de solution technologique permettant d'obtenir des tailles de substrat se rapprochant des standards de l'industrie des DELs. Par ailleurs la production de ces substrats est limitée, il peut donc être difficile de s'en procurer. De plus, leur prix d'achat reste à ce jour très élevé (autour d'un millier d'euros pour 1 cm<sup>2</sup>).

On peut trouver dans la littérature spécialisée des dispositifs présentant des performances à l'état de l'art du domaine des nitrures lorsqu'ils ont été réalisés sur cette catégorie de couches non/semi-polaires GaN.

Cette approche nécessite une réduction des coûts de fabrication et une augmentation des tailles produites pour être viable industriellement et permettre la production à grande échelle de dispositifs semi-polaires.

La seconde approche (dite « template ») consiste à épitaxier directement une couche de GaN semi-polaire sur un substrat hôte exogène peu onéreux et de taille correspondant au standard de l'industrie des DELs. Les substrats choisis étant généralement du saphir (entre 30 € et 60 € pour une taille de diamètre 2 pouces (environ 20 cm<sup>2</sup>)) ou du silicium (15 € à 30 €). Une fine couche (quelques micromètres d'épaisseur) de GaN est déposée sur le substrat hôte selon des techniques largement reportées dans la littérature spécialisée. La zone active sera ensuite déposée sur cette couche GaN.

On peut noter qu'il s'agit de l'approche utilisée pour la grande majorité des dispositifs optiques et électriques commerciaux à base de GaN polaire en raison de son faible coût et des grandes tailles de substrats hôtes disponibles. Cependant dans le cas spécifique des orientations non/semi-polaires, cette technique engendre un nombre élevé de défauts conduisant à une diminution drastique des performances optoélectroniques des dispositifs. En conséquence différentes méthodes plus ou moins

complexes à mettre en œuvre ont été développées dans les dix dernières années afin de réduire les densités de défauts présentes dans les couches obtenues. La diminution des défauts est aujourd'hui le frein principal au transfert industriel des couches non/semi-polaires issues de cette approche.

Nous avons décidé dans le cadre de cette thèse au CRHEA de développer particulièrement cette approche hétéroépitaxiale. Par conséquent la réduction de la densité des défauts présents dans le GaN semi-polaire sera le point central de ce travail de thèse.

### **II.3.2. Détermination des objectifs à atteindre en terme de densité de défauts**

Afin de réaliser des dispositifs performants, il faut atteindre des densités de dislocations dans les couches semi-polaires équivalentes à celle des couches communément utilisées dans l'industrie des DELs. A savoir les couches de GaN plan c (polaires) hétéroépitaxiées sur saphir plan c. Ces couches présentent une densité de dislocations de quelques  $10^8 \text{ cm}^{-2}$ . Par ailleurs les meilleures valeurs publiées pour du GaN polaire épitaxié par MOCVD sur un substrat de saphir (avec la mise en œuvre de méthodes de réduction de défauts tel que l'insertion de couches intercalaires) sont situées autour de  $4 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ .<sup>4,36</sup>

En utilisant un masquage préalable d'un template de GaN (0001) sur saphir suivi par l'épitaxie latérale (ELO) de GaN à travers le masque, il est même possible d'atteindre des valeurs inférieures à  $2 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ .<sup>37</sup>

Notre objectif sera donc d'atteindre des valeurs de densités de dislocations traversantes comprises entre  $2 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$  et  $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  pour des couches de GaN semi-polaires afin d'obtenir des couches de qualité similaire à celles du GaN polaire hétéroépitaxié.

Concernant les fautes d'empilements, il est très difficile d'estimer leur impact sur les dispositifs de manière isolée des autres défauts. Sachant que les BSFs sont la cause de la création de nombreuses dislocations partielles leur nombre doit être réduit au minimum. Zhang et al.<sup>38</sup> ont rapporté que les films présentant une forte densité de BSFs entraînent une diminution importante de la mobilité du gaz d'électron bidimensionnel (2DEG) dans les hétérostructures AlGaIn/GaN. Cependant leur influence à 300 K dans les dispositifs optiques demeure inconnue.

Par ailleurs, les dispositifs semi-polaires performants ont été réalisés sur des substrats bulk de GaN (0001) découpés de manière inclinée et donc ne présentant pas de fautes d'empilements. Ainsi, pour réaliser des dispositifs se rapprochant des performances proches de celles réalisées à partir de ces substrats découpés, on peut se fixer comme objectif une densité de BSFs très faible, proche de la suppression complète de ces défauts.

Concernant les applications de type diode laser, il est nécessaire d'atteindre une densité de dislocations inférieure à quelques  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  afin d'avoir une durée de vie du dispositif suffisante (voir Figure II:4). Par conséquent l'étude de couches semi-polaires épaissies par HVPE et/ou autosupportées devra être étudiée en vue de cette application.

### II.3.2.1. Etat de l'art en terme de densité de défauts des couches GaN semi-polaires (en 2012)

On peut visualiser sur la Figure II:15 les efforts fait pour réduire les densités de défauts dans les couches non/semi-polaires entre 2002 et 2012. On note que les densités de dislocations obtenues commencent à se rapprocher des valeurs du GaN (0001) sur saphir plan-c grâce à la mise en place de méthodes de gestion des défauts cristallins de plus en plus efficaces. Cependant les valeurs de densités de fautes d'empilements restent élevées et un effort conséquent reste à fournir pour se rapprocher des objectifs fixés précédemment.

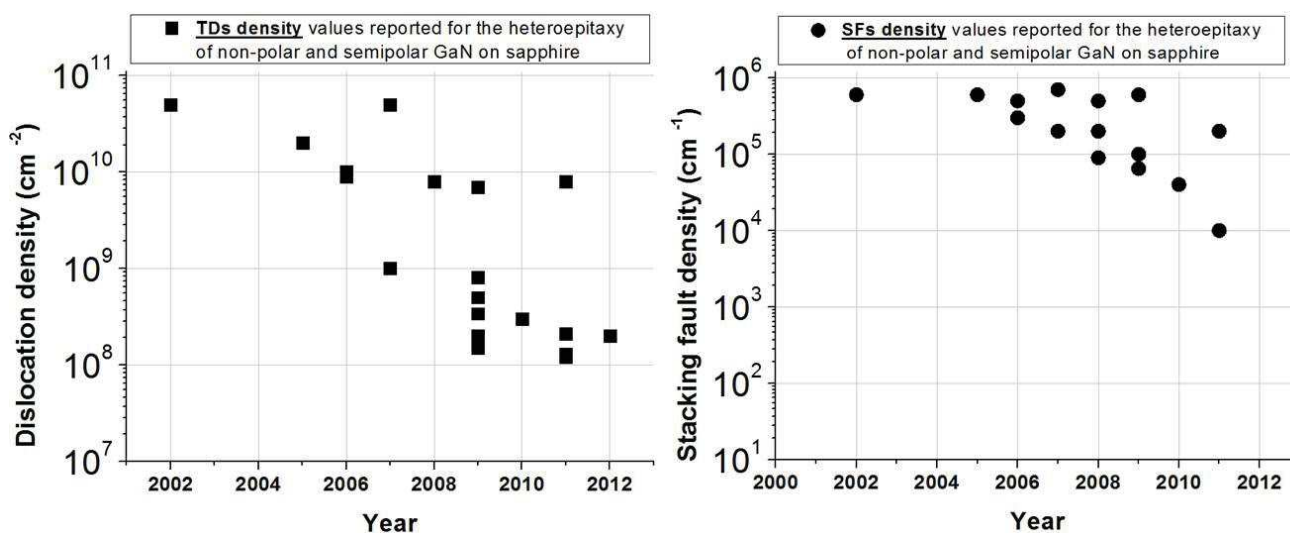


Figure II:15 Densités de dislocations et de BSFs rapportées dans la littérature entre 2002 et 2012 pour des couches de GaN non/semi-polaires hétéroépitaxiées.

Dans le paragraphe suivant nous présenterons les différentes techniques de croissance et les méthodes de réduction de défauts mises en place qui ont permis d'atteindre une partie de ces valeurs.

## II.4. Stratégies développées pour la réduction des défauts dans les couches de GaN non/semi-polaires hétéroépitaxiés

### II.4.1. Insertion de couches intercalaires à base de matériau nitrure

Une manière de bloquer les défauts traversant consiste à insérer lors de la croissance du GaN une couche intercalaire puis à reprendre la croissance du GaN. Cette couche intercalaire peut être continue ou présenter une nano-porosité.

#### II.4.1.1. Couches intercalaires continues

Les couches intercalaires les plus largement utilisées sont des fines couches d'AlN ou de GaN épitaxiées à basse température. Cette méthode a démontré son efficacité en ce qui concerne le filtrage des dislocations traversantes dans le cas de l'hétéroépitaxie de GaN (0001) <sup>39</sup>.

Une approche similaire a été proposée par Dadgar et al <sup>40</sup> dans le cas du GaN semi-polaire. Elle consiste à introduire une intercalaire d'AlN ou d'AlGaN à basse température afin de d'éliminer les BSFs par la création de dislocations de rattrapage de désaccords paramétriques. Cela se traduit par la formation de dislocations partielles (PDs) à l'interface GaN/AlN.

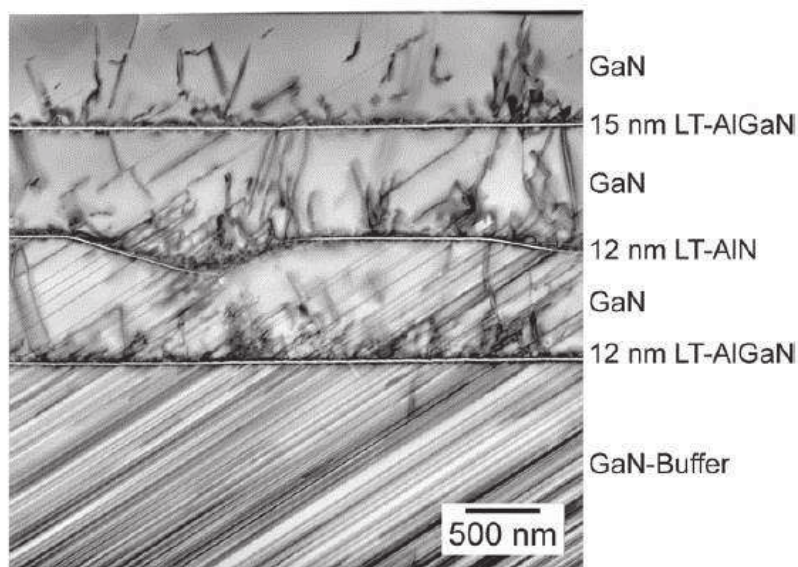


Figure II:16 : Image TEM d'une couche semi-polaire (10-13) en cross section. Les fautes d'empilements et une partie des dislocations sont visibles. <sup>41</sup>

En effet lorsqu'on dépose une couche d'AlN sur du GaN, l'AlN ayant un paramètre de maille plus faible que celui du GaN, la relaxation de la couche d'AlN peut entraîner l'insertion d'un plan atomique supplémentaire à l'interface. Si une BSF est présente, l'insertion additionnelle d'un plan

(0001) peut permettre de reformer un empilement Wurtzite non fauté, la faute d'empilement se terminent alors par une PD située dans le plan d'interface. Ainsi l'insertion d'une intercalaire AlN peut avoir pour effet une réduction importante de la densité de BSF.

Plusieurs intercalaires peuvent être réalisées afin d'avoir un meilleur filtrage des BSFs comme on peut le voir sur la Figure II:16. De cette manière la densité de BSF qui est de plus de  $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ , sans intercalaire, passe à  $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  après 3 intercalaires. Mais il est important de noter que cela augmente la densité de dislocations traversantes d'un facteur 10 environ <sup>41</sup>.

Par ailleurs cette méthode s'est révélée être efficace uniquement pour des plans semi-polaires faiblement inclinés (jusqu'à environ  $18^\circ$ -  $22^\circ$ ) par rapport à l'axe (0001), et de plus appartenant à la famille de plans  $\{10\text{-}11\}$  (l étant un entier), à savoir les plans (10-13), (10-14), (10-15) et (10-16) <sup>40,42</sup>.

#### II.4.1.2. Couches intercalaires nano-poreuses

L'insertion de couches intercalaires peut aussi jouer le rôle de masque in-situ ou de couche anti-surfactante et favoriser par ce biais l'apparition d'une phase de croissance 3D. Cette technique de réduction de défaut a été démontrée pour la première fois par Lahrèche et al. <sup>43</sup> puis largement utilisée par la suite dans le cas du GaN (0001) <sup>44,45</sup>.

Généralement le masque utilisé est réalisé par le dépôt d'une couche fine de SiNx <sup>44</sup> ou de ScN <sup>46</sup> durant la croissance.

La particularité ici réside dans le fait que les couches intercalaires présentent des trous nanométriques qui vont agir comme des centres de nucléations localisés. Les nano-cristaux de GaN vont, à partir de ces centres de nucléation, s'élargir latéralement au-dessus du masque et former un cristal 3D. Cette technique favorise la courbure des dislocations vers les surfaces libres du cristal 3D. Généralement les dislocations sont réorientées dans les plans (0001) lors de la croissance latérale des cristaux ce qui permet d'en supprimer une partie lors de l'interaction avec les autres cristaux durant la coalescence. Cependant comme le masque présente généralement des ouvertures nanométriques espacées de quelques centaines de nanomètres, et ce de manière aléatoire, la phase de croissance 3D est limitée et non contrôlée. La majorité des défauts bloqués sont en définitive principalement annihilés par le masque qui bloque directement leur propagation.

L'étude de cette technique a été effectuée dans le cas du GaN non-polaire (11-20) <sup>47</sup> et du GaN semi-polaire (11-22) <sup>48,49</sup>. Son efficacité est avérée sur la réduction des densités de dislocations cependant son effet est faible pour ce qui est du filtrage des BSFs. Par exemple Moram et al <sup>48</sup> rapportent une diminution de la densité de dislocation par l'insertion d'une fine couche intercalaire de masquage en ScN (de  $3.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  à  $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ) et une légère réduction de la densité de BSFs (de  $3.2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  à  $6.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ).

Cela peut s'expliquer par le fait que les fautes d'empilements sont confinées dans les plans basaux ou prismatiques dans lesquels elles sont formées et ne peuvent pas être courbées ou réorientées dans



d'autres plans cristallins. De plus, la position des ouvertures nanométriques n'étant pas ajustées par rapport aux directions cristallographiques du matériau (contrairement à l'ELO par exemple, voir paragraphe suivant), les BSFs qui passent à travers les ouvertures vont pouvoir ensuite se propager au-dessus du masque en raison de leur nature planaire.

Par ailleurs, il est difficile de contrôler les directions de croissance des cristaux 3D formés par cette technique. En conséquence, des BSFs peuvent être recrées lors de la croissance 3D dans la direction [000-1] du GaN, limitant de ce fait le bénéfice du filtrage des BSFs par le masque nano-poreux.

## **II.4.2. Croissance sélective par épitaxie latérale (ELO)**

### **II.4.2.1. Cas du GaN polaire**

Il est aussi possible d'interrompre la croissance du GaN pour réaliser un masquage sur une couche de GaN 2D par photolithographie. Le masquage consiste généralement en des bandes<sup>50</sup> ou en un damier troué<sup>51</sup>. Il est réalisé avec des matériaux diélectriques comme du SiO<sub>2</sub>, du SiNx ou du TiN.

La croissance est ensuite reprise dans un second temps à travers les ouvertures (ou fenêtres) du masque par MOCVD ou HVPE<sup>50</sup> ce qui entraîne la formation de cristaux 3D. La croissance se poursuit ensuite latéralement de manière à ce que ces cristaux coalescent. La croissance latérale peut être induite par un simple changement des conditions de croissance (faible pression, haute température et ratio V/III élevé) ou par l'introduction de Mg<sup>37</sup>.

Les dislocations qui proviennent du matériau situé sous le masque sont bloquées par ce dernier. En ce qui concerne la qualité structurale du matériau au-dessus du masque, les régions où se produit la croissance latérale présentent très peu de défauts et les défauts restant sont majoritairement issus des ouvertures.

En adaptant les conditions de croissance (par exemple P= 500 Torr et T= 1050°C<sup>52</sup>), il est possible de former un cristal 3D pyramidal lors de l'étape de croissance à travers les ouvertures du masque de façon à rediriger la plupart des dislocations vers les plans (0001).

Ensuite en changeant les conditions de croissance, on peut promouvoir la croissance latérale afin de coalescer les cristaux et former une couche bidimensionnelle<sup>37</sup>. Cette technique est aussi appelée ELO en 2 étape (2S-ELO).

Le mécanisme de courbure des dislocations au niveau de la fenêtre du masque est décrit par la Figure II:17. Les dislocations traversantes se courbent dans le plan (0001) quand elles rencontrent l'intersection entre la facette supérieure (0001) et les facettes latérales inclinées de la pyramide tronquée en formation (voir l'évolution du cristal en pointillé sur la Figure II:17(b)). C'est durant la formation progressive de la pyramide de GaN que les dislocations peuvent être courbées. Les

dislocations continuent ensuite de se propager horizontalement dans le plan (0001) lors de la phase de croissance latérale.

Dans le cas où le plan (0001) est complètement éteint et qu'une pyramide est formée, seule une dislocation passant par le centre de la pyramide peut se propager de manière verticale.

Les dislocations courbées dans les plans (0001) vont être en partie annihilées lors de la phase de coalescence des cristaux 3D. Cependant la partie restante va se courber vers le haut et traverser la couche de GaN verticalement. De plus la mosaïcité entre les cristaux 3D va entraîner la formation de dislocations traversantes aux joints de coalescences qui sont créés lorsque les cristaux se touchent lors de l'étape de croissance latérale au-dessus du masque.

Ainsi les défauts traversant restent principalement situés dans la zone du joint de coalescence. (Lignes rouge sur la Figure II:17 (c)).

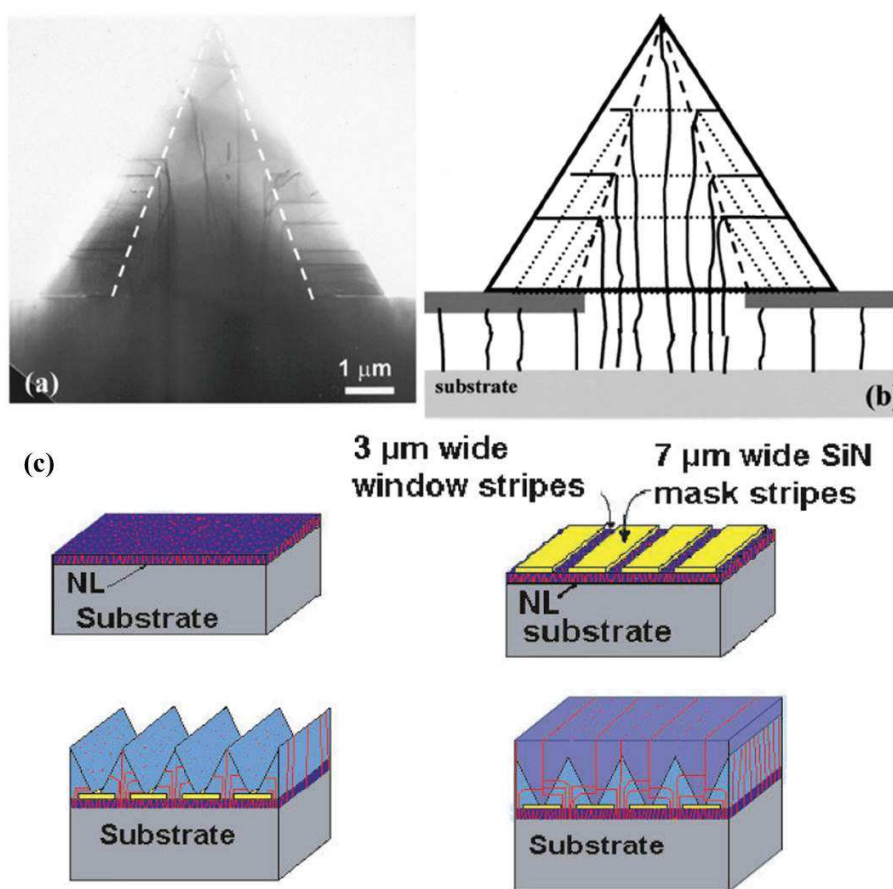


Figure II:17 : (a) image TEM en cross section de la croissance de GaN à travers un masque. (b) Représentation schématique du mécanisme de réduction de défauts par la courbure des dislocations lors de la croissance à travers la fenêtre du masque, l'évolution du cristal est en pointillé <sup>37</sup>. (c) représentation schématique des différentes étapes de du processus ELO, les dislocations traversantes de la couche bidimensionnelle finale sont principalement situés aux joints de coalescences. <sup>53</sup>

Il sera donc plus avantageux d'utiliser un masque présentant des bandes car on créera un joint de coalescence uniquement selon une direction lorsque les bandes de GaN coalesceront. Dans ce cas la

microstructure finale sera donc constituée d'une alternance de zones contenant une faible densité de défauts et de zones avec une densité plus élevée se situant au niveau des joints de coalescence alignés selon la direction des bandes.

#### II.4.2.2. Cas du GaN non/semi-polaire

La méthode ELO a été appliquée avec succès au GaN non polaire<sup>54</sup>, et au GaN semi-polaire<sup>55</sup>. Nous avons vu précédemment au paragraphe II.2 que les défauts majoritaires dans ces orientations sont situés dans les plans (0001) qui sont dans le cas présent inclinés par rapport à la surface. En conséquence, pour réaliser leur blocage par ELO il est nécessaire que le motif du masque soit sous forme de bandes et orienté dans la direction perpendiculaire à la projection de la direction (0001) sur la surface de la couche de GaN non/semi-polaire. Si ce n'est pas le cas, les défauts étendus tels que les BSFs vont traverser par les ouvertures et continuer à se propager au-dessus du masque dans les plans (0001)<sup>54</sup>. En effet, les BSFs et les dislocations partielles les terminant sont situées dans les plans (0001), et ceux-ci sont maintenant traversant en raison de leur inclinaison par rapport à la surface. Une fois au-dessus du masque les BSFs vont pouvoir se propager à nouveau latéralement dans les plans (0001) lors de la croissance latérale et annuler le bénéfice du masquage comme décrit par Bougrioua et al<sup>54</sup>.

Par ailleurs, il ne sera plus possible de filtrer les défauts au-dessus de la fenêtre du masque par une étape de croissance 3D comme dans le cas du 2S-ELO décrit par la Figure II:17(a). Cela est lié au fait que les BSFs sont des défauts qui sont confinés dans les plans (0001). Ainsi les BSFs et les PDs associées traverseront verticalement les films non-polaires et de façons inclinées dans les films semi-polaires.

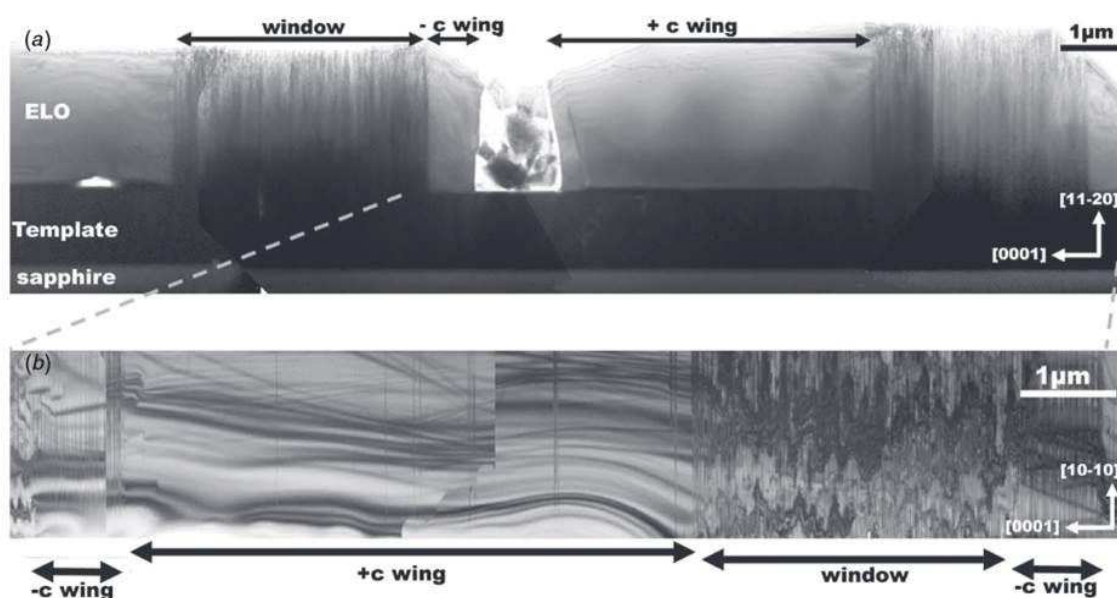


Figure II:18 : Observation par TEM d'une couche de GaN (11-20) ELO (a) Vue en section (axe de zone [1-100]). (b) Vue plane (axe de zone [11-20]). Les différentes zones caractéristiques sont indiqués par des doubles flèches.<sup>12</sup>

La microstructure des couches de GaN ELO non-polaires et semi-polaires sont similaires. On retrouve une zone contenant un grand nombre de défauts au-dessus de la fenêtre, une zone contenant une très faible quantité de défauts qui correspond à la croissance latérale selon la direction [0001] (ou + c) et une zone contenant peu de dislocations mais une densité importante de BSFs qui correspond à la croissance latérale selon la direction [000-1] (ou - c)<sup>12</sup>. Un exemple d'une telle microstructure est visible en section sur la Figure II:18(a) pour le cas d'une couche ELO de GaN (11-20) non-polaire.

On observe périodiquement des régions de bonne qualité cristalline (voir la vue plane sur la Figure II:18(b)) dans les zones de croissance selon [0001] dans lesquelles on observe une densité de dislocations autour de  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  et une densité de BSF d'environ  $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas de couches semi-polaires (11-22)<sup>56</sup>. Cependant lorsqu'on observe la surface à plus grande échelle, en prenant en compte à la fois les zones de bonne qualité et les zones défectueuses, la densité de dislocations traversantes totale est d'environ  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  et la densité de BSFs est autour de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  (dans le cas de l'utilisation d'un masque de période  $10 \mu\text{m}$  avec une fenêtre de  $3 \mu\text{m}$ ). En conséquence les zones de matériau défectueuses prohibent la réalisation de dispositifs optoélectroniques performants.

Une variante de l'ELO est la croissance à partir d'une paroi verticale (sidewall epitaxy en anglais<sup>57</sup>). Elle consiste à graver de manière directionnelle des bandes à travers les ouvertures du masque et ensuite à reprendre la croissance à partir des cavités créées. Cela permet de réduire la zone du cristal de GaN fauté qui est à l'origine de la propagation de défauts à travers les ouvertures du masque. En effet on réalise dans ce cas une première croissance latérale selon [0001] en dessous du masque à partir des parois latérales qui ont été préalablement gravées. Ensuite une seconde croissance latérale selon [0001] et [000-1] est effectuée au-dessus du masque pour réaliser la coalescence.

La microstructure finale présente les mêmes caractéristiques en termes de répartition de défauts que les couches ELO<sup>57</sup>. On note une amélioration d'un ordre de grandeur de la densité de dislocations et une densité de BSFs similaire aux valeurs obtenue par ELO.

Enfin Chen et al<sup>58</sup> ont rapporté la croissance de GaN (11-20) non-polaire avec la réalisation de 2 ELO successives. Les défauts traversant par la fenêtre qui proviennent de l'interface GaN/saphir sont entièrement bloqués. Cependant des BSFs provenant des régions où la croissance latérale se déroule dans la direction [000-1] devraient toujours être présentes à la surface de la couche non-polaire coalescée comme de le cas de l'ELO et de la croissance « sidewall epitaxy ». Par ailleurs ce procédé nécessite deux interruptions de croissance afin de pouvoir réaliser les deux photolithographies nécessaires au masquage ELO successifs. Cela rend ce procédé difficile à utiliser industriellement.

### II.4.3. Epitaxie latérale asymétrique (AS-ELO)

Une variante de la croissance ELO consiste à introduire une étape de croissance supplémentaire pendant laquelle on favorise la vitesse de croissance de certaines facettes cristallographiques par rapport à d'autres avant de coalescer les cristaux de GaN entre eux.

Ceci est rendu possible par l'utilisation de techniques d'épitaxies en phase vapeur telle que la MOCVD ou la HVPE qui permettent d'effectuer une croissance asymétrique des cristaux en se plaçant dans des conditions de croissance particulières, éloignées de l'équilibre thermodynamique.

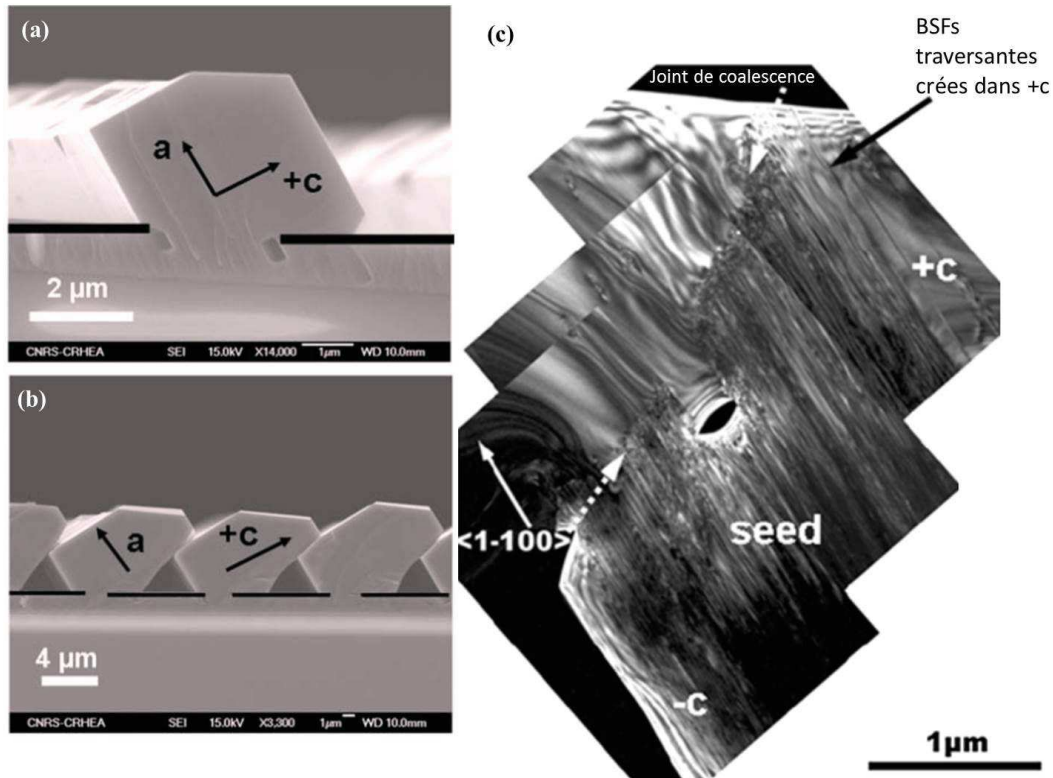


Figure II:19 : (a) Image SEM en section après croissance à travers le masque de  $\text{SiO}_2$ . (b) Image SEM en section après croissance ELO asymétrique. (c) Image TEM (axe de zone :  $[2-1-10]$ , les BSFs sont visibles) du joint de coalescence (indiqué par des flèches blanches) entre les cristaux. Les défauts provenant de la fenêtre sont majoritairement bloqués, cependant quelques BSFs issues de la région +c se propagent jusqu'à la surface (flèche noire).<sup>59 60</sup>

De Mierry et al.<sup>59</sup> ont montré qu'après avoir formé un cristal 3D (Figure II:19 (a)), on pouvait favoriser la vitesse de croissance selon la direction  $[0001]$  par rapport à la direction perpendiculaire à  $[11-20]$ . Cela permet de faire croître un cristal de GaN au-dessus du cristal de GaN adjacent (Figure II:19 (b)), le front de croissance  $(0001)$  du premier cristal venant surplomber une partie de la facette  $(11-20)$  du second.

Lors de la coalescence de ces cristaux un joint de coalescence est formé. Il est créé au-dessus de la zone défectueuse (provenant de la fenêtre du masque) et il agit comme une barrière pour la propagation des BSFs filtrant une grande partie des dislocations<sup>60</sup>.

Ces dernières se terminent à cet endroit par la formation de dislocations partielles ou de fautes d'empilement prismatiques<sup>61</sup>.

Pour être efficace le joint de coalescence doit recouvrir la totalité de la zone fautée de GaN en raison de quoi une partie des défauts pourront continuer à se propager.

Les propriétés optiques et structurales de la couche semi-polaire finale sont nettement améliorées par ce procédé appelé croissance latérale asymétrique (AS-ELO) (voir la référence<sup>60</sup> pour une comparaison avec l'ELO classique et avec la croissance directe de GaN semi-polaire sur saphir plan m).

Cependant, comme pour l'ELO classique, quelques BSFs sont aussi créées dans la zone de croissance +c en raison d'interactions des cristaux de GaN avec le masque de SiO<sub>2</sub>. Ces BSFs se propagent jusqu'à la surface, mais leur densité reste faible (estimée à environ  $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  d'après Gühne et al<sup>56</sup>). Par ailleurs, il n'y a pas de données quantitatives publiées dans la littérature concernant les densités de défauts présentes dans les couches obtenues par le procédé AS-ELO.

#### **II.4.4. Croissance sélective sur des substrats nano structurés**

Une autre méthode consiste à réaliser un masque afin de réaliser des nanostructures de GaN par croissance sélective. Le masque peut être soit auto-organisé ou soit lithographié.

Comme pour l'ELO, on réalise une couche bidimensionnelle de GaN non/semi-polaire de quelques microns sur un substrat exogène. Cette couche contenant une densité élevée de défauts va être ensuite structurée de manière à diminuer le nombre de défauts lors de la surcroissance d'une couche de GaN.

L'avantage d'une nano-structuration est de limiter la probabilité que les défauts puissent traverser par les ouvertures du masque.

##### **II.4.4.1. Nano-structuration par auto-organisation**

Xing et al<sup>62,63</sup> ont démontré qu'en effectuant un recuit sous N<sub>2</sub> d'une couche de Ni préalablement déposée sur une couche bidimensionnelle de GaN recouverte de SiO<sub>2</sub>, on pouvait générer un masque auto-organisé (Figure II:20 (c)). La couche de GaN est ensuite gravée par voie sèche (gravure ionique réactive couplée plasma (ICP-RIE)) à travers les ouvertures du masque.

Cela permet de former des nano-piliers de GaN recouverts de SiO<sub>2</sub> (Figure II:20 (d) et Figure II:21 (a)). Ces piliers sont ensuite repris en croissance. La croissance s'effectue sélectivement par les facettes verticales des piliers. Une surcroissance au-dessus de la partie supérieure des piliers, protégés par la couche de SiO<sub>2</sub>, est observée lorsque la croissance est poursuivie. A la coalescence une couche bidimensionnelle de GaN non-polaire<sup>63</sup> ou semi-polaire<sup>62</sup> est ainsi obtenue.

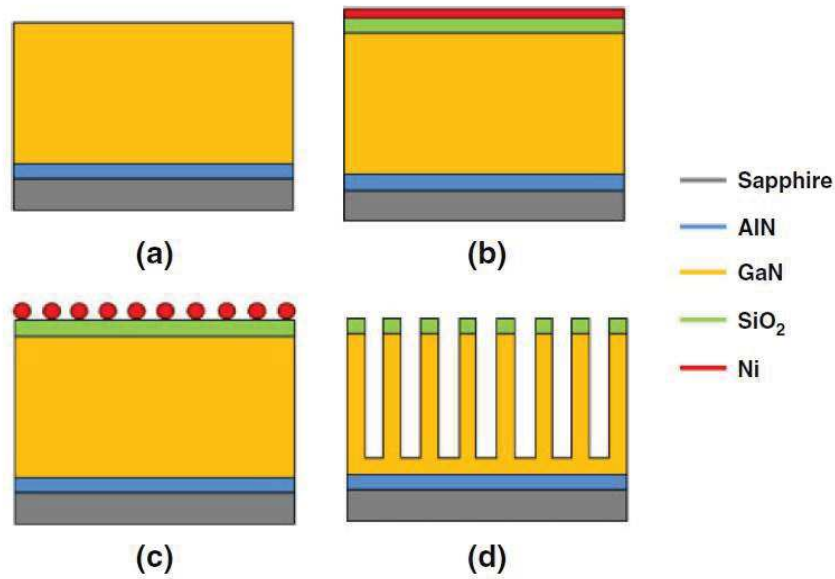


Figure II:20 : Représentation schématique de la nano-structuration. (a) Couche de GaN non/semi-polaire hétéroépitaxiée. (b) dépôt de SiO<sub>2</sub> et de Ni. (c) Recuit d'une minute sous N<sub>2</sub> formant un nano-masque auto-organisé. (d) Gravure par ICP-RIE créant des nano-piliers. <sup>62</sup>

On observe sur la Figure II:21 (b), qu'une partie significative des dislocations traversantes sont bloquées lorsqu'elles rencontrent le nano-pilier adjacent ou le dépôt restant de SiO<sub>2</sub> au sommet des piliers de GaN. Il est en est de même pour les BSFs (voir référence <sup>64</sup>, elles ne sont pas visibles sur dans les conditions d'observation de la Figure II:21(b)). Cette méthode permet de filtrer les défauts efficacement mais seulement de manière partielle. En l'absence d'un nano pilier adjacent une partie des défauts traversent.

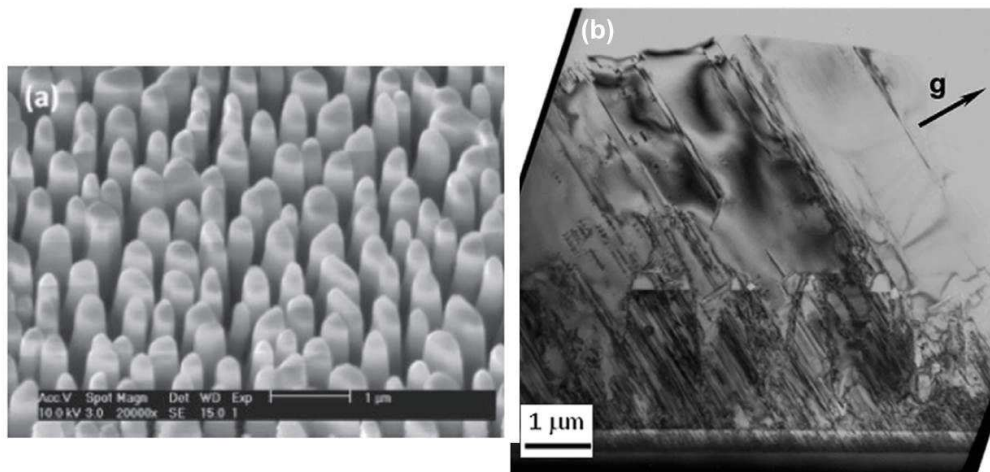


Figure II:21 : (a) Image SEM des nano-pilier semi-polaires après gravure ICP-RIE (b) Image TEM en section d'une couche de GaN (11-22) semi-polaire coalescée à partir d'une couche semi-polaire structurée avec des nano-pilliers. Axe de zone [1-100],  $g=0002$ . <sup>62, 64</sup>

Bengoechea-Encabo et al <sup>65</sup> ont proposé une méthode alternative pour la nano-structuration des couches de GaN non/semi-polaires en utilisant une technique de lithographie colloïdale aboutissant à un nano-masque en Ti, comme décrit par la Figure II:22.

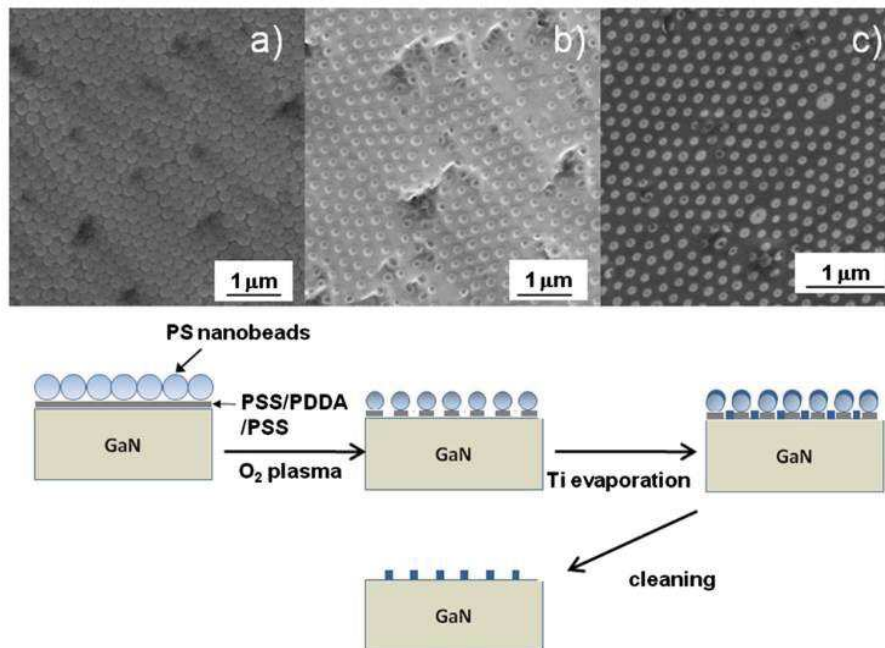


Figure II:22 : Représentation schématique de la technique de lithographie colloïdale sur une couche bidimensionnelle de GaN. (a) Image SEM après le dépôt de billes en polystyrène, (b) image SEM après gravure par plasma O<sub>2</sub>, (c) Nano-masque final obtenu après dépôt de Ti suivi du « lift-off » des billes en polystyrène. <sup>65</sup>

Après masquage d'une couche de GaN semi-polaire réalisée sur saphir plan-m contenant un nombre important de défauts, la croissance est réalisée à travers les ouvertures du masque. En se plaçant dans des conditions de croissance particulières, il est possible de favoriser la croissance d'un plan cristallographique par rapport à un autre <sup>66</sup>, comme pour l'AS-ELO. En conséquence lors de l'épitaxie des cristaux de GaN semi-polaires, la partie fautée située au niveau de l'ouverture à travers le masque peut être masquée par la surcroissance d'un cristal adjacent (Figure II:23(b)).

On peut voir sur la Figure II:23 (c) que la partie des cristaux qui correspond à la croissance latérale selon [0001] présente une très faible densité de dislocations. En ce qui concerne les BSFs on peut supposer que leur densité est aussi très faible dans cette zone.

Lors de la coalescence, on peut supposer que le joint de coalescence entre les cristaux devrait filtrer la propagation des dislocations et des BSFs provenant d'en dessous et ainsi mener à l'obtention de pseudo-substrats semi-polaires où la densité de défaut est significativement réduite par rapport à la couche de départ.



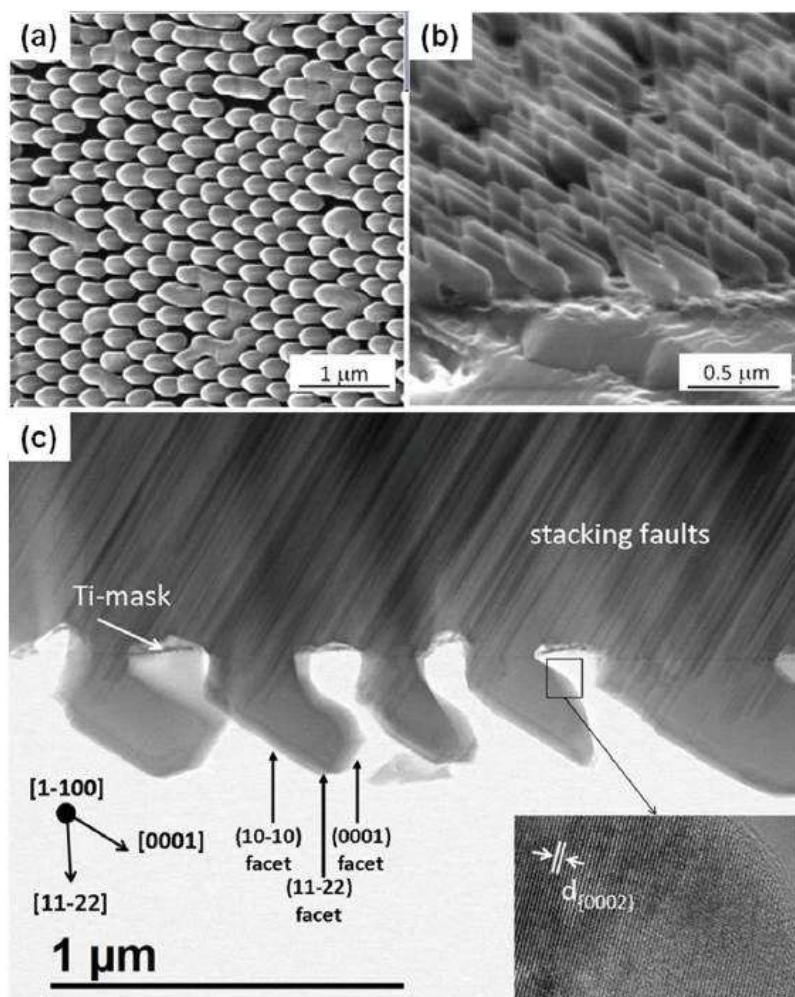


Figure II:23 : (a) Image SEM en vue plane après croissance de GaN (11-22) semi-polaire à travers le nano-masque. (b) Image SEM section tiltée. (c) Image TEM en section selon l'axe de zone [1-100] (seules les dislocations sont visibles).<sup>66</sup>

L'auto-organisation permet théoriquement une répartition homogène des densités de défauts. Mais si un cristal n'est pas présent à l'immédiate proximité du cristal voisin, une grande partie des défauts vont pouvoir traverser et former à la surface des zones localisées présentant de fortes densités de défauts. De plus si la taille des ouvertures n'est pas parfaitement homogène cela peut mener à d'importantes différences de tailles entre les cristaux lors de la surcroissance au-dessus du masque comme sur la Figure II:23 (c). Une première conséquence est un filtrage non-optimal des défauts. Une seconde conséquence pourrait être la difficulté à obtenir une surface coalescée présentant une faible rugosité de surface.

Par ailleurs l'utilisation d'un masque menant à la croissance de cristaux de GaN 3D peut conduire, lors de leur coalescence, à la création de dislocations supplémentaires au niveau des joints de coalescence. Ainsi plus la densité d'ouvertures est importante, comme c'est le cas pour un masque avec des nano-ouvertures, plus la densité de dislocations traversantes des couches coalescées sera importante.

Concernant les densités de défauts présentes dans les couches obtenues par nano-structuration, il n'y a pas de données quantitatives publiées dans la littérature.

On notera aussi que ces techniques ne peuvent être réellement efficaces que pour le cas du GaN semi-polaire. En effet dans le semi-polaire, les défauts étant majoritairement situés dans des plans (0001) inclinés par rapport à la surface, ils peuvent être géométriquement bloqués. Cela est beaucoup plus difficile à effectuer pour du GaN non-polaire où les défauts traversant sont perpendiculaires à la surface.

#### **II.4.4.2. Nano-structuration organisée de manière contrôlée**

Il est aussi possible de réaliser une structuration sub-micrométrique dont le motif est parfaitement contrôlé par des techniques de lithographie UV, lithographie e-beam ou de nano-imprint. Après une surcroissance de GaN on obtient à nouveau une couche bidimensionnelle formant un pseudo-substrat.

Par exemple, la croissance sélective suivie de la coalescence de nanofils a été rapportée par Hugues et al.<sup>67</sup> dans le but de réaliser des pseudos substrats de GaN polaire. La même approche pourrait être appliquée au GaN semi-polaire en utilisant les techniques de structurations et de croissances qui ont été développées avec un masque auto-organisé. Cette approche permettrait d'obtenir un masque parfaitement homogène, et par voie d'incidence, d'obtenir par croissance sélective des cristaux 3D de même taille et de même forme. Cela conduirait à une répartition homogène des défauts à la surface et à une amélioration de leur filtrage. Cependant les techniques de masquage à utiliser sont couteuses (nano-imprint) ou ne sont pas simples d'utilisation et nécessitent des équipements onéreux (lithographie par e-beam).

#### **II.4.5. Limitations et perspectives**

Nous avons discuté dans ce chapitre de la croissance hétéroépitaxiale des couches de GaN d'orientation non/semi-polaires. Cette approche permet d'obtenir potentiellement des tailles de pseudo-substrats importantes (jusqu'à des tailles de diamètres 4 pouces pour le saphir et des tailles de 12 pouces pour le silicium). Cependant les couches réalisées présentent d'importantes quantités de défauts.

Ces densités de défauts peuvent être réduites par diverses méthodes. Mais à ce jour, les densités rapportées dans la littérature (Figure II:15) pour l'hétéroépitaxie de GaN non/semi-polaire n'atteignent pas des valeurs suffisamment basses pour réaliser des dispositifs optiques ou électroniques performants. Certaines techniques de réductions de défauts comme l'AS-ELO ou la nano-structuration des substrats sont prometteuses, mais nécessitent d'être optimisées pour être efficace sur de grandes surfaces (2 pouces et plus).

Ces techniques se basent sur un blocage géométrique des défauts ce qui limite leur utilisation aux orientations semi-polaires uniquement. Par ailleurs elles nécessitent la réalisation d'une première

couche de GaN suivi d'un procédé de masquage. Une seconde épitaxie est ensuite effectuée pour constituer la couche finale. Cela complexifie et augmente le coût des pseudos-substrats semi-polaires qui pourraient résulter de l'optimisation éventuelle de ces méthodes.

Ainsi idéalement, la croissance sélective devrait démarrer directement sur le substrat de saphir ou de silicium afin de réaliser un pseudo substrat en une seule croissance. Cependant la croissance sélective hétéroépitaxiale est plus difficile à mettre œuvre et nécessite un savoir-faire important notamment sur les conditions à appliquer dans les toutes premières étapes de la croissance. L'épitaxie sélective de GaN directement sur un substrat exogène est réellement maîtrisée dans le cas du GaN polaire obtenu lors de l'épitaxie sur les orientations (0001) du saphir<sup>68</sup> et (111) du silicium<sup>69</sup>. Il est possible d'obtenir une surface horizontale de GaN semi-polaire en utilisant ces orientations de substrats si elles sont inclinées.

Le chapitre suivant traitera de la structuration des substrats pour obtenir des facettes inclinées ainsi que de la croissance sélective sur ces facettes en vue d'obtenir du GaN semi-polaire.

## Références

1. Vennegues, P., Beaumont, B., Haffouz, S., Vaille, M. & Gibart, P. Influence of in situ sapphire surface preparation and carrier gas on the growth mode of GaN in MOVPE. *J. Cryst. Growth* **187**, 167–177 (1998).
2. Hiramatsu, K. *et al.* Growth mechanism of GaN grown on sapphire with AlN buffer layer by MOVPE. *J. Cryst. Growth* **115**, 628–633 (1991).
3. Jerome Martin. *Etude par Epitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques de la croissance selective de Nano-Hetero-Structures de materiaux a base de GaN.. Co.* (2009).
4. Xie, J., Chevchenko, S. A., Özgür, U. & Morkoç, H. Defect reduction in GaN epilayers grown by metal-organic chemical vapor deposition with in situ SiN<sub>x</sub> nanonetwork. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 262112 (2007).
5. Sugahara, T. *et al.* Direct Evidence that Dislocations are Non-Radiative Recombination Centers in GaN. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L398–L400 (1998).
6. Schubert, M. F. *et al.* Effect of dislocation density on efficiency droop in GaInN/GaN light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 231114 (2007).
7. Marino, F. A. *et al.* Effects of Threading Dislocations on AlGaInN/GaN High-Electron Mobility Transistors. *IEEE Trans. Electron Devices* **57**, 353–360 (2010).
8. Kotchetkov, D., Zou, J., Balandin, A. A., Florescu, D. I. & Pollak, F. H. Effect of dislocations on thermal conductivity of GaN layers. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4316 (2001).
9. Mion, C., Muth, J. F., Preble, E. A. & Hanser, D. Thermal conductivity, dislocation density and GaN device design. *Superlattices Microstruct.* **40**, 338–342 (2006).
10. Takeya, M. *et al.* Degradation in AlGaInN lasers. *Phys. Status Solidi C* **0**, 2292–2295 (2003).
11. Stampfl, C. & Van de Walle, C. Energetics and electronic structure of stacking faults in AlN, GaN, and InN. *Phys. Rev. B* **57**, R15052–R15055 (1998).
12. Vennéguès, P. Defect reduction methods for III-nitride heteroepitaxial films grown along nonpolar and semipolar orientations. *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 024004 (2012).
13. Zakharov, D. *et al.* Structural TEM study of nonpolar a-plane gallium nitride grown on (11-20)4H-SiC by organometallic vapor phase epitaxy. *Phys. Rev. B* **71**, (2005).
14. Liu, T. Y., Trampert †, A., Sun, Y. J., Brandt, O. & Ploog, K. H. Microstructure of M-plane GaN epilayers grown on  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Philos. Mag. Lett.* **84**, 435–441 (2004).
15. Neumann, W. *et al.* Structure investigations of nonpolar GaN layers. *J. Microsc.* **237**, 308–313 (2010).
16. 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).
17. Vennéguès, 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).
18. Vennéguès, P., Mathal, F. & Bougrioua, Z. Characterization of structural defects in (11-20) GaN films grown on (1-102) sapphire substrates. *Phys. Status Solidi C* **3**, 1658–1661 (2006).
19. Vennegues, P., Bougrioua, Z. & Guehne, T. Microstructural characterization of semipolar GaN templates and epitaxial-lateral-overgrown films deposited on m-plane sapphire by metalorganic vapor phase epitaxy. *Jpn. J.*



- Appl. Phys.* **46**, 4089 (2007).
20. Ino, N. & Yamamoto, N. Low temperature diffusion length of excitons in gallium nitride measured by cathodoluminescence technique. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 232103 (2008).
  21. Günhe, 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**, 075308 (2008).
  22. Lähnemann, J. *et al.* Direct experimental determination of the spontaneous polarization of GaN. *Phys. Rev. B* **86**, 081302 (2012).
  23. Lähnemann, J. *et al.* Luminescence associated with stacking faults in GaN. *J. Phys. Appl. Phys.* **47**, 423001 (2014).
  24. Khoury, M. *et al.* Imaging and counting threading dislocations in c-oriented epitaxial GaN layers. *Semicond. Sci. Technol.* **28**, 035006 (2013).
  25. Du, D., Srolovitz, D. J., Coltrin, M. E. & Mitchell, C. C. Systematic prediction of kinetically limited crystal growth morphologies. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 155503 (2005).
  26. Moram, M. A. & Vickers, M. E. X-ray diffraction of III-nitrides. *Rep. Prog. Phys.* **72**, 036502 (2009).
  27. Roder, C. *et al.* Stress and wafer bending of a-plane GaN layers on r-plane sapphire substrates. *J. Appl. Phys.* **100**, 103511 (2006).
  28. 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).
  29. 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).
  30. 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).
  31. McLaurin, M. B., Hirai, A., Young, E., Wu, F. & Speck, J. S. Basal Plane Stacking-Fault Related Anisotropy in X-ray Rocking Curve Widths of *m*-Plane GaN. *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 5429–5431 (2008).
  32. Tobias Günhe. Epitaxie et caractérisation optique des hétéro-structures de nitrures-III non-polaires et semi-polaires. (2008).
  33. Reshchikov, M. A. & Morkoç, H. Luminescence from defects in GaN. *Phys. B Condens. Matter* **376-377**, 428–431 (2006).
  34. Li, X., Bohn, P. W. & Coleman, J. J. Impurity states are the origin of yellow-band emission in GaN structures produced by epitaxial lateral overgrowth. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 4049 (1999).
  35. Lyons, J. L., Janotti, A. & Van de Walle, C. G. Carbon impurities and the yellow luminescence in GaN. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 152108 (2010).
  36. Kappers, M. J., Moram, M. A., Sridhara Rao, D. V., McAleese, C. & Humphreys, C. J. Low dislocation density GaN growth on high-temperature AlN buffer layers on (0001) sapphire. *J. Cryst. Growth* **312**, 363–367 (2010).
  37. 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).
  38. 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).

39. 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–L318 (1998).
40. Dadgar, A. *et al.* Eliminating stacking faults in semi-polar GaN by AlN interlayers. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 021905 (2011).
41. Bläsing, J. *et al.* Growth and characterization of stacking fault reduced GaN(10-13) on sapphire. *J. Phys. Appl. Phys.* **46**, 125308 (2013).
42. Ravash, R. *et al.* Growth and stacking fault reduction in semi-polar GaN films on planar Si(112) and Si(113). *Phys. Status Solidi C* **9**, 507–510 (2012).
43. Lahreche, H., Vennegues, P., Beaumont, B. & Gibart, P. Growth of high-quality GaN by low-pressure metal-organic vapour phase epitaxy (LP-MOVPE) from 3D islands and lateral overgrowth. *J. Cryst. Growth* **205**, 245–252 (1999).
44. Kappers, M. J. *et al.* Threading dislocation reduction in (0001) GaN thin films using SiN<sub>x</sub> interlayers. *J. Cryst. Growth* **300**, 70–74 (2007).
45. Fu, Y. *et al.* Dislocation reduction in GaN grown on porous TiN networks by metal-organic vapor-phase epitaxy. *J. Appl. Phys.* **99**, 033518 (2006).
46. Moram, M. A., Zhang, Y., Kappers, M. J., Barber, Z. H. & Humphreys, C. J. Dislocation reduction in gallium nitride films using scandium nitride interlayers. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 152101 (2007).
47. 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).
48. 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).
49. 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).
50. Beaumont, B., Vennégues, P. & Gibart, P. Epitaxial Lateral Overgrowth of GaN. *Phys. Status Solidi B* **227**, 1–43 (2001).
51. 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).
52. 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).
53. Gibart, P. Metal organic vapour phase epitaxy of GaN and lateral overgrowth. *Rep. Prog. Phys.* **67**, 667–715 (2004).
54. 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).
55. Ni, X. *et al.* Epitaxial lateral overgrowth of (112) semipolar GaN on (100) m-plane sapphire by metalorganic chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 182109–182109 (2007).
56. Guhne, T., Bougrioua, Z., Vennégues, 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**, 113101–113101 (2007).
57. Imer, B. M., Wu, F., DenBaars, S. P. & Speck, J. S. Improved quality (11-20) a-plane GaN with sidewall lateral epitaxial overgrowth. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 061908 (2006).



58. Chen, C. *et al.* A New Selective Area Lateral Epitaxy Approach for Depositing a-Plane GaN over r-Plane Sapphire. *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L818–L820 (2003).
59. 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).
60. 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).
61. Lacroix, B., Chauvat, M. P., Ruterana, P., Nataf, G. & de Mierry, P. Efficient blocking of planar defects by prismatic stacking faults in semipolar (11-22)-GaN layers on m-sapphire by epitaxial lateral overgrowth. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 121916 (2011).
62. Xing, K., Gong, Y., Yu, X., Bai, J. & Wang, T. Improved Crystal Quality of (11-22) Semi-Polar GaN Grown on A Nanorod Template. *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 08JC03 (2013).
63. Xing, K., Gong, Y., Bai, J. & Wang, T. InGaN/GaN quantum well structures with greatly enhanced performance on a-plane GaN grown using self-organized nano-masks. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 181907 (2011).
64. Bai, J., Gong, Y., Xing, K., Yu, X. & Wang, T. Efficient reduction of defects in (11-20) non-polar and (11-22) semi-polar GaN grown on nanorod templates. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 101906 (2013).
65. Bengoechea-Encabo, A. *et al.* Selective area growth of a- and c-plane GaN nanocolumns by molecular beam epitaxy using colloidal nanolithography. *J. Cryst. Growth* **353**, 1–4 (2012).
66. Bengoechea-Encabo, A. *et al.* Selective area growth and characterization of GaN nanocolumns, with and without an InGaN insertion, on semi-polar (11–22) GaN templates. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 241905 (2013).
67. Hugues, M. *et al.* Strain evolution in GaN nanowires: From free-surface objects to coalesced templates. *J. Appl. Phys.* **114**, 084307 (2013).
68. Kitamura, S., Hiramatsu, K. & Sawaki, N. Fabrication of GaN Hexagonal Pyramids on Dot-Patterned GaN/Sapphire Substrates via Selective Metalorganic Vapor Phase Epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L1184–L1186 (1995).
69. Kishino, K., Hoshino, T., Ishizawa, S. & Kikuchi, A. Selective-area growth of GaN nanocolumns on titanium-mask-patterned silicon (111) substrates by RF-plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *Electron. Lett.* **44**, 819–821 (2008).



## Chapitre III

# Croissance sélective de GaN semi-polaire sur saphir structuré



<b>III.</b>	<b>CROISSANCE SELECTIVE DE GAN SEMI-POLAIRE SUR SAPHIR STRUCTURE.</b>	<b>97</b>
III.1.	METHODE DE CROISSANCE.....	97
III.2.	PRINCIPE DE LA CROISSANCE SUR SUBSTRAT STRUCTURE.....	99
III.3.	FABRICATION DES SUBSTRATS DE SAPHIRS STRUCTURES.....	101
III.3.1.	<i>Choix du substrat</i> .....	101
III.3.2.	<i>Structuration du saphir</i> .....	102
III.3.2.1.	Mécanisme de la gravure humide.....	102
III.3.2.2.	Motif de lithographie.....	103
III.3.2.3.	Gravure chimique par voie humide.....	104
III.3.2.4.	Détachement mécanique du masque diélectrique.....	105
III.4.	EPITAXIE SELECTIVE DE GAN SUR DES FACETTES INCLINEES.....	106
III.4.1.	<i>Mécanismes de la croissance sélective</i> .....	106
III.4.1.1.	Nucléation du GaN.....	106
III.4.1.2.	Evolution du cristal de GaN après nucléation.....	110
III.4.1.3.	Vérification des relations d'épitaxies par TEM.....	113
III.4.2.	<i>Comportement des défauts structuraux</i> .....	114
III.4.2.1.	Défauts observés durant la nucléation du GaN (0001) sur saphir plan c.....	114
III.4.2.1.1	Fautes d'empilements du plan basal (BSFs).....	114
III.4.2.1.2	Dislocations.....	115
III.4.2.2.	Transposition au cas de la nucléation sélective de GaN sur des facettes inclinées.....	116
III.4.2.3.	Observation des défauts structuraux à l'interface de nucléation par TEM.....	116
III.4.2.3.1	Fautes d'empilements du plan basal.....	116
III.4.2.3.2	Dislocations.....	117
III.4.2.3.3	Détermination de la largeur de la bande de défauts.....	118
III.4.2.4.	Importance du masquage des terrasses (1-102) <sub>saphir</sub> .....	119
III.4.2.4.1	Détermination de l'épaisseur optimale du masque.....	120
III.4.2.4.2	Perspectives à développer.....	122
III.5.	UTILISATION DE SUBSTRATS DE SAPHIR STRUCTURES SUR DES GRANDES PERIODES.....	123
III.5.1.	<i>Saphir structurés par rainurage</i> .....	124
III.5.1.1.	Méthode de structuration.....	124
III.5.1.2.	Croissance sélective du GaN.....	125
III.5.1.3.	Observations par cathodoluminescence.....	126
III.5.1.3.1	Evolution qualitative de la contrainte.....	129
III.6.	CONCLUSION.....	130

### III. Croissance sélective de GaN semi-polaire sur saphir structuré.

#### III.1. Méthode de croissance

Dans cette thèse de doctorat, la méthode de croissance utilisée pour obtenir des films de GaN est l'épithaxie en phase vapeur aux organométalliques (EPVOM). Cette méthode repose sur des réactions chimiques de surface entre des précurseurs gazeux.

Dans la filière matériau (In, Al, Ga)N les précurseurs chimiques d'élément III utilisés sont le triméthylgallium (TMGa), le triéthylgallium (TEGa), le triméthylaluminium (TMAI) et le triméthylindium (TMIn). L'élément V, à savoir l'azote, est fourni par l'introduction d'ammoniac (NH<sub>3</sub>). Les gaz précurseurs utilisés pour obtenir respectivement un dopage de type p et de type n de ces matériaux sont l'organométallique bis(cyclopentadienyl)magnésium (CP<sub>2</sub>Mg) et le gaz silane (SiH<sub>4</sub>).

Les parois du réacteur sont froides et uniquement le substrat, support de la croissance épithaxiale, est chauffé à une température permettant la croissance du GaN (entre 500°C et 1150°C environ). Les précurseurs chimiques sont mélangés à un gaz vecteur (H<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>). Ce flux de gaz vecteur va les amener dans le réacteur où au contact de la surface chauffée du substrat les précurseurs vont être pyrolysés.

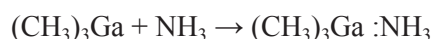
Par exemple, les réactions de décomposition du TMGa sous flux de H<sub>2</sub> mènent à la réaction globale <sup>1</sup> :



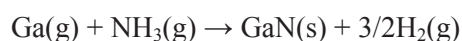
Et la réaction de décomposition de l'ammoniac est :



La formation de GaN à partir de NH<sub>3</sub> et du TMGa se produit via la formation d'espèces intermédiaires adsorbées à la surface du substrat suivant la réaction :



Ces espèces, très instables aux températures de croissance de 1000-1100°C, se décomposent en espèces Ga gazeuses, si bien que la réaction générale de formation de GaN est :



Les moyens de contrôles dont on dispose afin d'influer sur cette réaction et donc sur la croissance du matériau GaN, ses alliages et sur l'incorporation d'éléments dopants sont : la température du réacteur

sur lequel repose le substrat, la pression dans le réacteur (entre 20 torr et 750 torr), les flux de gaz de précurseurs (ratio V/III) et les flux des gaz porteurs.

Ces différents paramètres vont influencer sur l'hydrodynamique des flux de gaz réactifs ainsi que sur la thermodynamique et la cinétique des réactions chimiques.

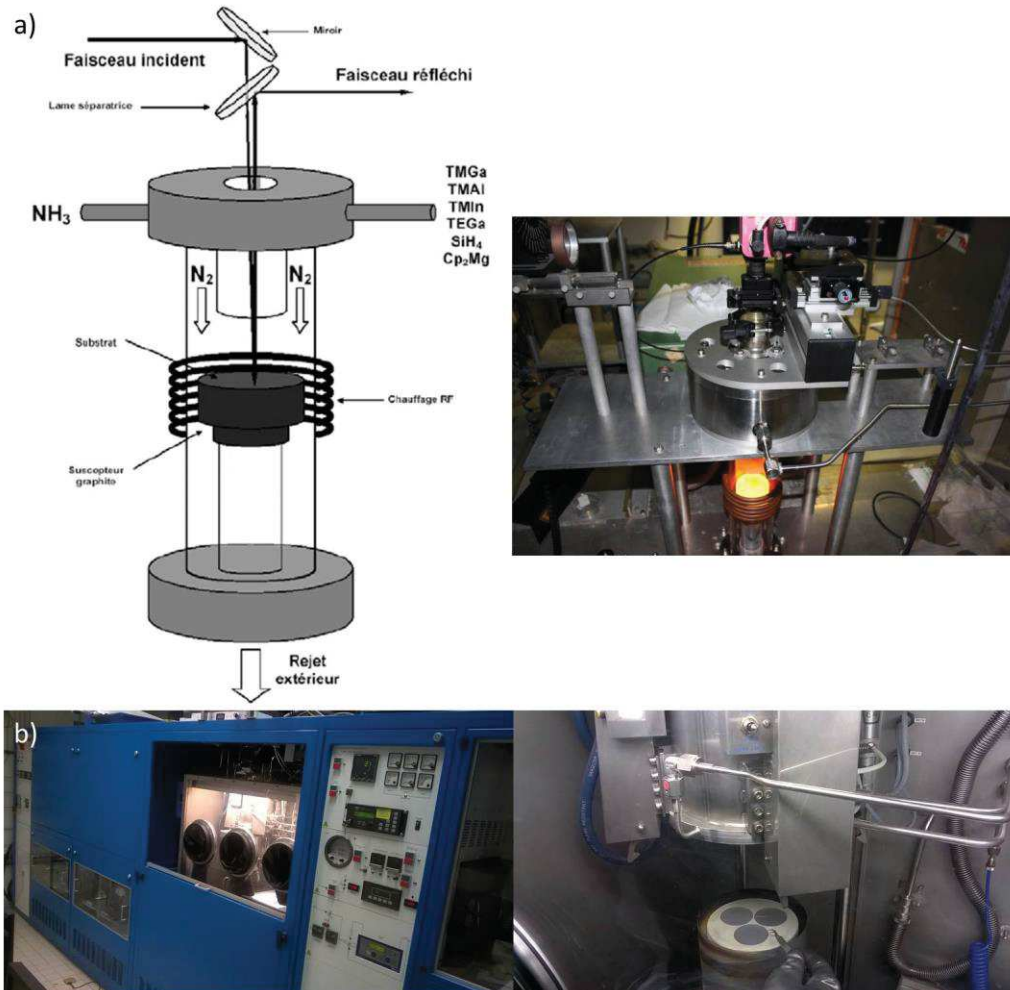


Figure III:1 : (a) Schéma et photographie du réacteur de croissance EPVOM à géométrie verticale et fabriqué au CRHEA <sup>2</sup>. (b) Photographies du réacteur EPVOM commercial Thomas Swan « close coupled showerhead » à géométrie verticale qui est disponible au CRHEA.

Ce travail de thèse a été réalisé sur deux réacteurs EPVOM, un réacteur fabriqué au CRHEA admettant un suscepteur 1x2'' chauffé par induction (Figure III:1(a)) et un réacteur Thomas-Swan avec un suscepteur 3x2'' chauffé par résistances placées sous le suscepteur (Figure III:1(b)). Ces deux réacteurs possèdent une chambre de croissance avec une géométrie dite verticale.

Pour ce type de réacteur, les flux de gaz réactifs d'éléments III et d'éléments V sont injectés séparément dans le réacteur de croissance. Le substrat est positionné sur un suscepteur (fabriqué dans un matériau étant un bon conducteur thermique, par exemple du graphite recouvert d'une couche protectrice de SiC).

Le suscepteur est animé d'un mouvement de rotation afin d'uniformiser la répartition des flux arrivant à sa surface.

Un système de réflectométrie optique et de mesure de courbure des substrats in-situ est installé sur les 2 réacteurs (marque Laytec®) afin de contrôler les épaisseurs, les variations de rugosité et de contrainte (via la mesure de la courbure des substrats au cours de l'épitaxie).

## III.2. Principe de la croissance sur substrat structuré

Pour obtenir une surface semi-polaire par hétéroépitaxie, une solution consiste à réaliser la croissance du GaN à partir de facettes inclinées. Ces facettes inclinées sont réalisées par la structuration de la surface d'un substrat. La méthode d'obtention de ces facettes dans le cas du saphir sera discutée au paragraphe III.3.2.

Avec les conditions de croissance adéquates la nucléation du GaN est faite de manière sélective sur les facettes inclinées. Préférentiellement on va choisir de démarrer la croissance selon une relation d'épitaxie qui est bien maîtrisée et qui va favoriser la croissance du GaN dans la direction [0001] (ou c) ce qui permet de tirer parti du large savoir-faire issu de la croissance du GaN polaire.

Les facettes inclinées intéressantes dans ce cas-là sont principalement la facette (0001) du saphir et la facette (111) du silicium.

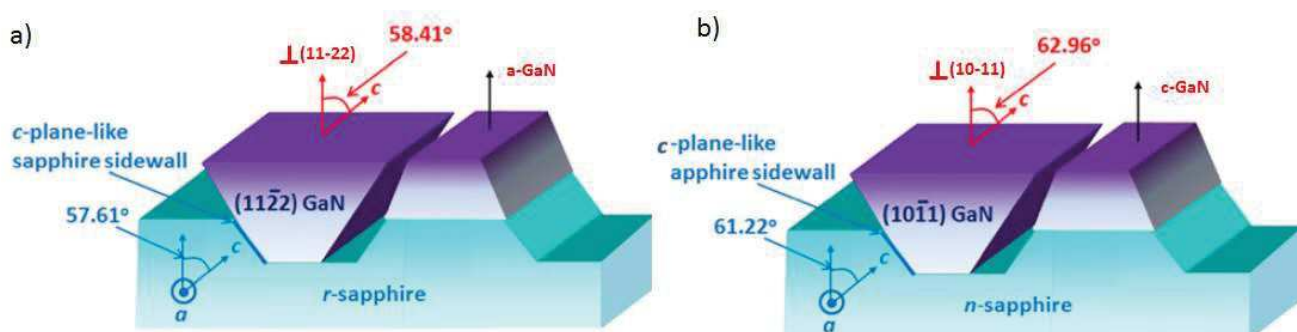


Figure III:2 : Représentation schématique des relations d'orientations entre le GaN et des saphirs structurés et planaires. (a) Obtention de GaN (11-22). (b) Obtention de GaN (10-11).<sup>3</sup>

Pour obtenir une surface semi-polaire, le principe réside ici dans le fait que le choix de l'orientation nominale du substrat est réalisé en fonction de l'orientation semi-polaire désirée.

En effet l'angle entre la facette inclinée et la surface nominale du substrat doit être proche de l'angle entre l'orientation (0001) du GaN et l'orientation semi-polaire finale recherchée. Si ce n'est pas le cas la surface semi-polaire du GaN ne sera pas parallèle à la surface nominale du substrat.

Par exemple la Figure III:2(a) illustre la croissance de GaN semi-polaire (11-22) à partir d'un saphir plan-r structuré<sup>3</sup>. Une facette (0001)<sub>saphir</sub> a été révélée lors de la structuration du substrat et le cristal qui est épitaxié sur cette facette est en relation d'épitaxie (0001)<sub>saphir</sub> // (0001)<sub>GaN</sub>. L'angle d'inclinaison de la facette permet ici d'obtenir une surface plane de GaN (11-22) alors que la croissance planaire

directe sur saphir plan-r donne dans les mêmes conditions de croissance la relation d'épitaxie suivante  $(1-102)_{\text{saphir}} // (11-20)_{\text{GaN}}$ .

En changeant l'orientation nominale du substrat on modifie l'angle avec la facette (0001), et par voie de conséquence on peut obtenir d'autres orientations semi-polaires. Cependant ces dernières doivent posséder un angle avec l'orientation  $(0001)_{\text{GaN}}$  qui correspond à l'angle facette/substrat et elles doivent être stables cinétiquement par rapport aux conditions de croissance utilisées.

Un exemple est donné sur la Figure III:2(b), il porte sur la croissance sélective de GaN semi-polaire (10-11) sur saphir plan-n structuré.

Le principe de ce type de croissance a été démontré pour la première fois par Honda et al.<sup>4</sup> à partir d'un substrat de silicium ayant une orientation nominale  $(001)_{\text{Si}}$  et une désorientation de 7 degrés. Après la structuration du substrat pour révéler des facettes  $(111)_{\text{Si}}$ , l'épitaxie du GaN peut être obtenue avec une surface supérieure semi-polaire  $(10-11)_{\text{GaN}}$ .

Le Tableau III-1 présente les différentes orientations non/semi-polaires obtenues qui ont été rapportées à ce jour dans la littérature en utilisant des substrats structurés.

Orientation non/semi-polaire de la surface GaN	Angle par rapport au plan-c du GaN	Orientation du Substrat hôte	Facette révélée	Angle par rapport au plan-c du saphir	Références
(10-11)	62°	Silicium (001) 7° off	{111}	61.7°	4
(11-22)	58.4°	Silicium (113)	{111}	60.5°	5
(20-21)	75.1°	Silicium (114) 1° off	{111}	75.2°	6
(10-11)	62°	Saphir (11-23) (plan-n)	(0001)	61.2°	7
(11-22)	58.4°	Saphir (1-102) (plan-r)	(0001)	57.6°	8
(20-21)	75.1°	Saphir {22-43} 0.5° off (plan-r)	(0001)	75.1°	9
(10-10)	90°	Saphir (11-20) (plan a)	?	79°	10

Tableau III-1 : Tableau récapitulatifs des orientations non/semi-polaires obtenues à partir de substrats structurés.

### III.3. Fabrication des substrats de saphirs structurés

#### III.3.1. Choix du substrat

En utilisant la méthode de croissance décrite précédemment, la taille de la surface des films de GaN semi-polaires dépend uniquement de la taille de la surface du substrat hôte. Il est donc possible d'obtenir des films semi-polaires de grandes tailles (de diamètre 2 pouces et plus).

Le substrat sélectionné doit être gravé de manière sélective pour former des facettes définies. Ces dernières doivent de plus correspondre à des orientations qui ont des relations d'épitaxies bien maîtrisés avec le GaN.

Les deux principaux substrats qui se présentent naturellement sont le saphir et le silicium.

Les substrats de saphir et de silicium étant les plus utilisés industriellement, leur choix permet d'anticiper un éventuel transfert de technologie de cette méthode de croissance vers une production industrielle. De plus le coût d'achat de ces substrats est faible et les tailles de diamètres disponibles sont élevées (voir Tableau II-1 chapitre 2).

Cela a conduit la communauté de recherche qui travaille sur ce sujet à adopter majoritairement des substrats en silicium ou en saphir dans le but d'effectuer la croissance sélective de GaN sur des substrats structurés. Comme on peut le voir sur le Tableau III-1, les orientations accessibles sont identiques avec les deux substrats.

Le substrat de silicium est légèrement moins onéreux que le substrat de saphir et les tailles de diamètres accessibles sont potentiellement plus grandes. Par ailleurs l'utilisation de substrats silicium de grande taille ouvre la voie à une compatibilité technique avec les équipements qui ont été développés pour l'industrie des CMOS sur substrat 200 mm.

Cependant l'utilisation du silicium impose l'utilisation d'une couche de nucléation tampon en AlN<sup>11</sup> car le gallium réagit fortement au contact du silicium prohibant une croissance directe du GaN sur Si<sup>12</sup>. Ce phénomène est décrit par le terme anglais « melt-back etching »

Par ailleurs, l'AlN épitaxié sur silicium ne permet pas une croissance sélective in-situ durant la croissance. Afin d'obtenir une croissance sélective sur une facette {111} la présence d'AlN impose une étape technologique supplémentaire qui consiste à déposer un masque diélectrique sur une des deux facettes {111} révélées afin de recouvrir tout le substrat de silicium à l'exception des facettes choisies pour la nucléation du GaN.

D'autre part le GaN et le silicium ont un coefficient de dilation thermique très différent (voir Tableau II-1 chapitre 2). La conséquence directe est que le film de GaN déposé est soumis à une importante contrainte en tension lors du refroidissement. Si cette contrainte est trop élevée elle conduit à la fissuration du GaN, cela limite l'épaisseur de la couche de GaN qu'il est possible de déposer. La présence de fissures est élément rédhibitoire pour la réalisation de dispositifs car elle est à l'origine de

courts circuits. Ce phénomène peut être limité par l'utilisation d'inter couches en (Al, Ga)N<sup>13</sup> mais cela complexifie la croissance.

Le substrat de saphir quant à lui, bien qu'isolant électrique, est transparent optiquement et moins réactif chimiquement que le silicium. De plus la croissance de GaN directement sur saphir est possible. La différence de contrainte thermique entre le GaN et le saphir induit dans ce cas une contrainte compressive ne pouvant pas mener à la fissuration des couches de GaN déposées.

Enfin, l'utilisation du saphir rend possible l'utilisation de réacteurs de croissance d'épitaxie en phase vapeur aux hydrures (HVPE). Cette technique d'épitaxie permet d'atteindre des vitesses de croissances cristallines très élevées (quelques dizaines de microns par heures). Ces vitesses de croissances importantes sont utiles notamment pour le développement de substrat GaN autosupportés. Cette technique de croissance peut difficilement être mise en œuvre dans le cas du silicium. En effet l'HVPE utilise des précurseurs halogénures qui réagiraient au contact du silicium.

Pour ces diverses raisons, dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés en particulier au développement de la croissance sélective de GaN sur des facettes inclinées de saphir. Le saphir plan-r étant à la fois un substrat permettant d'avoir de facettes inclinées (0001) définies et étant une orientation standard des fournisseurs de saphir, ce travail de thèse s'est intéressé principalement à la structuration du saphir plan-r (1-102) qui conduit à la croissance de GaN semi-polaire (11-22). Cependant les méthodes décrites et les résultats atteints peuvent potentiellement être reproduits avec d'autres orientations de saphir menant à d'autres orientations du GaN (voir Tableau III-1).

### **III.3.2. Structuration du saphir**

Le saphir peut être structuré par des techniques de gravure physico-chimique (dite gravure sèche) en utilisant la technique de gravure ionique réactive avec un plasma à couplage inductif (ICP-RIE) ainsi que des précurseurs chlorés, ou bien en utilisant une gravure chimique (dite gravure humide) réalisée par un mélange H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:3 porté à ébullition (270°C).

La gravure par voie humide permet d'obtenir des facettes (0001) mieux orientées<sup>14</sup> que la technique par voie sèche<sup>7</sup>. De plus elle ne nécessite pas l'usage d'un équipement complexe comme on peut le voir sur la Figure III:3(a), au contraire de la gravure sèche qui nécessite un réacteur de gravure ICP-RIE.

#### **III.3.2.1. Mécanisme de la gravure humide**

Dans le cas de gravure par voie humide, la vitesse de gravure du saphir dépend de la température, de la concentration d'acide et de la solubilité des produits de réactions<sup>15</sup>.

L'utilisation d'une solution de  $H_2SO_4$  sur du saphir ( $Al_2O_3$ ) entraîne une rupture des liaisons Al-O-Al sous l'action des ions  $H^+$ . Cependant des sous-produits de cette réaction, tel que  $Al_2(SO_4)_3$  peuvent se former. Or ces sous-produits sont insolubles dans  $H_2SO_4$ <sup>15</sup>.

L'ajout d'une solution tampon de  $H_3PO_4$  permet d'éviter la formation de sous-produits insolubles. En effet, Les anions  $PO_4^{3-}$  étant plus nucléophiles que les anions  $SO_4^{2-}$ , ce sont donc eux qui vont réagir préférentiellement avec les cations  $Al^{3+}$  en solution pour former  $Al(H_2PO_4)_3$  et  $AlPO_4$ , qui eux sont facilement soluble dans  $H_3PO_4$ <sup>16</sup>.

La vitesse de gravure du saphir augmente linéairement avec l'augmentation du volume de  $H_2SO_4$  jusqu'à atteindre un rapport volumétrique  $H_3PO_4/H_2SO_4$  de 75% environ puis diminue, comme on peut le voir sur la Figure III:3.

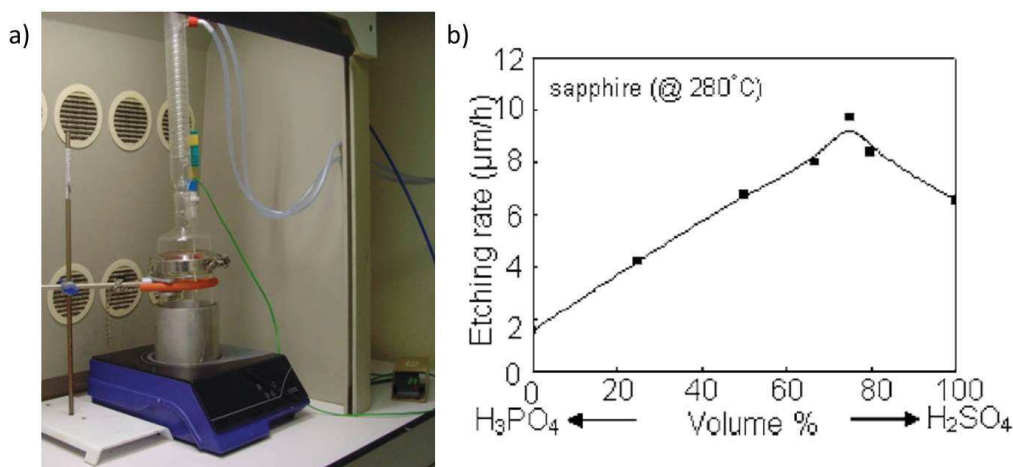


Figure III:3 : (a) Photographie du réacteur de gravure chimique (CRHEA) (b) Evolution de la vitesse de gravure du saphir plan-c en fonction du rapport volumétrique  $H_3PO_4/H_2SO_4$  @280°C.<sup>16</sup>

Cela peut s'expliquer par le fait que des sous-produits de réaction tel que  $Al_2(SO_4)_3$  commencent à apparaître et provoquent un dépôt insoluble sur la surface.

### III.3.2.2. Motif de lithographie

Afin de révéler par gravure chimique les facettes (0001) du saphir, un masque en matériau diélectrique doit être déposé (quelques centaines de nanomètres d'épaisseurs). Nous avons utilisé principalement du  $SiO_2$ , le  $SiN_x$  pouvant réagir en fonction de sa stœchiométrie avec  $H_3PO_4$  lors de la gravure chimique. Le motif du masque est ensuite réalisé par photolithographie UV selon les procédures standards.

En raison de la gravure anisotropique du saphir le motif doit être sous forme de bandes et orienté perpendiculairement à la projection de [0001] sur la surface (ce qui correspond à la direction  $[-1011]_{\text{saphir}}$  dans le cas du saphir plan-r) afin de révéler lors de la gravure des facettes  $(0001)_{\text{saphir}}$  bien définies et continues<sup>17</sup> (voir Figure III:4).



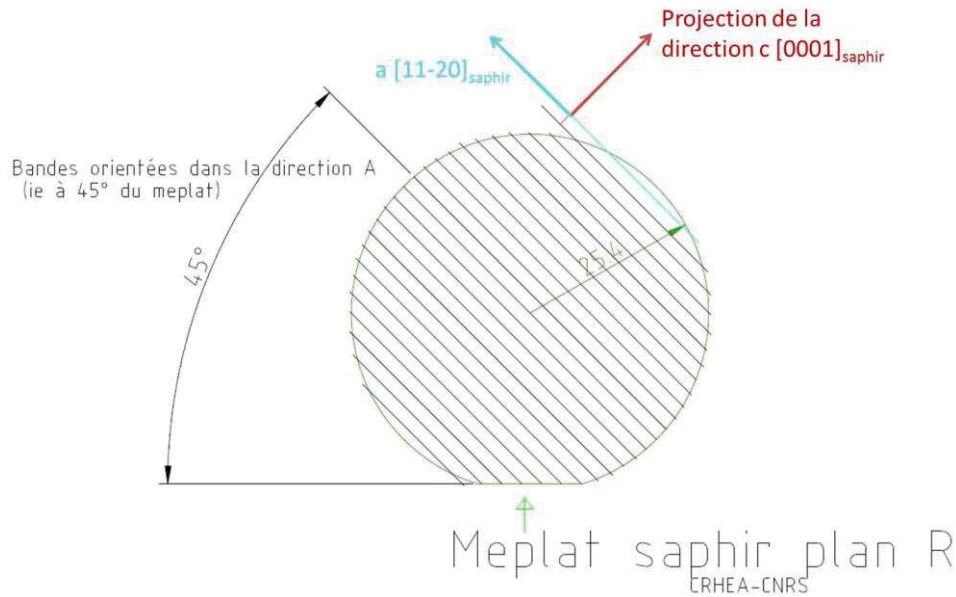


Figure III:4 : Représentation schématique de la lithographie pour la structuration d'un saphir plan-r de taille de diamètre 2 pouces.

### III.3.2.3. Gravure chimique par voie humide

Après lithographie du masque diélectrique, le substrat est gravé chimiquement. Si le motif photolithographié respecte la configuration décrite au paragraphe précédent nous voyons l'apparition d'une casquette de  $\text{SiO}_2$  au-dessus de la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$  (Figure III:5(b)).

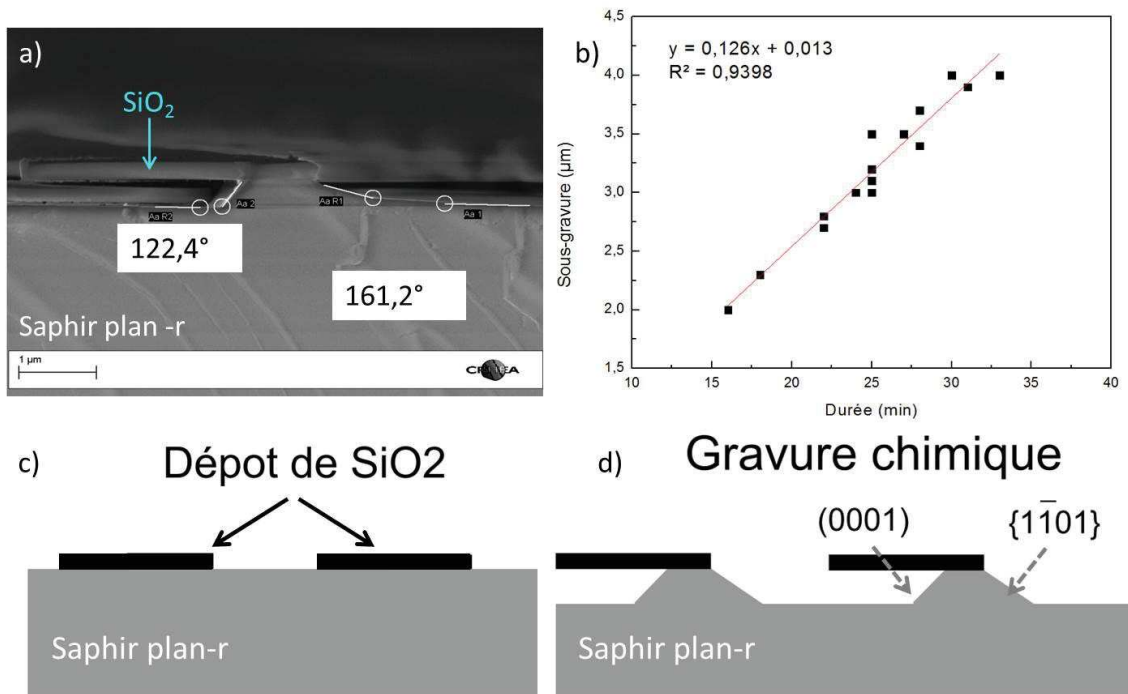


Figure III:5 : (a) Image SEM en section d'un substrat de saphir plan-r après gravure par voie humide. La sous-gravure du côté de la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$  provoque l'apparition d'une casquette de  $\text{SiO}_2$  surplombant cette dernière. (b) Sous-gravure latérale du saphir en fonction de la durée de gravure @ 270°C. (c) Représentation schématique du saphir lithographié (c) avant gravure, (d) après gravure.

En effet la vitesse de gravure verticale du saphir plan-r est faible devant la vitesse de gravure latérale de la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$ , par conséquent le masque en  $\text{SiO}_2$  est sous-gravé. A contrario la vitesse de gravure de la facette opposée  $\{10\bar{1}1\}_{\text{saphir}}$  est lente ce qui se traduit par l'absence de sous-gravure de ce côté du masque de  $\text{SiO}_2$ .

Les représentations schématisques du substrat de saphir avant et après la gravure humide sont visibles respectivement sur la Figure III:5(c) et la Figure III:5(d). La taille de la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$  révélée est de quelques centaines de nanomètres.

Il est important de noter que si la longueur de sous-gravure est supérieure à celle du masque de  $\text{SiO}_2$ , les facettes  $(0001)_{\text{saphir}}$  disparaissent.

À  $270^\circ\text{C}$ , sur l'intervalle de temps [15 min-35 min], la sous-gravure sous le masque évolue de manière quasi-linéaire avec la durée de gravure comme on peut le voir sur la Figure III:5(a). La vitesse de la sous-gravure est d'environ 126 nm/min. Cette vitesse est significativement réduite si le bain est légèrement contaminé par des impuretés, si la température est diminuée ou si le rapport volumétrique  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  est altéré.

#### III.3.2.4. Détachement mécanique du masque diélectrique

Ce type de structuration du saphir par voie humide a précédemment été réalisé par Chen et al.<sup>14</sup> ainsi que De Mierry et al.<sup>18</sup> cependant dans ces études le masque en  $\text{SiO}_2$  avait été enlevé par un traitement chimique à l'acide fluorhydrique (HF).

En effet si on laisse le masque tel quel, la casquette de  $\text{SiO}_2$  empêche le développement du cristal de GaN semi-polaire sur la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$  comme on peut le voir sur la Figure III:6(a). Dans ce cas, un cristal de GaN non-polaire se développe de manière préférentielle sur la facette opposée  $\{1\bar{1}0\}_{\text{saphir}}$  et sur le fond plat de la gravure qui a une orientation  $(1\bar{1}02)_{\text{saphir}}$ .

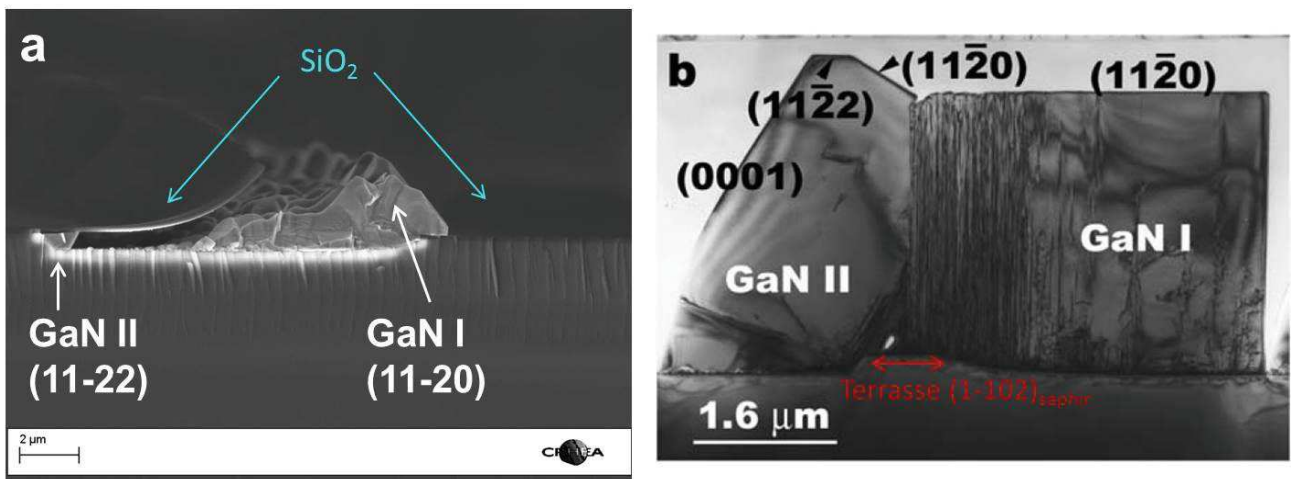
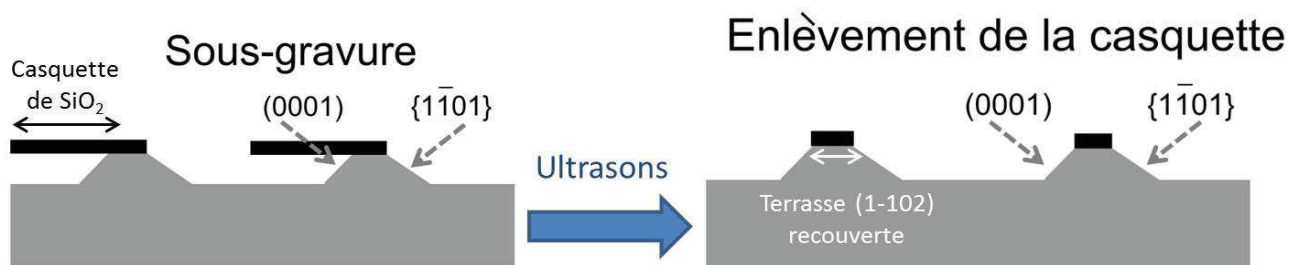


Figure III:6 : (a) Image SEM en section après nucléation du GaN sur un saphir structuré avec une casquette de  $\text{SiO}_2$ . (b) Image TEM en section nucléation du GaN sur un saphir structuré après enlèvement complet du masque<sup>14</sup>. GaN I est orienté  $(11\bar{2}0)$  et GaN II est orienté  $(11\bar{2}2)$ .

Cependant l'enlèvement du masque dans sa totalité peut conduire à de la croissance parasite de GaN non-polaire sur la terrasse  $(1-102)_{\text{saphir}}$  qui va entrer en compétition avec le GaN semi-polaire nucléé sur la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$  (Figure III:6(b))<sup>14</sup>.

Une solution pour éviter la croissance parasite consiste à sous-graver le plus possible le saphir en dessous du masque tout en gardant une facette  $(0001)_{\text{saphir}}$  bien définie puis à enlever le masque de manière à avoir une terrasse  $(1-102)_{\text{saphir}}$  d'une largeur inférieure à  $0.5 \mu\text{m}$ <sup>18, 19</sup>.

Cependant cela demande une grande précision dans la durée de sous-gravure et peut engendrer des problèmes de reproductibilité dans la préparation des saphirs structurés.



**Figure III:7 : Représentation schématique d'un substrat de saphir structuré avant et après passage aux ultrasons et nettoyage.**

Par conséquent nous avons développé une méthode alternative, schématisée sur la Figure III:7, qui nous permet à la fois de garder le masque au-dessus de la terrasse  $(1-102)_{\text{saphir}}$  et d'éliminer la casquette de  $\text{SiO}_2$  au-dessus de la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$ .

Pour cela le substrat est passé dans un bain aux ultrasons pendant 5 min environ puis rincé à l'eau. Les ultrasons entraînent par vibration un arrachement mécanique de la casquette au niveau du point de contact avec le saphir. Avec cette méthode le masque possède des flancs abrupts et ne recouvre plus la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$  comme on peut le voir sur la Figure III:8(a).

## III.4. Epitaxie sélective de GaN sur des facettes inclinées.

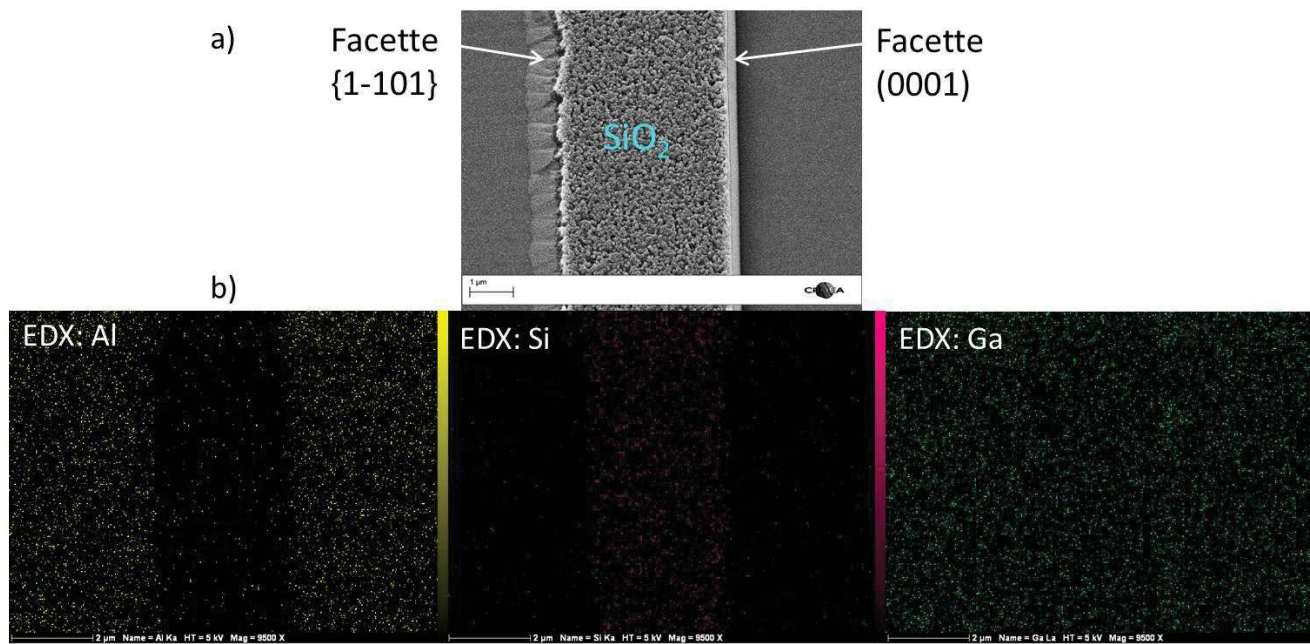
La nucléations sélective du GaN sur saphir a été effectuée dans un réacteur EPVOM. Le masque photolithographié présente une période de  $10 \mu\text{m}$  dont environ  $3 \mu\text{m}$  correspondent la terrasse recouverte de  $\text{SiO}_2$  (voir Figure III:7 et Figure III:8(a)).

### III.4.1. Mécanismes de la croissance sélective

#### III.4.1.1. Nucléation du GaN

La présence d'une facette de saphir  $(0001)$  permet de se ramener au cas de figure de la croissance de GaN plan-c sur saphir plan-c<sup>20, 21</sup> :

Après nitruration du substrat de saphir (exposition du substrat à un flux de  $\text{NH}_3$  à haute température), un traitement silane (exposition à un flux de  $\text{SiH}_4$ ) est appliqué, puis une couche tampon d'une vingtaine de nanomètres de GaN (LT-GaN) est déposée à basse température (environ  $580^\circ\text{C}$ ).



**Figure III:8 :** (a) Image SEM d'une période d'un saphir plan-r structuré après dépôt d'une nano-couche LT-GaN. (b) Analyse par EDX de la répartition des éléments chimiques : en jaune l'aluminium, en rose le silicium et en vert le gallium.

Si on étudie un échantillon juste après le dépôt de la nano-couche LT-GaN, l'analyse dispersive en énergie des rayons X (EDX) montre que la couche de GaN est répartie uniformément sur la surface (En vert sur la Figure III:8(b)). Pour comparaison les répartitions de l'aluminium, qui provient du saphir, et du silicium, qui est un constituant du masque, sont indiquées respectivement en jaune et en rose.

La température est ensuite augmentée sous atmosphère  $\text{NH}_3$  jusqu'à atteindre la température de croissance (environ  $1100^\circ\text{C}$ ). Cela entraîne un recuit de la couche tampon LT-GaN, qui sous l'effet de la température va subir une migration en phase solide à la surface du substrat structuré.

Lorsqu'on observe par SEM un échantillon après recuit, on remarque la présence d'une bande de cristaux de GaN au niveau de l'emplacement de la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$  (Figure III:9(a)).

La Figure III:9(b) montre clairement qu'un cristal GaN d'environ 140 nm d'épaisseur s'est formé sous l'effet de la montée en température après diffusion de matière. La nucléation de ce cristal s'est effectuée sur la totalité de la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$ .

On observe par ailleurs sur le fond de gravure  $(1-102)_{\text{saphir}}$  des nano-grains de GaN qui semblent présenter une mosaïcité importante (Figure III:9(c)). Ces grains ont une taille plus importante au niveau de la facette opposée  $\{1-101\}_{\text{saphir}}$ . Cependant leur taille est nettement inférieure au cristal qui s'est formé sur la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$ .

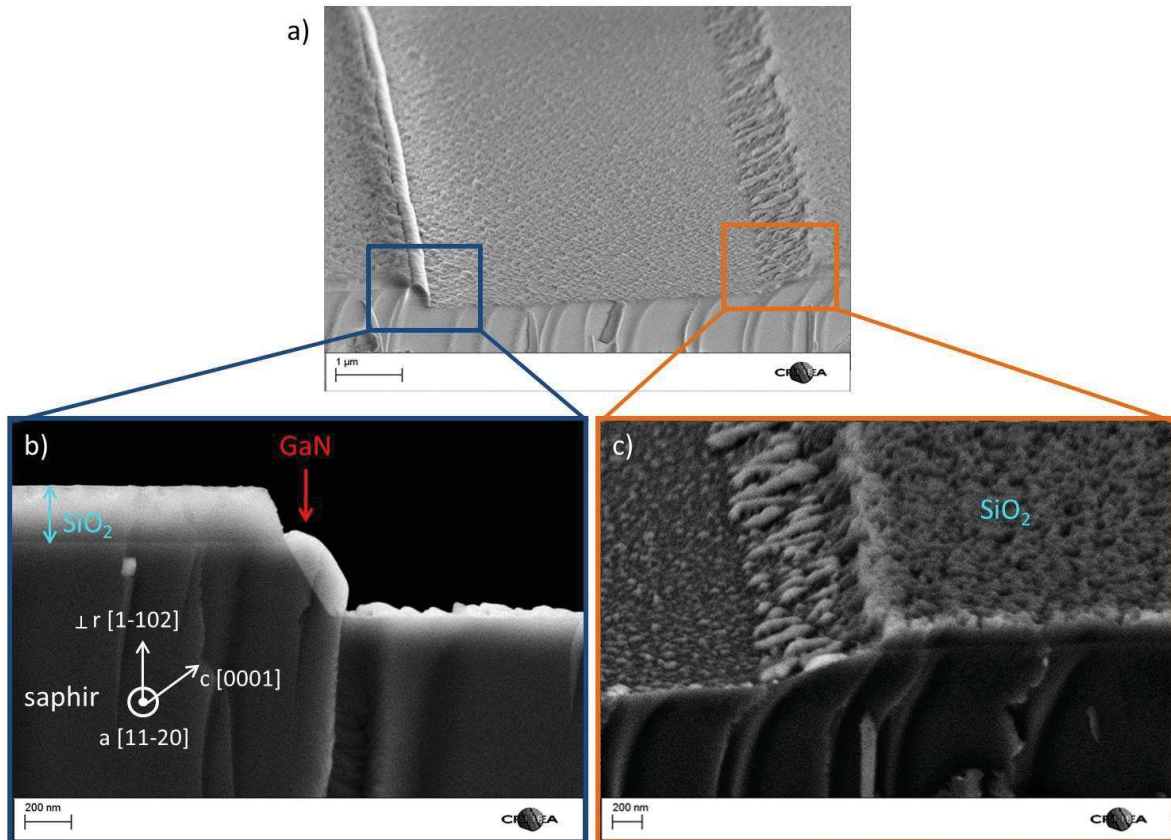


Figure III:9 : (a) Image SEM en perspective après recuit de la nano-couche LT-GaN jusqu'à 1100°C. (b) Image SEM en section au niveau de la facette c; les orientations cristallines du saphir structuré sont indiquées. (c) Image SEM en section au niveau de la facette {1-101} du saphir structuré.

Si on analyse par EDX un échantillon après recuit de la nano-couche LT-GaN (Figure III:10), on observe une forte diminution de la concentration des éléments chimiques gallium au niveau du masque de SiO<sub>2</sub>. Ainsi on peut supposer que la majorité du nano-film LT-GaN qui a été déposé sur le masque a diffusé vers les facettes du substrat structuré.

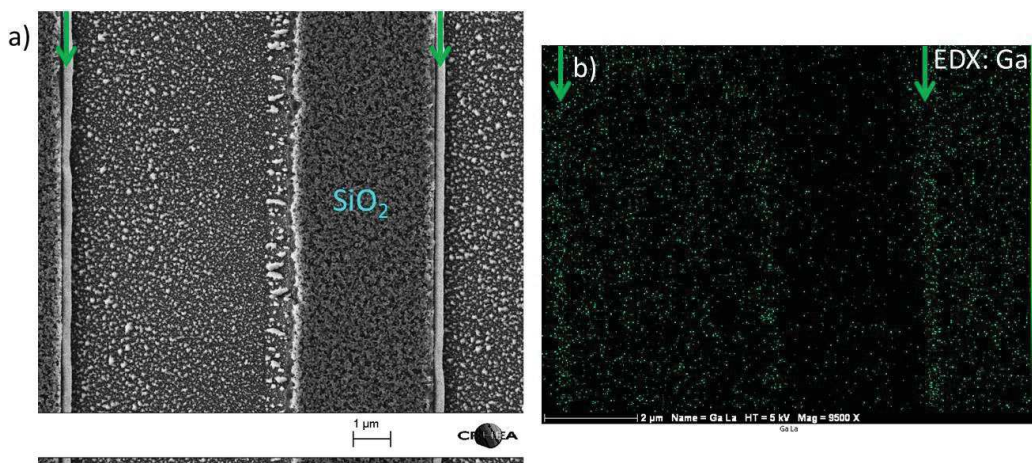


Figure III:10 : (a) Image SEM après recuit de la nano-couche LT-GaN (b) Analyse EDX d'une période du substrat structuré après recuit de la nano-couche LT-GaN. Les flèches vertes indiquent la position des bandes de GaN formées sur la facette c du saphir.

Une fois la température de croissance atteinte, du TMG est injecté dans le réacteur avec les conditions de croissances suivantes :  $T = 1100^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 800 \text{ mbar}$  et un ratio  $V/\text{III} = 3500$ . Si on arrête la croissance après 30 secondes, on observe que l'épitaxie s'est poursuivie préférentiellement à partir des premiers germes présent sur la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$  qui ont été initiés lors du recuit de la nano-couche LT-GaN (Figure III:11(a)).

Cette observation est confortée par l'analyse EDX sur la Figure III:11(b) qui montre que la densité d'élément chimique gallium est plus importante au niveau du cristal de GaN situé au sur la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$ . Il est notable qu'il n'y a pas de nucléation parasite sur le masque de  $\text{SiO}_2$  et que la concentration d'atomes de gallium a diminué sur ce dernier. Il semblerait que durant la phase de croissance à haute température il y ait un transport de masse du GaN présent sur le masque vers la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$ , accélérant de ce fait la vitesse de croissance du cristal. Par ailleurs, les grains de GaN qui recouvrent le fond de gravure et la facette opposée ne se développent pas de manière significative par rapport au cristal présent sur la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$ . Ce cristal de GaN suit la relations d'épitaxie  $[0001]_{\text{saphir}} // [0001]_{\text{GaN}}$ .

On peut donc affirmer qu'en utilisant les conditions de croissance standards du GaN polaire épitaxié sur saphir plan-c, nous avons réalisé la croissance sélective de GaN sur les facettes inclinées  $(0001)$  d'un substrat de saphir structuré.

Concernant la morphologie du cristal de GaN, il a une forme triangulaire en vue en section. On peut voir sur la Figure III:11(c) que la facette  $(0001)_{\text{GaN}}$  est pratiquement éteinte. Cependant on distingue clairement qu'elle est parallèle à la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$ . La facette horizontale supérieure du cristal ainsi que la facette inclinée forment toute deux les arrêtes d'un triangle isocèle avec un angle de  $58^{\circ}$  environ avec la facette c. Il s'agit donc bien l'orientation semi-polaire GaN (11-22).

Si on compare le cristal obtenu avec ceux visibles sur la Figure III:11(e), on s'aperçoit qu'on a réalisé sur la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$  la même morphologie de cristaux que ceux obtenus lors de la croissance du GaN polaire sur saphir plan-c mais de façon organisée, sélective et inclinée.

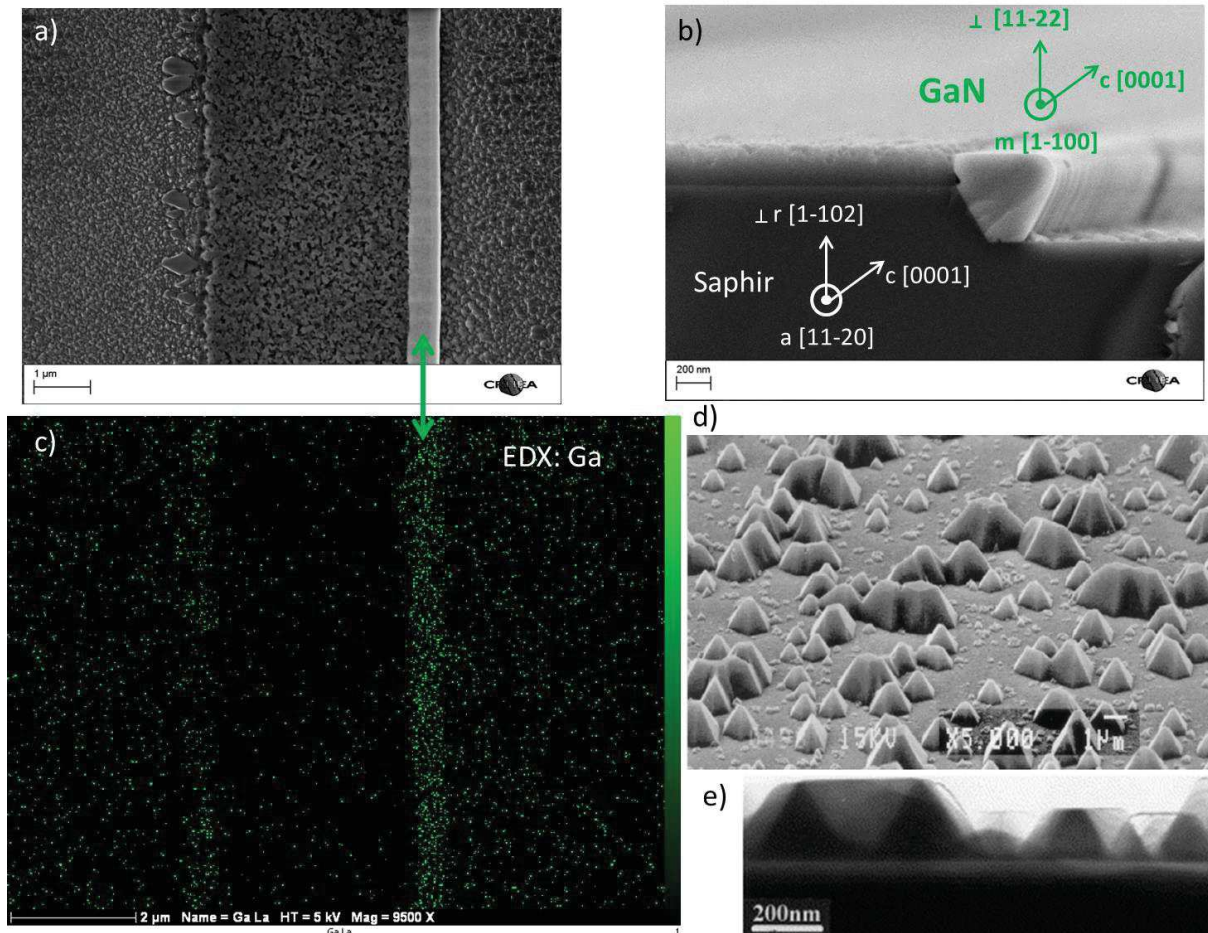


Figure III:11 : Images SEM après 30 secondes de croissance 1100°C. (a) Vue plane. (b) Vue en section. Les directions cristallines du saphir et du GaN sont indiquées respectivement en blanc et vert (c) Analyse EDX de la répartition des éléments chimiques gallium. La flèche verte signale la correspondance entre (a) et (c). (d) Image SEM issue de la référence <sup>22</sup> illustrant les premiers stades de croissance de GaN (0001) après traitement silane sur GaN (0001). (e) Image TEM issue de la référence <sup>20</sup> illustrant les premiers stades de croissance de GaN (0001) après traitement silane sur saphir (0001).

Cependant dans le cas de la croissance du GaN polaire sur une surface plane, les îlots de GaN ont une distribution aléatoire sur la surface et possèdent des facettes latérales  $\{10-11\}$ . Lorsqu'on réalise la croissance sélective sur un substrat structuré la géométrie du cristal est contrainte par la géométrie du substrat. Le cristal forme une bande, et non plus un îlot, le paramètre de liberté dans la direction  $[1-100]_{\text{GaN}}$  est supprimé. Cela contribue à changer l'énergie de surface du cristal et à favoriser la stabilité des facettes  $\{11-22\}$ .

#### III.4.1.2. Evolution du cristal de GaN après nucléation

Quand on poursuit la croissance dans les mêmes conditions, (à savoir une température de 1100°C, une pression de 800 mbar et un ratio V/III de 3500) on observe un changement dans la morphologie du cristal. L'évolution de la forme du cristal au cours du temps est visible sur la Figure III:12.

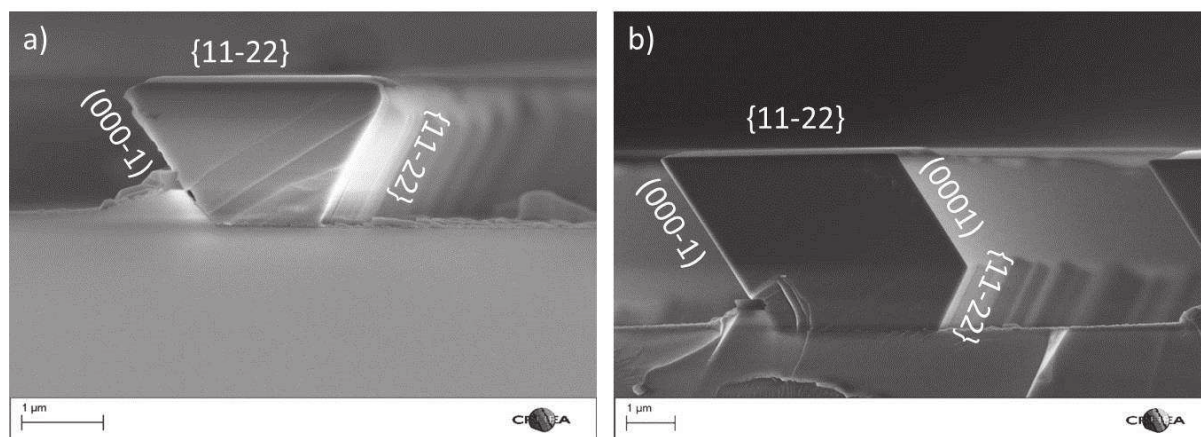


Figure III:12 : Images SEM en section de la nucléation sélective cristal de GaN sur une facette de saphir (0001) à 1100°C. (a) Après 10 min de croissance. (b) Après 40 min de croissance.<sup>23</sup>

Quel que soit la durée de croissance, le cristal de GaN présente une facette supérieure horizontale  $\{11-22\}_{\text{GaN}}$ . Après 10 min de croissance (Figure III:12(a)), la silhouette de la vue en section est trapézoïdale avec une facette (0001)<sub>GaN</sub> pratiquement éteinte. Après 40 min de croissance sans changer de conditions (Figure III:12(b)), la section du cristal a changé de forme. Elle a maintenant la forme d'un parallélogramme et présente une large facette (0001)<sub>GaN</sub>.

La vitesse de croissance du plan (0001)<sub>GaN</sub> qui était très rapide durant les premières minutes de croissance a diminué progressivement. Cela peut s'expliquer par le fait qu'au début de la croissance la surface de nucléation est faible devant l'apport de matière. Lorsque la surface du cristal augmente sous un flux de TMG constant la vitesse de croissance diminue. La forme du cristal se rapproche alors de celle obtenue lorsque la cinétique de croissance est constante dans la gamme de conditions de croissance utilisées. (Voir le diagramme de Wulff cinétique sur la figure 5(i) de la référence<sup>24</sup>).

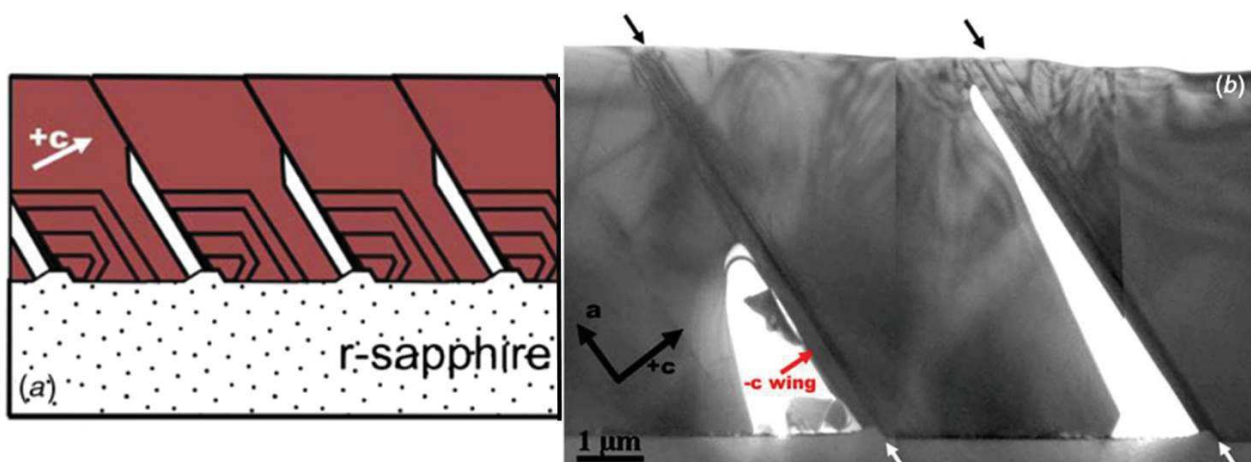


Figure III:13 : (a) Représentation schématique de l'évolution du cristal de GaN dans les conditions : P = 1 bar; T = 1100°C ; V/III = 2600. (b) Image TEM en cross section (axe de zone [1-100]).<sup>19</sup>

On peut supposer que si on reste dans les mêmes conditions de croissance, la morphologie du cristal n'évoluera plus. En effet la Figure III:13 confirme que si on poursuit l'épitaxie pendant plusieurs



heures dans des conditions proches ( $P = 1$  bar;  $T = 1100^{\circ}\text{C}$ ;  $V/\text{III} = 2600$ ) de nos conditions de croissance<sup>18</sup>, les cristaux de GaN se développent de manière à former des parallépipèdes quasi-parallèles entre eux<sup>19</sup>.

Maintenant si on change les conditions de croissance durant la phase d'épitaxie à haute température, la morphologie du cristal évolue différemment.

La Figure III:14 montre les différences dans l'évolution des cristaux de GaN en fonction des paramètres de pressions et de ratio  $V/\text{III}$  appliqués.

Pour un ratio  $V/\text{III}$  et une pression de 500 mbar (Figure III:14(b)) on voit que les vitesses de croissance des plans  $(0001)_{\text{GaN}}$  et  $(11-20)_{\text{GaN}}$  sont plus rapides que la vitesse de croissance du plan  $(11-22)_{\text{GaN}}$ . Cela se traduit par une large facette supérieure semi-polaire et l'extinction des facettes  $(0001)_{\text{GaN}}$  et  $(11-22)_{\text{GaN}}$  menant à un profil en section trapézoïdal.

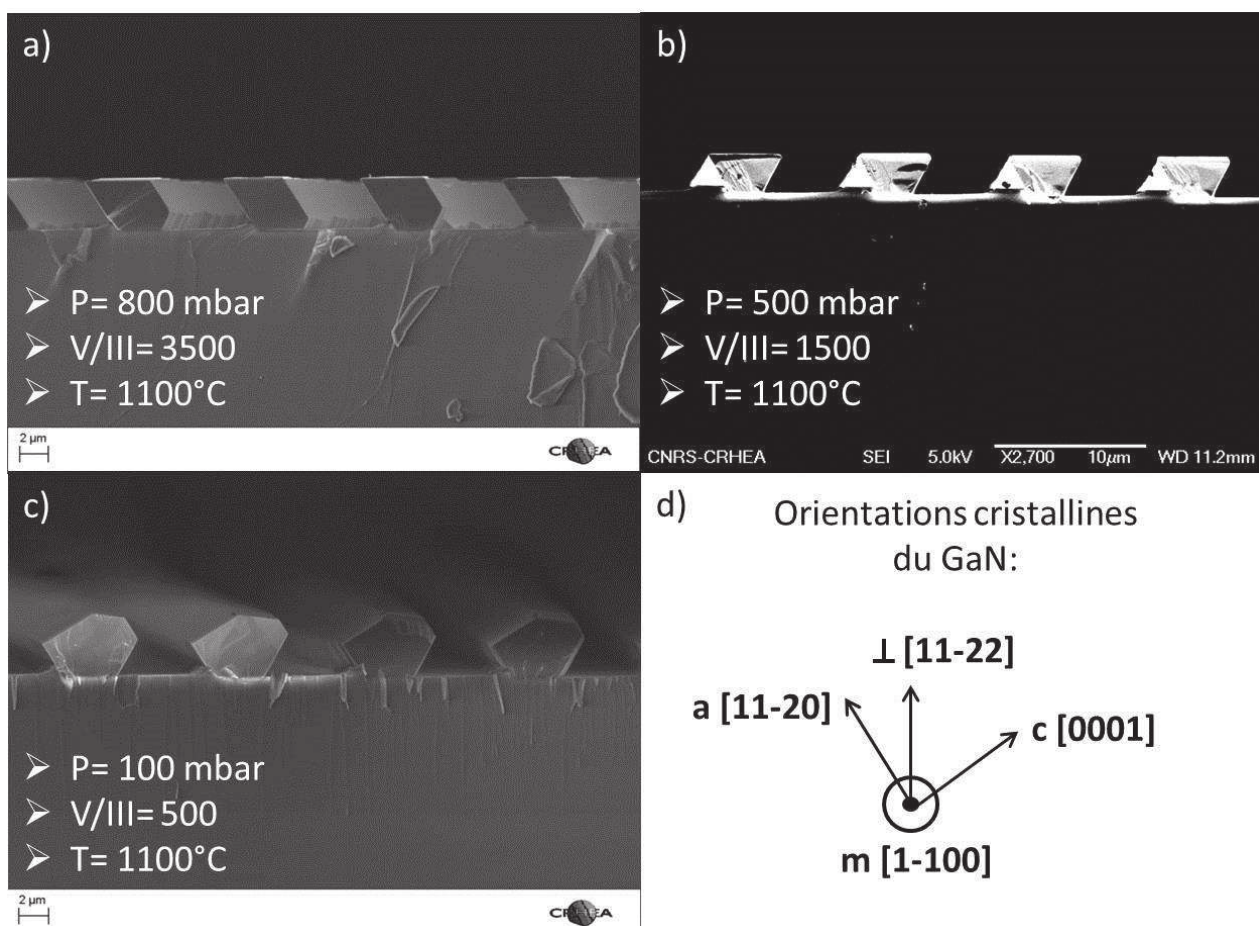


Figure III:14 : Images SEM en section après 40 min de croissance à  $1100^{\circ}\text{C}$ . (a)  $P = 800$  mbar ;  $V/\text{III} = 3500$ . (b)  $P = 500$  mbar;  $V/\text{III} = 1500$ . (c)  $P = 100$  mbar;  $V/\text{III} = 500$ . (d) Orientations cristallines du GaN.

Lorsqu'on applique une pression et un ratio  $V/\text{III}$  plus faibles (Figure III:14(c)), la vitesse du plan  $(11-20)_{\text{GaN}}$  est nettement moins élevée par rapport à celles des plans  $(11-22)_{\text{GaN}}$  et  $(0001)_{\text{GaN}}$ . Il en

résulte une large facette  $(11-20)_{\text{GaN}}$ , une diminution de la taille de la facette  $(11-22)_{\text{GaN}}$  et l'apparition d'une petite facette  $(0001)_{\text{GaN}}$ .

Ainsi en variant les conditions de croissance il est possible de jouer sur l'énergie de surface des cristaux de GaN ce qui permet de changer leurs morphologies en favorisant la vitesse de croissance d'un plan cristallin par rapport à un autre.

### III.4.1.3. Vérification des relations d'épitaxies par TEM

La Figure III:15(a) montre un cliché TEM de l'interface entre le saphir et le GaN après la nucléation sélective d'un cristal de GaN sur la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$ .

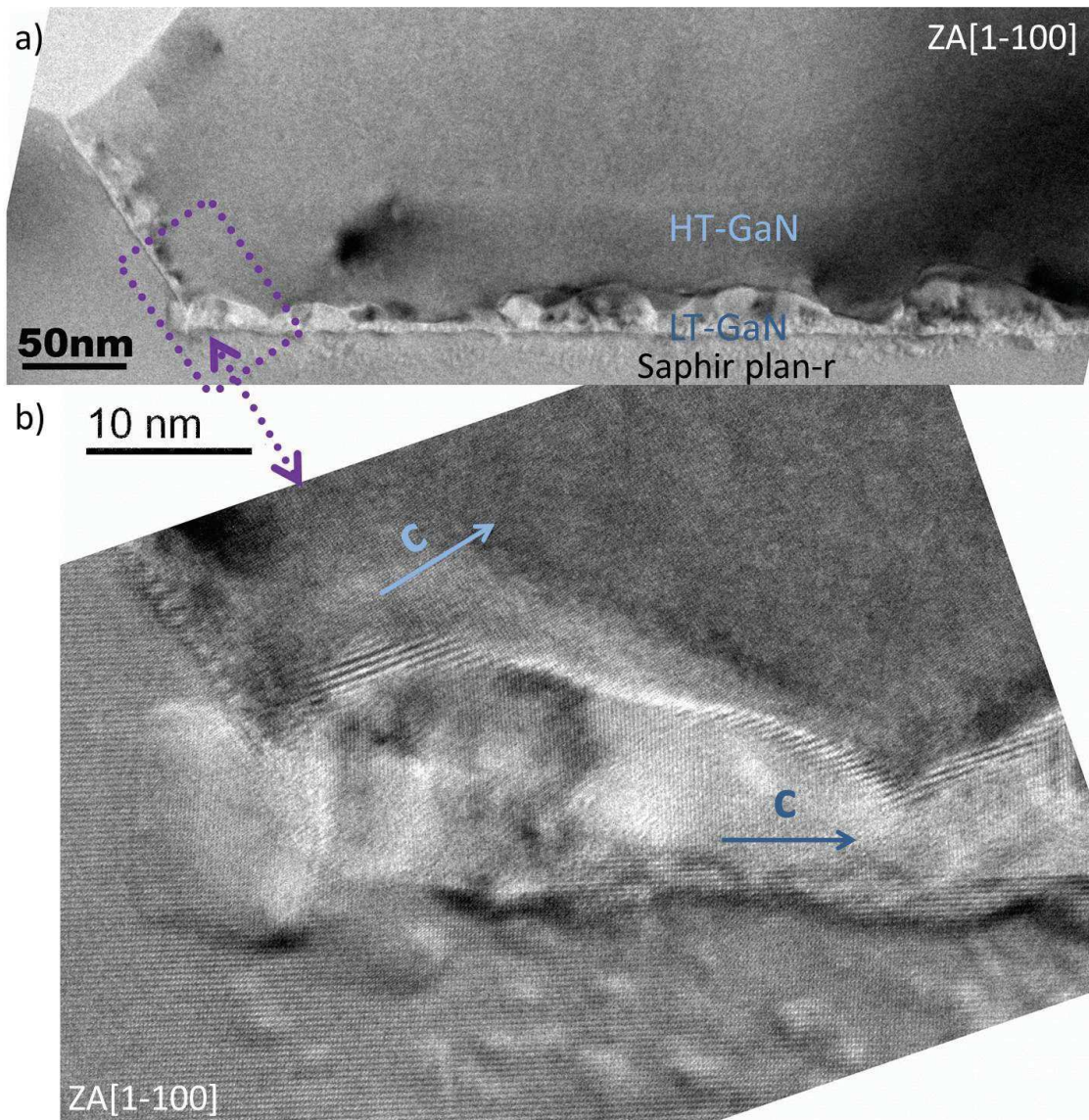


Figure III:15 :(a) Image TEM de la zone de nucléation (axe de zone  $[1-100]$ ) du GaN sur un saphir plan-r structuré. La zone encadrée en pointillés violets indique la correspondance entre les images (a) et (b). (b) Image HR-TEM prise au niveau de la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$ . Les orientations de l'axe c-GaN aux interfaces sont représentées.

Quand on observe l'interface entre le GaN et les facettes  $(0001)_{\text{saphir}}$  et  $(1-102)_{\text{saphir}}$ , on remarque deux orientations pour le GaN. D'une part le GaN à l'interface avec la facette c du saphir respecte bien la relation d'épitaxie  $[0001]_{\text{saphir}} // [0001]_{\text{GaN}}$ . D'autre part le GaN à l'interface avec la facette r du saphir suit la relation d'épitaxie bien connue  $[1-102]_{\text{saphir}} // [11-20]_{\text{GaN}}$ <sup>25</sup>. Cependant comme on l'a vu précédemment, l'étape de recuit et la croissance à haute température conduisent à la croissance préférentielle de GaN à partir de la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$ . Ce cristal vient par la suite recouvrir la couche de GaN non-polaire déposée sur le fond de gravure  $(1-102)_{\text{saphir}}$ . Par conséquent après la croissance de quelques centaines de nanomètres de GaN, la surface horizontale du cristal est formée par un plan cristallin unique d'orientation semi-polaire  $(11-22)_{\text{GaN}}$ .

### III.4.2. Comportement des défauts structuraux

La nucléation du cristal GaN s'effectue uniquement sur la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$  (voir Figure III:11(b)) par conséquent le comportement des défauts structuraux est similaire à celui observé lors de la croissance de GaN  $(0001)$  sur saphir  $(0001)$ .

#### III.4.2.1. Défauts observés durant la nucléation du GaN $(0001)$ sur saphir plan c.

##### III.4.2.1.1 Fautes d'empilements du plan basal (BSFs)

Quand on étudie les premiers stades de nucléation, on observe que la couche de GaN polaire contient de nombreuses fautes d'empilements situées au niveau de l'interface avec le substrat de saphir plan-c (Figure III:16(a)). Elles sont formées lors du dépôt de GaN à basse température<sup>20</sup>.

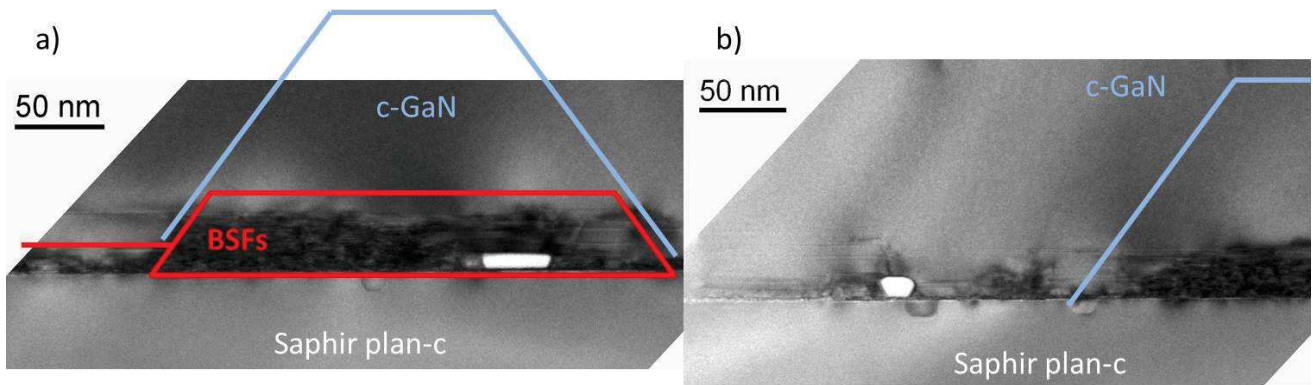


Figure III:16 : Images HR-TEM multi faisceaux selon l'axe de zone  $[11-20]$ . (a) Image à l'emplacement supposé d'un îlot de nucléation après recuit de la nano-couche tampon LT-GaN. (b) Image à côté de l'emplacement supposé de l'îlot. L'îlot de GaN obtenu après recuit de la couche tampon est représenté en bleu. L'emplacement des fautes d'empilements du plan basal (BSFs) est encadré en rouge. (P. Vennégues, communication privée).

Lors du recuit de la couche tampon, des îlots sont formés (leur silhouette est en bleu sur la Figure III:16). Là où le LT-GaN a migré vers un îlot durant le recuit on n'observe peu ou pas de BSFs (Figure

III:16(b)). La majorité des BSFs est située au niveau de la base des îlots représentés en rouge. Cette zone est constituée par du LT-GaN qui n'a pas été recristallisé durant le recuit. La couche supérieure de GaN qui est formée au-dessus de ces zones fautées pendant le recuit ainsi que pendant le dépôt de GaN à haute température ne présente quant à elle aucune BSFs.

En résumé, les BSFs sont confinées dans une fine couche horizontale située dans les 50 premiers nanomètres de GaN au-dessus du saphir.

#### III.4.2.1.2 Dislocations

L'observation par TEM des premières centaines de nanomètres d'une couche de GaN (0001) coalescée montre qu'une importante partie des dislocations sont courbées dès le début de la croissance hétéroépitaxiale (Figure III:17). On a vu qu'après recuit à haute température de la nano-couche LT-GaN des pyramides de GaN se forment (Figure III:11(e)) à la surface du saphir (0001).

Les dislocations ont donc le même comportement que durant la croissance 2S-ELO (paragraphe II.4.2.1) : elles se courbent lorsqu'elles rencontrent la surface libre d'une facette inclinée de GaN puis se propagent horizontalement lors de la croissance latérale des îlots. Les dislocations qui ne rencontrent pas de facettes inclinées traversent verticalement le film de GaN coalescé jusqu'à la surface. Par ailleurs des dislocations traversantes additionnelles peuvent se former aux joints de coalescence entre les îlots de nucléation.

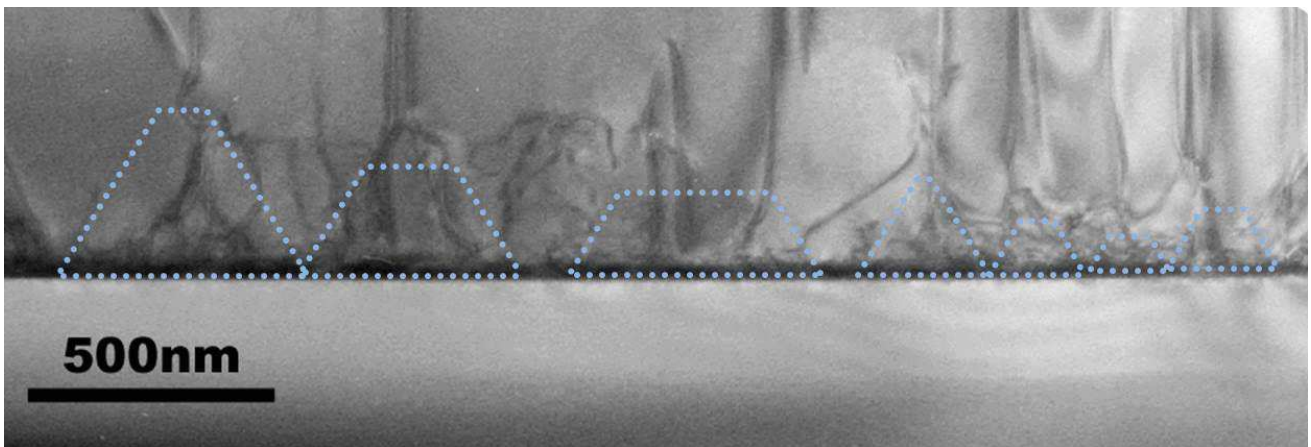


Figure III:17 : Image TEM d'une couche de GaN (0001) sur saphir plan-c. les îlots de nucléations sont indiqués en pointillés bleus. (P. Vennégues, communication privée).

Sur la Figure III:17, les îlots pyramidaux de nucléations qui sont à l'origine de la courbure des dislocations sont représentés par des pointillés bleus. Ce phénomène de nucléation 3D permet d'améliorer considérablement la qualité des films de GaN sur saphir (0001) et permet de passer d'une densité de dislocation d'environ  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  à  $7 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ <sup>21</sup>. La réalisation de films de GaN de cette qualité a fortement contribué au développement industriel de la filière des DELs en matériaux nitrures.

### III.4.2.2. Transposition au cas de la nucléation sélective de GaN sur des facettes inclinées

Dans le cas de la nucléation sélective de GaN sur des facettes inclinées  $(0001)_{\text{saphir}}$ , la microstructure du matériau est identique. Cependant cette dernière est inclinée en fonction de l'angle entre la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$  et l'orientation nominale du substrat de saphir.

Ainsi dans les couches issues de ce procédé de croissance, on peut supposer que l'on va retrouver de la même manière que lors de la croissance de GaN polaire (Figure III:18(a)) :

- Des BSFs situées à l'interface de nucléation substrat/GaN (en violet)
- Des dislocations qui sont en partie courbées par la formation d'une pyramide. (ligne noires)

De plus on peut s'attendre à retrouver des défauts supplémentaires décrits au chapitre II tels que des BSFs générées lors de la croissance latérale selon la direction  $[000-1]_{\text{GaN}}$  (représentés par des lignes vertes sur la Figure III:18(b)).

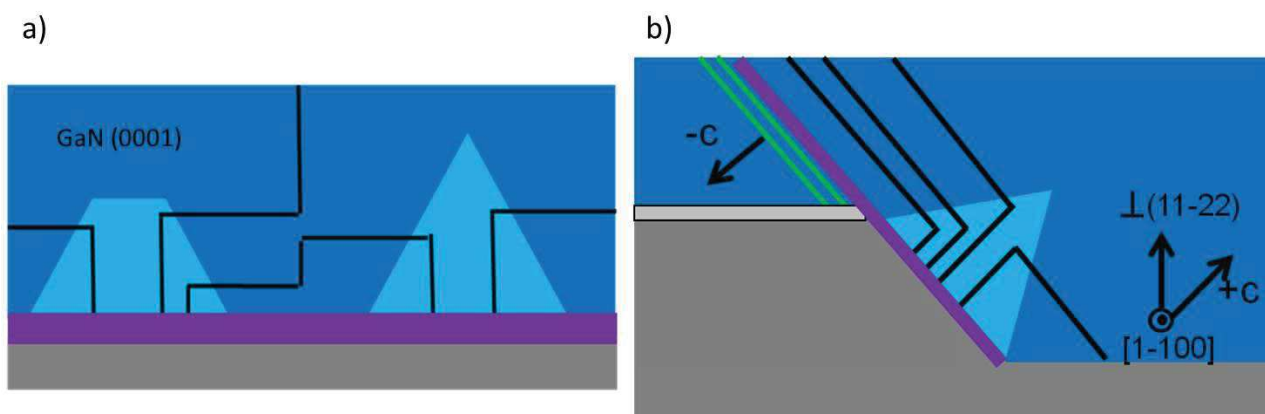


Figure III:18 : Représentation schématique du comportement des défauts structuraux lors de la nucléation. (a) Croissance de GaN (0001) sur saphir plan-c. (b) Croissance de GaN semi-polaire à partir de facettes inclinées. Les dislocations sont indiquées en noir, les BSFs de la zone de nucléation en violet et les BSFs de la zone de croissance  $[000-1]$  en vert. (J. Zúñiga-Pérez communication privée)

Cependant l'ensemble de ces défauts seront traversants dans le cas du GaN non/semi-polaire.

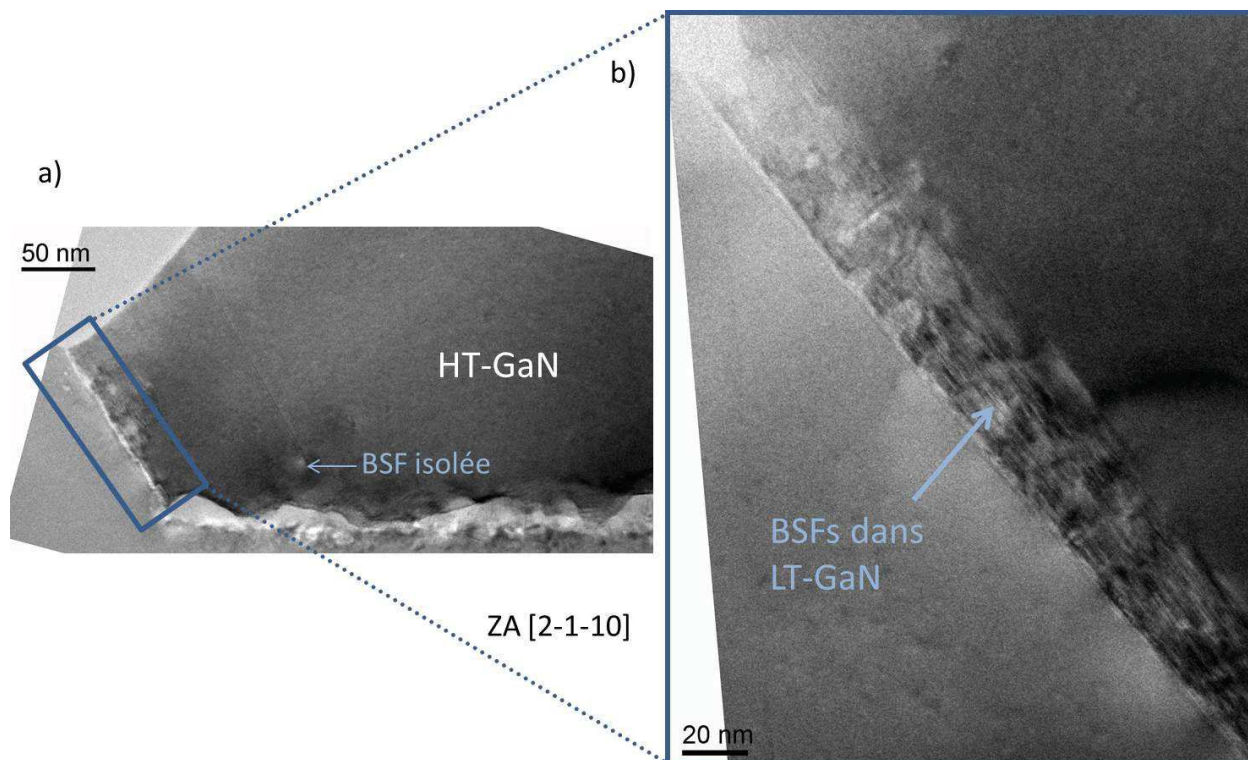
De plus, en raison de la réduction de l'interface de nucléation la plupart de ces défauts seront contenus dans une bande d'une largeur qui dépendra de la taille de la facette latérale de l'îlot pyramidal.

### III.4.2.3. Observation des défauts structuraux à l'interface de nucléation par TEM

Afin de vérifier ces suppositions, des images TEM de la zone de nucléation ont été prises, elles permettent d'observer les défauts présents.

#### III.4.2.3.1 Fautes d'empilements du plan basal

La Figure III:19(a) montre qu'il n'y a pratiquement aucun défaut de type BSF dans la couche de GaN déposée à haute température. On aperçoit sur cette image une BSF unique qui semble provenir de la couche LT-GaN non-polaire, mais il s'agit d'un phénomène isolé. La couche de GaN semi-polaire qui a recouvert les germes non-polaire ne présente pas d'autres traces de BSFs qui auraient traversé le cristal non-polaire vers le cristal semi-polaire.



**Figure III:19 : Images TEM multi-faisceaux en section de la zone de nucléation selon l'axe de zone [2-1-10]. Les BSFs sont en contrastes. (a) Image de l'interface saphir/GaN située au niveau de la facette (0001)<sub>saphir</sub>. (b) Image à plus fort grossissement.** <sup>26</sup>

Si on se concentre maintenant sur l'observation de l'interface saphir/GaN au niveau de la facette c du saphir. On remarque que la plupart des BSFs sont présentes dans la couche tampon LT-GaN et se propagent à travers le cristal de GaN dans les plans basaux. Cette couche qui contient un grand nombre de défauts a une épaisseur d'environ 30 nm.

#### III.4.2.3.2 Dislocations

Les dislocations présentes sont uniquement issues de la zone de nucléation située sur la facette (0001)<sub>saphir</sub>, aucune dislocation provenant de la couche tampon non-polaire LT-GaN n'a été observée. Sur la Figure III:20(a) les dislocations traversantes (TDs) qui émergent de la zone de nucléation sont en contraste. La largeur de cette zone est limitée par la taille de la facette (0001)<sub>saphir</sub>. Plus la taille de la facette est petite plus le nombre de TDs générées est réduit <sup>27</sup>. Cela nous permet de tirer avantage de la gravure du saphir par voie humide qui révèle naturellement des facettes c bien orientées et de petites tailles (quelques centaines de nanomètres).

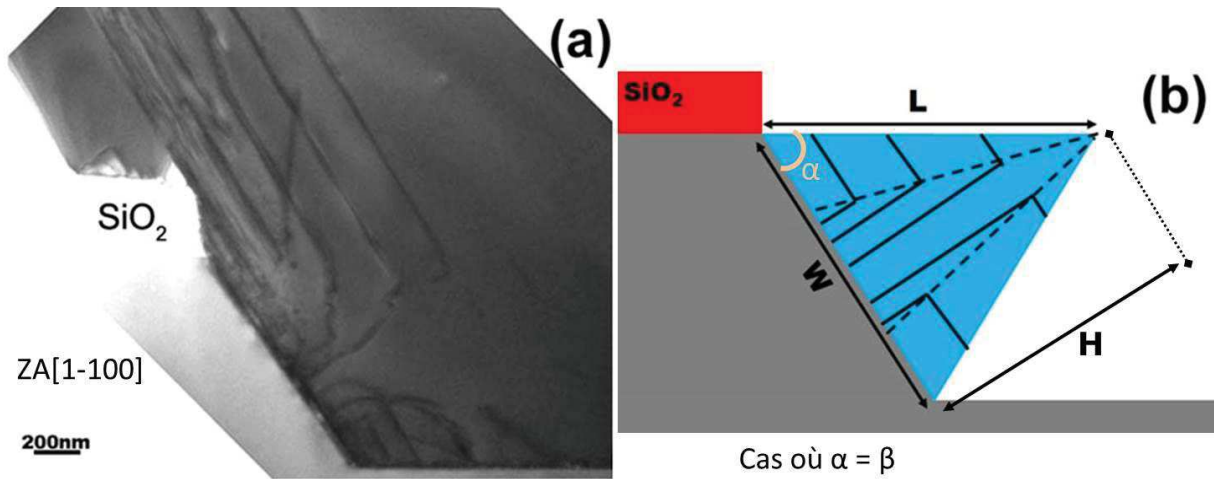


Figure III:20 : (a) Image TEM multi-faisceaux (axe de zone [1-100]). Les dislocations sont en contraste. (b) Représentation schématique du mécanisme de courbure des dislocations. Les lignes pointillées représentent l'intersection entre la facette (0001)<sub>GaN</sub> et les facettes latérales (11-22). Cas où  $\alpha = \beta$ .<sup>26</sup>

A leur génération les TDs se propagent dans la direction  $[0001]_{\text{GaN}}$ , puis lorsqu'elles rencontrent l'intersection entre la facette (0001)<sub>GaN</sub> et une facette latérale (11-22)<sub>GaN</sub> elles se courbent dans les plans basaux comme attendu.

Une représentation schématique de ce mécanisme est visible sur la Figure III:20(b). Si une pyramide parfaite est formée, toutes les TDs doivent être courbées dans les plan (0001)<sub>GaN</sub>. Les dislocations qui se courbent vers le bas se terminent quand elles rencontrent la couche tampon LT-GaN non-polaire.

Inversement, les dislocations qui se courbent vers le haut vont former une bande de défauts (voir Figure III:18(b)) qui va pouvoir se propager jusqu'à la surface du cristal.

#### III.4.2.3.3 Détermination de la largeur de la bande de défauts

Il est possible par de simples considérations géométriques d'exprimer la largeur de la zone de défauts traversants qui sont présent après la courbure des dislocations en fonction de la largeur de la facette de nucléation (0001)<sub>saphir</sub>.

On relie la largeur de la facette (0001)<sub>saphir</sub> ( $W$ ) à la largeur des facettes latérales ( $L$ ) de l'îlot de GaN par les relations :

$$(1) : \text{Si } \alpha < \beta : L = \frac{W \cdot \sin(\beta)}{\sin(\beta + \alpha) + \sin(\beta - \alpha)} ; \text{ Si } \alpha > \beta : L = \frac{W \cdot \sin(\beta)}{\sin(\beta + \alpha) - \sin(\alpha - \beta)}$$

Où  $\alpha$  est l'angle entre le plan (0001)<sub>GaN</sub> et les facettes latérales de la pyramide ;  $\beta$  l'angle entre la facette (0001)<sub>saphir</sub> et le plan nominal du substrat de saphir ;  $L$  est la longueur du côté de la pyramide ;  $W$  est la largeur de la facette (0001)<sub>saphir</sub> à la base de la pyramide de GaN.

Pour définir ces relations on a posé les trois hypothèses suivantes : la section de l'îlot est un triangle isocèle comportant deux facettes latérales de la même famille de plans, la base de l'îlot correspond à la largeur totale de la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$  et la désorientation est négligeable entre les plans  $(0001)_{\text{saphir}}$  et  $(0001)_{\text{GaN}}$ . (Voir Figure III:20(b), cas où  $\alpha = \beta$ )

A partir de la relation (1) on peut exprimer la largeur de la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$  ( $W$ ) où a lieu la nucléation de l'îlot en fonction la largeur de la bande de défauts après leur courbure ( $H$ ) :

$$(2) : \quad \text{Si } \alpha < \beta : H = \frac{W \cdot \sin(\beta) \cdot \sin(\alpha)}{\sin(\beta + \alpha) + \sin(\beta - \alpha)} \quad ; \quad \text{Si } \alpha > \beta : H = \frac{W \cdot \sin(\beta) \cdot \sin(\alpha)}{\sin(\beta + \alpha) - \sin(\alpha - \beta)}$$

Enfin si  $\alpha = \beta$  comme sur le schéma simplifié de la Figure III:20(b), la relation (2) devient :

$$(3) : \quad H = \frac{W \cdot \tan(\alpha)}{2}$$

Ainsi si en diminuant la taille de la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$ , la largeur de la zone de défauts traversants diminue.

#### III.4.2.4. Importance du masquage des terrasses $(1-102)_{\text{saphir}}$

Nous avons vu au paragraphe III.3.2.4 qu'il était possible de masquer efficacement les terrasses  $(1-102)_{\text{saphir}}$ . Outre le fait de faciliter la croissance sélective sur les facettes  $(0001)_{\text{saphir}}$ , la présence d'un masque permet aussi de contribuer à limiter le nombre de défauts.

Sur la Figure III:21(a) les BSFs sont contrastés. On observe que les BSFs contenues dans la couche de nucléation se terminent lorsqu'elles rencontrent le masque de  $\text{SiO}_2$ . Par voie de conséquence si l'épaisseur du masque est grande devant l'épaisseur de la nano-couche de LT-GaN, les BSFs originaire de cette zone ne peuvent plus se propager jusqu'à la surface du cristal de GaN. Un masque ayant une épaisseur supérieure à environ 100 nm est généralement suffisant dans les conditions de croissances classiques pour bloquer les BSFs.

Le masque peut aussi servir à bloquer une partie des dislocations qui ont été courbées dans les plans  $(0001)_{\text{GaN}}$  comme on peut le voir sur la Figure III:21(b).

Si le masque est suffisamment épais il est même possible de théoriquement bloquer toutes les dislocations issues de la zone de nucléation.



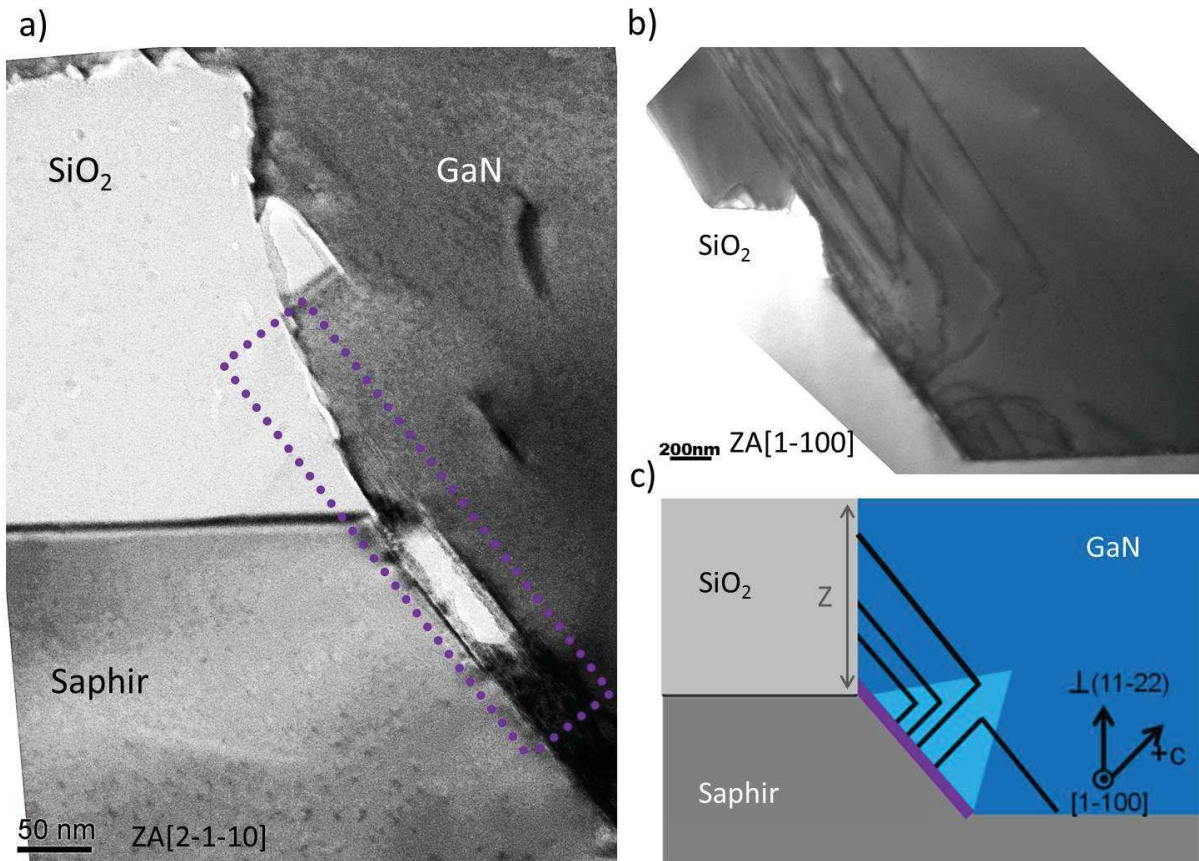


Figure III:21 : (a) Image TEM en section au niveau de la zone de nucléation selon l'axe de zone [2-1-10] (Les BSFs sont en contraste) <sup>26</sup>. La zone de nucléation contenant les BSFs est encadrée en pointillés violet. (b) Image TEM en section au niveau de la zone de nucléation selon l'axe de zone [1-100] (Les dislocations sont en contraste) <sup>26</sup>. (c) Représentation schématique du filtrage des défauts issus de la zone de nucléation par le masque.

#### III.4.2.4.1 Détermination de l'épaisseur optimale du masque

On garde les mêmes hypothèses qu'au paragraphe III.4.2.3.3. On peut alors exprimer maintenant l'épaisseur du masque ( $Z$ ) en fonction de la taille de la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$  ( $W$ ) afin d'obtenir un blocage complet de toutes les dislocations courbées (Figure III:21(c)).

On trouve les relations suivantes :

(4) :

$$\text{Si } \alpha < \beta: Z = \frac{1}{2} \cdot \frac{W \cdot \cos(\beta - \alpha) \cdot \tan(\beta)}{2 \cdot \cos(\alpha)} + \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\left( \frac{W \cdot \cos(\beta - \alpha) \cdot \tan(\beta)}{2 \cdot \cos(\alpha)} \right)^2 - \frac{W^2 \cdot \sin(\beta - \alpha) \cdot \cos(\beta - \alpha) \cdot \tan(\beta)}{\cos(\alpha)}}$$

$$\text{Si } \alpha > \beta: Z = \frac{W \cdot (\tan(\beta) \cdot \cos(\alpha - \beta) + \sin(\alpha - \beta))}{2 \cdot \cos(\alpha)}$$

Où  $\alpha$  est l'angle entre le plan  $(0001)_{\text{GaN}}$  et les facettes latérales de la pyramide GaN;  $\beta$  l'angle entre la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$  et le plan nominal du substrat de saphir ;  $W$  la largeur de la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$ .

Dans le cas où  $\alpha = \beta$ , la relation (4) se simplifie et on obtient :

$$(5) : \quad Z = \frac{W \cdot \tan(\alpha)}{2 \cdot \cos(\alpha)}$$

Les équations (4) et (5) vont nous permettre de pouvoir calculer l'épaisseur optimale du masque dans les cas particuliers de différentes orientations semi-polaires.

Les différentes orientations qu'il est possible d'obtenir par la méthode de croissance sélective sur substrat structurés sont données dans le Tableau III-1.

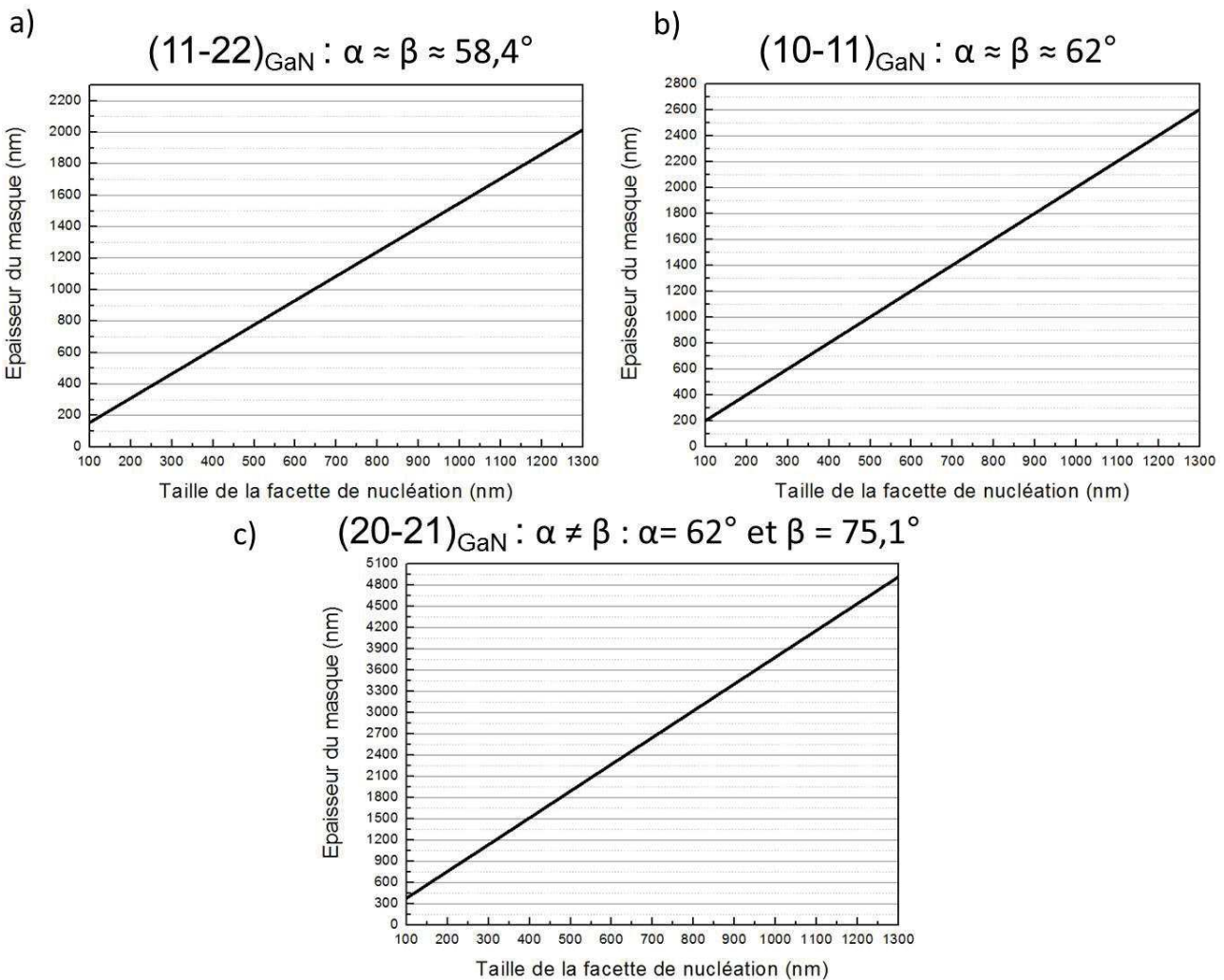


Figure III:22 : Calcul de l'épaisseur de masque qui est nécessaire pour bloquer en totalité les dislocations courbées. (a) Cas du GaN (11-22) sur saphir (10-12). (b) Cas du GaN (10-11) sur saphir (11-23). (c) Cas du GaN (20-21) sur saphir (22-43) +  $0,5^\circ$  off. (Le calcul si on utilise un substrat de silicium structuré donne des résultats identiques).

Dans le cas du GaN (11-22) et (10-11), il s'agit de facettes stables qui se forment naturellement lors de croissance 3D du GaN<sup>28</sup>. Les croissances sur les saphirs structurés (1-102) et (11-23) vont donc avoir

tendance à donner une pyramide de nucléation qui présente une facette latérale de GaN plate et pratiquement parallèle à l'orientation nominale du substrat associé (voir Figure III:11(b) pour (11-22)<sub>GaN</sub> et la référence <sup>7</sup> pour (10-11)<sub>GaN</sub>). On est donc dans le cas où :  $\alpha \approx \beta$

On peut donc utiliser la relation (5). L'épaisseur du masque nécessaire pour un blocage complet des dislocations courbées est présenté sur la Figure III:22(a) et la Figure III:22(b) dans les cas respectifs du GaN (11-22) sur saphir (10-12) structuré et du GaN (10-11) sur saphir (11-23) structuré.

De manière différente, dans le cas du GaN (20-21) sur substrat structuré la pyramide de nucléation formée comporte des facettes latérales  $\{10-11\}_{\text{GaN}}$ <sup>29, 6</sup>. En effet ces facettes sont nettement plus stables dans les conditions de croissances standards utilisées en EPVOM que les facettes  $\{20-21\}_{\text{GaN}}$ <sup>30</sup>.

L'angle entre le plan (0001)<sub>GaN</sub> et le plan (10-11)<sub>GaN</sub> est de 62° et l'angle entre le plan (0001)<sub>saphir</sub> et le plan (22-43)<sub>saphir</sub> + 0.5°off est de 75.1°. Ainsi on est dans le cas où  $\alpha < \beta$ . Le résultat du calcul de l'épaisseur du masque obtenu grâce la relation (4) est donné par la Figure III:22(c).

#### III.4.2.4.2 Perspectives à développer

Dans ce travail de doctorat le masque a été utilisé pour faciliter la croissance sélective sur les facettes (0001)<sub>saphir</sub> et bloquer les BSFs de la couche de nucléation, et ce uniquement, dans le cas du GaN (11-22).

L'épaisseur du masque n'a pas été optimisée pour bloquer toutes les dislocations en raison des difficultés inhérentes à la lithographie et la gravure d'un masque épais (> 600 nm). En effet il est difficile de graver des épaisseurs importantes de SiO<sub>2</sub> ou de SiN tout en limitant l'ouverture du masque. Si la zone masquée n'est pas assez grande, lors de la gravure du saphir par voie humide la totalité du masque risque d'être sous gravée et enlevée. De plus si cela se produit, les facettes (0001)<sub>saphir</sub> sont aussi gravées et disparaissent.

Pour envisager de résoudre ces problèmes il sera nécessaire d'utiliser des moyens techniques qui ne sont pas disponible au laboratoire CRHEA (ex : ICP-RIE).

Par ailleurs cette approche pourra être étendue aux orientations semi-polaires GaN (10-11) et (20-21).

Une manière de passer outre ces considérations techniques est d'utiliser des tailles de structurations de substrats où l'ouverture du masque n'est pas le facteur limitant pour pouvoir effectuer une gravure chimique et révéler des facettes (0001)<sub>saphir</sub>.

### III.5. Utilisation de substrats de saphir structurés sur des grandes périodes

On a vu au paragraphe III.4.2.3 qu'après la croissance sélective du GaN, les défauts structuraux étaient principalement concentrés dans une bande de défauts de quelques centaines de nanomètres.

Or des défauts supplémentaires sont générés lors de la coalescence de cristaux de GaN 3D en raison de leur mosaïcité <sup>19</sup>.

Une approche peut donc consister à éviter la coalescence de ces cristaux. Elle consiste à faire croître un cristal sélectivement afin d'atteindre une taille suffisante pour réaliser des dispositifs optiques ou électroniques allant de quelques dizaines de microns largeur à éventuellement quelques centaines de microns de largeur.

L'intérêt de la méthode de croissance sur substrat structuré est qu'elle permet d'obtenir une importante portion de cristal qui présente une très faible densité de défauts traversants, tous les défauts émergents en surface étant concentrés dans une zone de faible largeur <sup>9</sup>.

On propose ici d'étendre la période de structuration de manière à éviter toute coalescence et de réaliser un cristal de largeur suffisante pour permettre la réalisation de dispositifs.

Dans le cas des dispositifs optiques, des micro-DELS ont précédemment été réalisées par le CEA-LETI sur une surface inférieure à 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  <sup>31</sup>.

En ce qui concerne les dispositifs électriques de type HEMT (high mobility electron transistor), ils ont besoin d'environ 10  $\mu\text{m}$  entre source et drain pour tenir les tensions appliquées en fonctionnement sans claquage du composant. À cela on doit rajouter la longueur utile du contact qui est estimée à 1.7  $\mu\text{m}$  dans le cas d'un HEMT ayant une résistance de feuille (Rsh) de 300 Ohm et une résistance de contact (Rc) de 0.5 Ohm.mm (Y. Cordier, communication privée).

Ainsi une bande de GaN d'au minimum 15  $\mu\text{m}$  de largeur environ est nécessaire pour placer un composant de puissance de type HEMT GaN.

Il s'agit de placer le dispositif suffisant loin de la zone fautée du cristal afin qu'elle n'ait pas d'influence. En effet des dispositifs lasers ont déjà été réalisés à partir de cristaux épitaxiés sur silicium structuré <sup>32, 33, 34</sup>, mais l'effet laser est réalisé sous un pompage optique intense. À ce jour aucun pompage électrique n'a été rapporté sur ce type de cristaux. La présence d'une zone à forte densité de défauts près de la zone active du dispositif peut s'avérer rédhibitoire.

On visera donc dans ce paragraphe la réalisation de cristaux de GaN non coalescés ayant une facette supérieure semi-polaire de largeur comprise entre 20  $\mu\text{m}$  et 30  $\mu\text{m}$ .

### III.5.1. Saphir structurés par rainurage

Cette approche consiste à graver profondément le substrat de saphir et à dans un second temps révéler par gravure humide une facette (0001)<sub>saphir</sub> sur la partie haute de la gravure dans le but d'isoler le cristal semi-polaire des cristaux parasites.

#### III.5.1.1. Méthode de structuration

Une masque de SiO<sub>2</sub> de 300 nm est déposé un substrat de saphir plan-r (taille de diamètre 2 pouces et de 370 μm d'épaisseur).

On applique ensuite sur la face avant du substrat la nappe d'une scie à fils diamantés. L'espacement entre les fils est de 1.2 mm et la largeur du fil est de 300 μm. La nappe est orientée à 45° du méplat selon la géométrie décrite sur la Figure III:4. La nappe est juste déposée de manière à effleurer le substrat et à former des rainures de quelques dizaines de microns de profondeur.

Cette étape a été réalisée par l'entreprise Cristal Innov (France).

L'analyse profilométrique de la gravure (Figure III:23) montre que la profondeur de la gravure effectuée est comprise entre 40 μm et 87 μm environ.

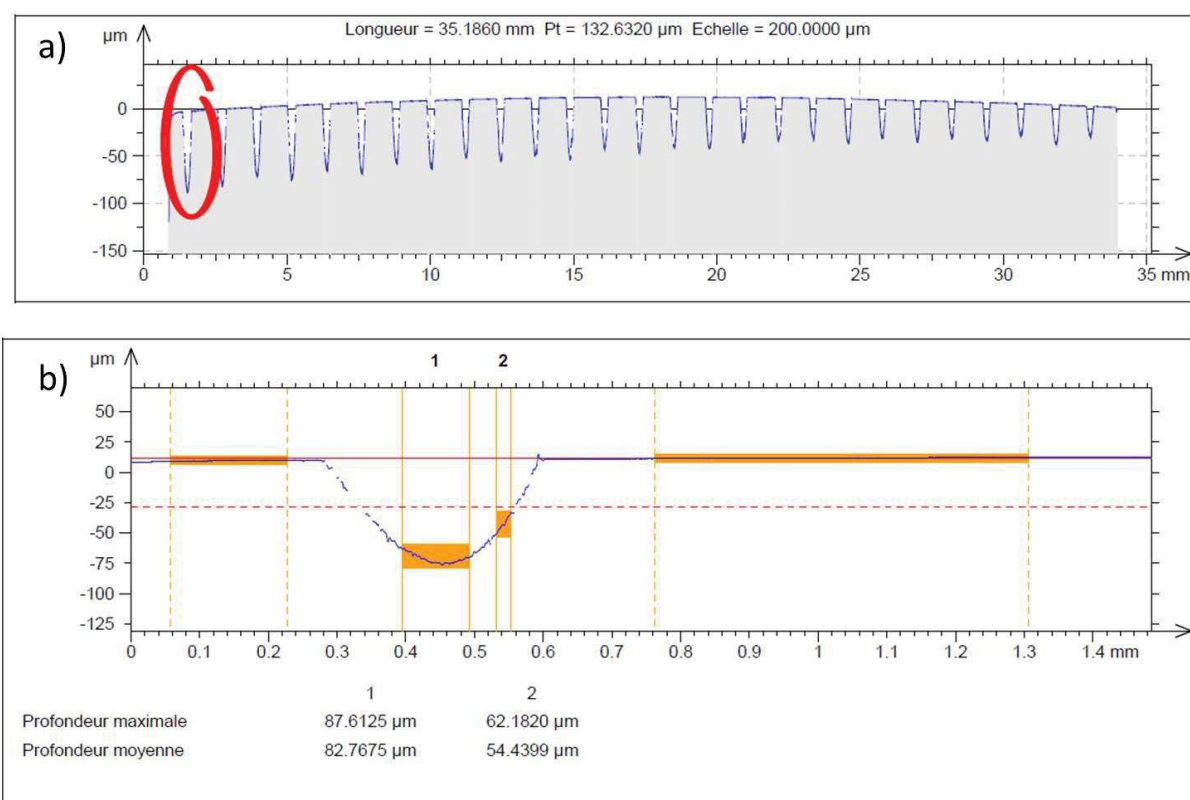


Figure III:23 : (a) Mesure profilométrique du substrat après rainurage. (b) Mesure profilométrique de la gravure entourée en rouge sur la mesure (a).

Cette disparité est due à la difficulté d'obtenir une pression homogène sur l'ensemble des fils de scie au contact du substrat.

Le substrat est ensuite gravé chimiquement par voie humide pendant 2h afin de révéler la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$  au sommet des flancs de gravure formés par les traits de scies. Le résultat après nettoyage est visible sur la Figure III:24.

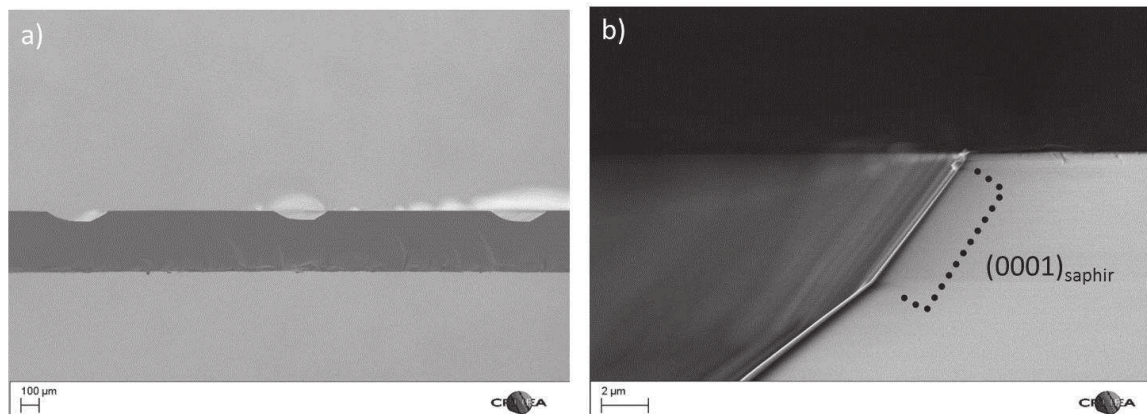


Figure III:24 : (a) Image SEM en section d'un substrat de saphir gravé avec une nappe de scie à fils. (b) Image SEM en section d'un saphir plan-r après révélation de la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$  par gravure chimique.

### III.5.1.2. Croissance sélective du GaN

La croissance est effectuée selon la même approche que celle décrite au paragraphe III.4.1.

Après recuit de la couche LT-GaN, on réalise 30 min de croissance à 1100°C (en utilisant du TMG comme source de gallium).

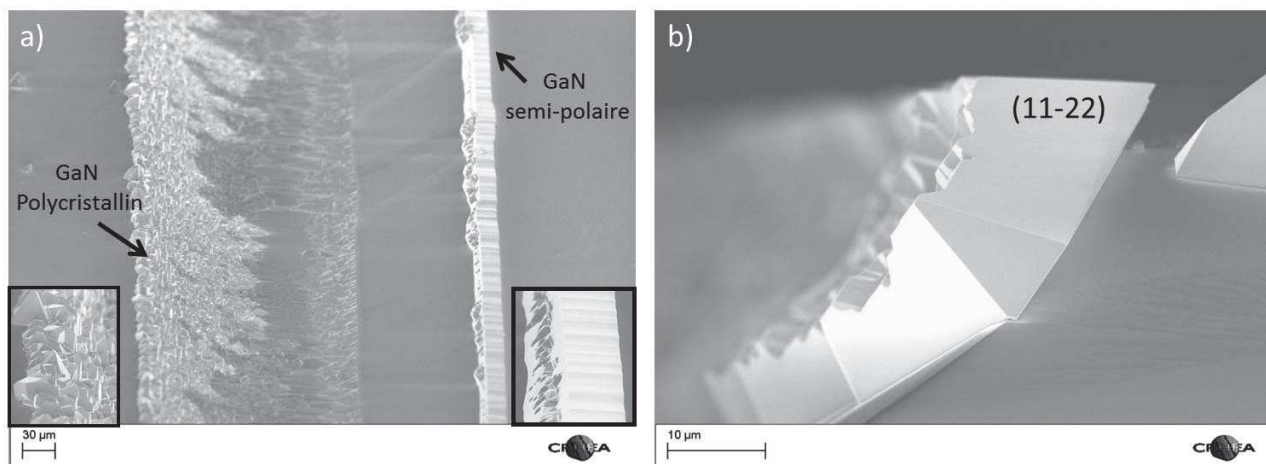


Figure III:25 : (a) Image SEM en vue inclinée après 30 min de croissance à 1100°C. Les images en inclusions montrent les différents types de GaN avec un plus fort grandissement (b) Image SEM en section après 30 min de croissance à 1100°C.

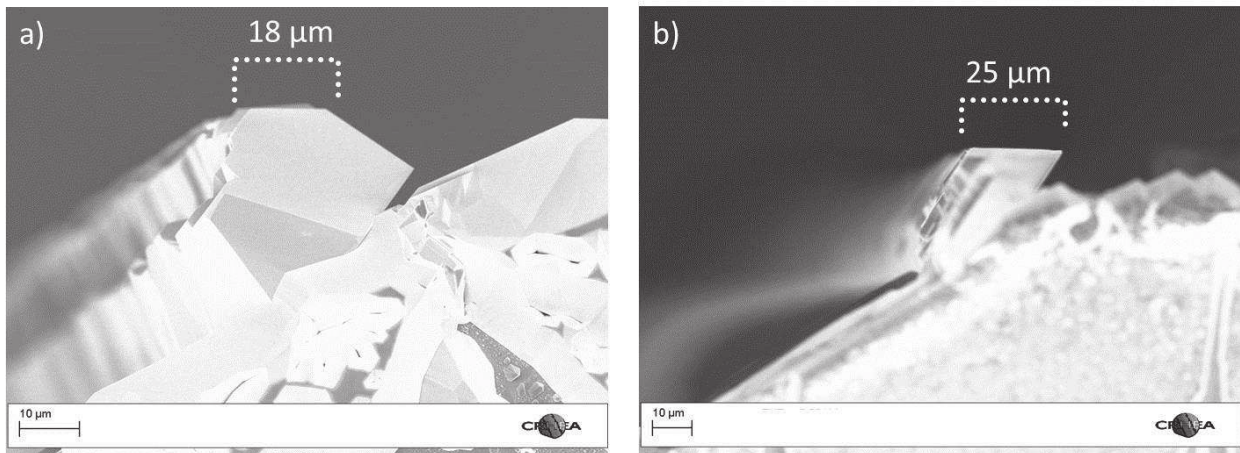
On observe par SEM qu'un cristal de GaN s'est développé de manière sélective au niveau de la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$  et qu'il y a eu nucléation de GaN polycristallin sur la face opposée de la tranchée de gravure (Figure III:25(a)). L'observation en section confirme cela (Figure III:25(b)). La facette supérieure (11-22) du cristal fait environ 15 μm de large, ce qui dénote une vitesse de croissance très

importante durant les premiers stades de croissance. Par ailleurs il n'y a pas de croissance parasite de GaN à proximité du cristal qui a nucléé à partir de la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$ .

On remarque que le cristal de GaN présente une facette  $(0001)$  très irrégulière, cela peut être dû à la vitesse de croissance importante.

La facette  $(11-22)$  est quant à elle légèrement facettée comme on peut le voir dans l'image en inclusion sur la Figure III:25(a).

Une fois le cristal de GaN nucléé sélectivement l'impact des conditions de croissances sur la forme du cristal a été étudié dans le but d'obtenir une facette semi-polaire  $(11-22)$  la plus large possible,



**Figure III:26 : (a) Image SEM en section après 90 min de croissance à 100 mbar avec un ratio V/III de 500. (b) Image SEM en section après 90 min de croissance à 800 mbar avec un ratio V/III de 3500.**

La Figure III:26(a) montre un cristal de GaN après 90 min de croissance à basse pression et avec un bas ratio V/III. On observe l'apparition d'une facette non-polaire et la taille de la facette  $(11-22)$  a diminué. Quand on conserve une pression et un ratio V/III élevé (Figure III:26(b)) le cristal n'évolue plus par rapport à sa forme après 30 min de croissance (voir Figure III:25(b)).

La tendance est donc la même que dans le cas de la croissance sélective à partir de petites facettes (voir Figure III:14).

Une pression élevée et un ratio V/III important semble être les conditions les plus adéquates pour obtenir une facette semi-polaire plane et la plus large possible.

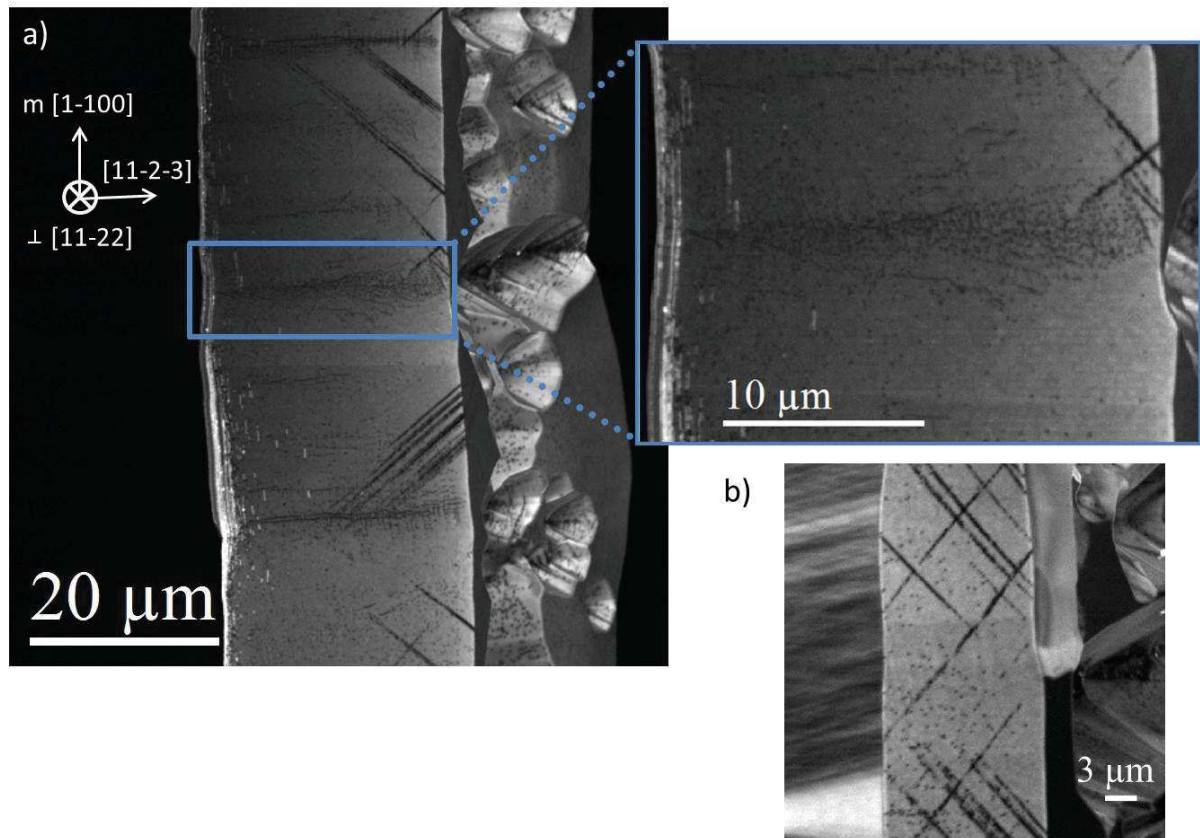
### III.5.1.3. Observations par cathodoluminescence

La Figure III:27(a) montre une image CL panchromatique à 80K d'un cristal de GaN après 90 min de croissance à pression et ratio V/III élevés. Les zones non radiatives (points noirs) sont associées à des dislocations traversantes.

On observe une répartition inhomogène de ces points noirs, certaines zones ont de faibles densités de points noirs tandis que d'autres zones ont une densité plus élevée. Ces dernières pourraient correspondre aux joints de coalescence dans la direction  $[11-2-3]_{\text{GaN}}$ , formés entre les cristaux durant

la coalescence des îlots de nucléation. Une légère désorientation des facettes des cristaux au moment de leur coalescence pourrait expliquer la large distribution de dislocations au-dessus de la zone du joint de coalescence.

On observe aussi des lignes noires obliques. Ces lignes ont déjà été rapportées dans la littérature <sup>35</sup>, elles correspondent à la l'intersection des plans  $\{1-100\}_{\text{GaN}}$  avec la facette  $(11-22)_{\text{GaN}}$ . Cependant l'explication de leur origine n'est pas claire à ce jour. Okada et al. avancent qu'il s'agirait de dislocations issues des plans de glissement  $\{1-100\}_{\text{GaN}}$  qui permettraient de diminuer la contrainte de cisaillement dans le cristal <sup>35</sup>.



**Figure III:27 : (a) Image CL panchromatique à 80K après 90 min de croissance à pression et ratio V/III élevés. Les directions cristallographiques du GaN sont indiquées. (b) Image CL panchromatique à 80K après 90 min de croissance avec une pression et un ratio V/III faible.**

Dans le cas présent, cet effet pourrait être accentué par la vitesse de croissance très importante durant les 30 premières minutes de croissances. S'il s'agit de dislocations glissant le long des plans  $\{1-100\}_{\text{GaN}}$ , il s'agit de dislocation de type-a car seules ces dislocations permettent cela.

En prenant une dislocation tous les 300 nm sur les lignes noires on obtient une densité de dislocation générale située dans les bas  $10^8 \text{ cm}^{-2}$ .

La Figure III:27(b) correspond à l'image CL panchromatique d'un cristal obtenu avec une pression et un ratio V/III faible. Le nombre de lignes noires est plus important mais la densité de points noirs est



nettement plus faible : elle est de  $2 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ . En ajoutant la contribution des lignes noires on obtient une densité totale d'environ  $5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ . Les conditions de nucléations étant les mêmes que dans les conditions de croissances précédentes, il est probable que les dislocations qui étaient présentes aux joints coalescence aient été redirigées vers les facettes  $(0001)_{\text{GaN}}$  ou  $(11-20)_{\text{GaN}}$  avec ces nouvelles conditions de croissance.

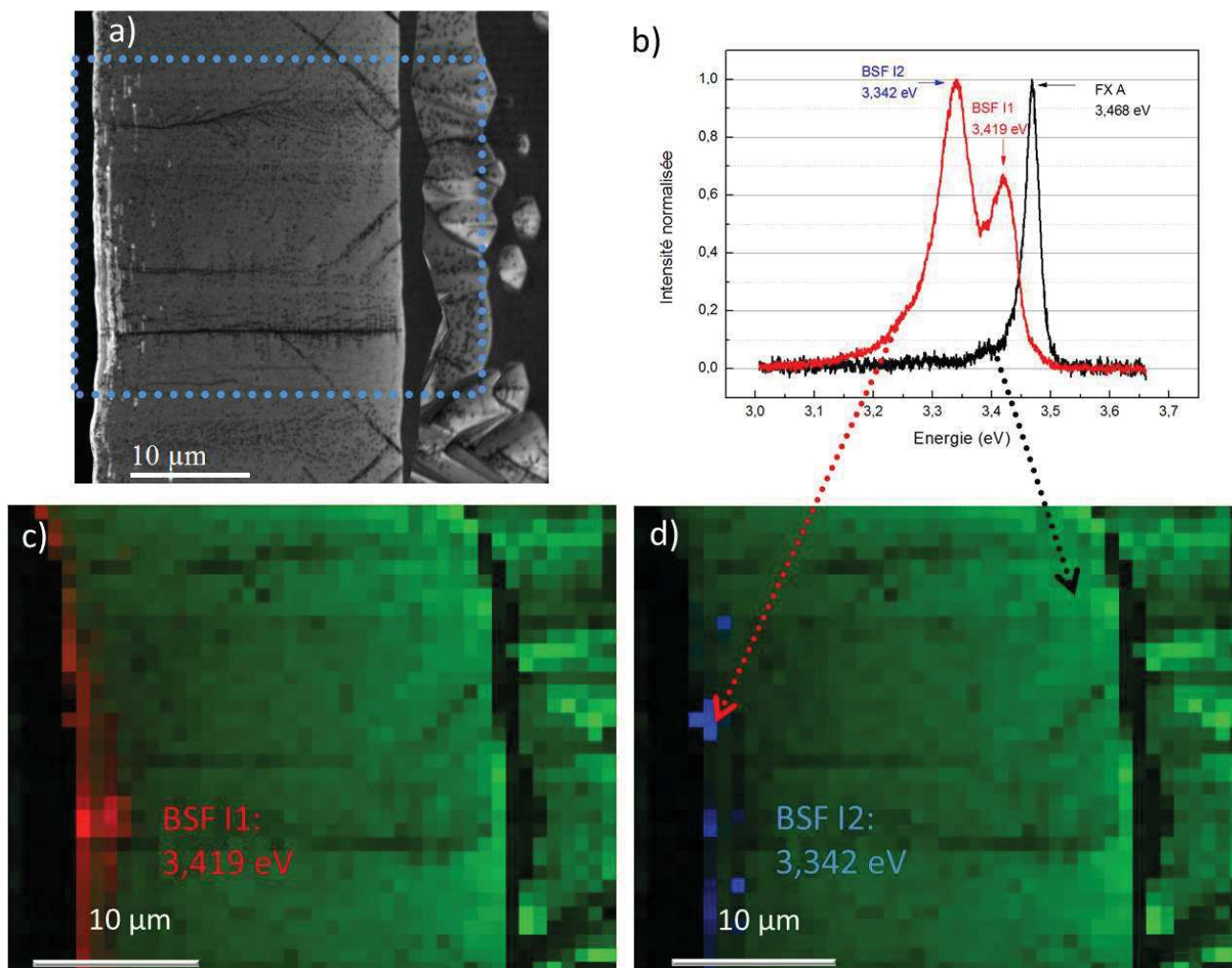


Figure III:28: (a) Image CL panchromatique à 80K. La zone cartographiée est indiquée en pointillés bleus. (b) Spectres de luminescence mesurés dans différentes régions du cristal. (c) Cartographie CL monochromatique à 80K. La luminescence est collectée de 338.8 nm à 413 nm. Les plans d'émissions à 3.419 eV (rouge) et à 3.47eV (vert) ont été superposés. (d) Cartographie CL monochromatique à 80K. Les plans d'émissions à 3.342 eV (rouge) et à 3.47eV (vert) ont été superposés.

On remarque des lignes blanches brillantes dans la zone de croissance selon la direction  $[000-1]$  du cristal de GaN. Pour déterminer la nature de cette émission lumineuse on peut réaliser une cartographie CL monochromatique.

L'encadré bleu sur la Figure III:28(a) montre l'image CL panchromatique de référence sur laquelle a été effectuée la cartographie CL. Les lignes d'émission intenses correspondent aux plans d'énergies d'émission 3.419 eV et 3.342 eV alors que la luminescence du reste du cristal présente une émission

autour de 3.47 eV. Les pics d'émissions à 3.419 eV et à 3.342 eV sont respectivement caractéristiques des BSFs de type I1 et I2 <sup>36</sup>.

Les cartographies sur les Figure III:28(c) et Figure III:28(d) montrent où se situent spatialement l'émissions des BSF I1 et I2. On observe clairement qu'elles concordent avec la zone contenant des lignes d'émissions intenses.

Pour corroborer cela on a réalisé un spectre de luminescence provenant de cette zone à 80K. Le spectre en rouge sur la Figure III:28(b) montre que la luminescence est dominée par les BSF I1 et I2.

En dehors de cette région la luminescence caractéristique correspond au spectre noir. On observe un pic de luminescence autour de 3.47 eV et sa réplique phonon autour de 3.39eV. La différence de 80 meV entre les deux indique qu'il s'agit de l'émission de l'exciton libre A et de sa réplique phonon <sup>37</sup>.

### III.5.1.3.1 Evolution qualitative de la contrainte

On peut associer les variations de l'énergie ou de la longueur d'onde d'émission de l'exciton libre à des variations de contraintes dans le plan dans le cas du GaN polaire <sup>38</sup>. Cela peut être applicable au GaN semi-polaire si on fait l'hypothèse que la contrainte est bi-axiale dans le plan.

La Figure III:29(a) est une cartographie CL en vue plane à 80K des longueurs d'ondes émises sur la région de indiquée en pointillées bleu sur la Figure III:29(a).

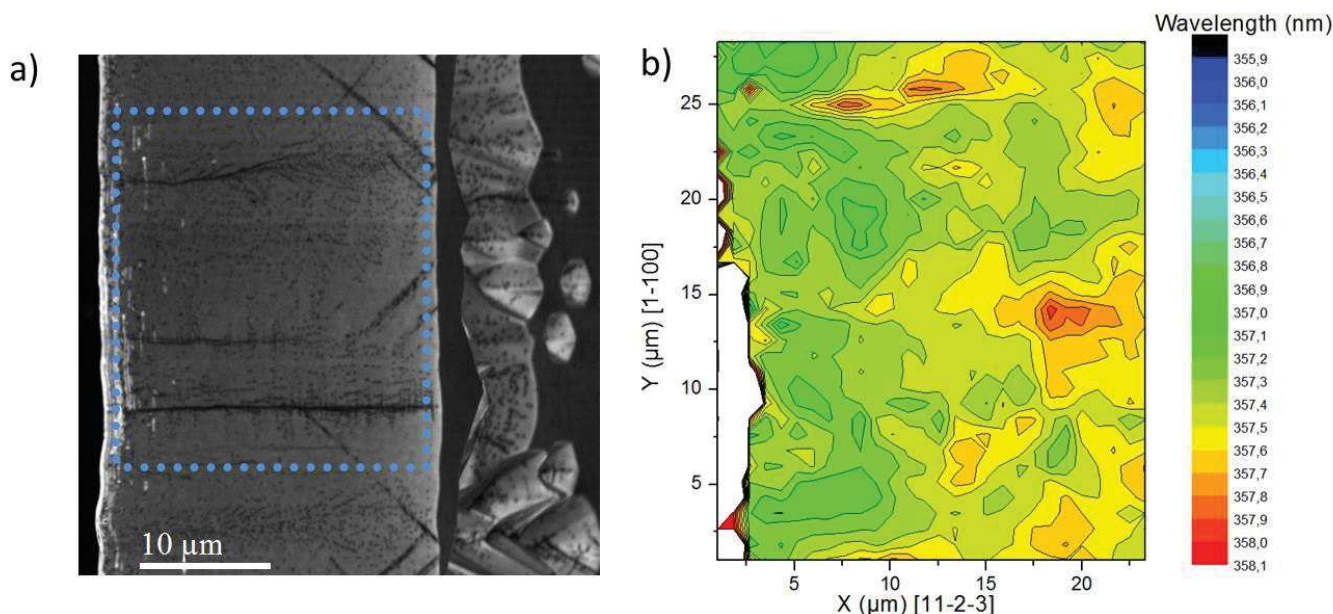


Figure III:29 :(a) Image CL panchromatique en vue plane à 80K de la facette supérieure (11-22)<sub>GaN</sub>. La zone cartographiée est indiquée en pointillées bleus. (b) Cartographie CL monochromatique à 80K. La luminescence est étudiée entre 355.9 nm et 358.1 nm.

La zone du cristal se situant à l'aplomb de la zone de nucléation présente un maximum du pic d'émission à 80K à environ 356.8 nm (ce qui correspond à 3.475 eV) et la zone se situant à l'extrémité du cristal a quant à elle un maximum à environ 357.6 nm (3.468 eV). En conséquence on observe

léger un gradient de contrainte sur la largeur du cristal. La partie à l'aplomb de la zone de nucléation est en légère contrainte compressive et la zone au bord du cristal dans la direction  $[11-2-3]_{\text{GaN}}$  est relaxée de contraintes dans le plan.

La topologie de la facette supérieure (11-22), la présence de dislocations aux présumés joints de coalescence et les lignes noires pouvant correspondre aux dislocations de type-a glissant le long des plans  $[1-100]_{\text{GaN}}$  semblent n'avoir aucune influence significative sur la variation de la contrainte dans le plan.

### III.6. Conclusion

Dans cette partie consacrée à la croissance sélective de GaN sur des facettes  $(0001)_{\text{saphir}}$ , la méthode de structuration du substrat de saphir et les conditions de croissances ont été étudiées afin d'obtenir un cristal de GaN possédant une orientation semi-polaire. La microstructure des cristaux obtenus a été observée par TEM et le comportement des défauts présents expliqués. L'utilisation d'un masque recouvrant les terrasses  $(10-12)_{\text{saphir}}$ , s'avère efficace pour bloquer les BSFs provenant de la zone de nucléation. Par ailleurs, une stratégie pour bloquer les dislocations après leur courbure a été proposée. Une approche originale portant sur l'utilisation de grandes périodes de structurations a été étudiée afin d'obtenir des cristaux de GaN possédant une facette supérieure de largeur supérieure à 20  $\mu\text{m}$ . Le choix de saphirs structurés par rainurage a permis d'obtenir des cristaux de GaN quasi-relaxés de contraintes bi-axiales avec une densité de dislocations de quelques  $10^8 \text{ cm}^{-2}$ , valeur similaire aux couches de GaN polaire épitaxiées directement sur saphir plan-c. La majorité des dislocations présentes sont issues des joints de coalescences formés dans la direction  $[11-2-3]_{\text{GaN}}$ . Ces joints de coalescence sont absents sur les cristaux réalisés sur des saphirs structurés sur de plus faibles périodes (10  $\mu\text{m}$ ) où la nucléation de GaN est mieux maîtrisée. En conséquence, les conditions de croissance des premiers stades de l'épitaxie sur substrats rainurés restent encore à être optimisées avant la réalisation de dispositifs performants.

Concernant la croissance sélective sur les substrats de saphir structurés (par lithographie optique et gravure humide) sur des périodes de 10  $\mu\text{m}$ , la bonne maîtrise et reproductibilité de la nucléation des cristaux de GaN permettent d'envisager la mise en place de stratégies de croissance à partir de ces cristaux afin d'obtenir des films coalescés de GaN semi-polaires contenant de faibles densités de défauts.

## Références

1. DenBaars, S. P., Maa, B. Y., Dapkus, P. D., Danner, A. D. & Lee, H. C. Homogeneous and heterogeneous thermal decomposition rates of trimethylgallium and arsine and their relevance to the growth of GaAs by MOCVD. *J. Cryst. Growth* **77**, 188–193 (1986).
2. Feltin. Hétéro-épitaxie de Nitrure de Gallium sur substrat de silicium (111) et applications. (2003).
3. Okada, N. & Tadatomo, K. Characterization and growth mechanism of nonpolar and semipolar GaN layers grown on patterned sapphire substrates. *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 024003 (2012).
4. 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).
5. 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).
6. Khoury, M. *et al.* Growth of semipolar (2021) GaN layers on patterned silicon (114) 1° off by Metal Organic Vapor Phase Epitaxy. *J. Cryst. Growth* **419**, 88–93 (2015).
7. Schwaiger, S. *et al.* Planar semipolar (10-11) GaN on (11-23) sapphire. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 231905–231905 (2010).
8. 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).
9. 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).
10. Okada, N., Kawashima, Y. & Tadatomo, K. Direct Growth of m-plane GaN with Epitaxial Lateral Overgrowth from c-plane Sidewall of a-plane Sapphire. *Appl. Phys. Express* **1**, 111101 (2008).
11. Watanabe, A. *et al.* The growth of single crystalline GaN on a Si substrate using AlN as an intermediate layer. *J. Cryst. Growth* **128**, 391–396 (1993).
12. Dadgar, A. *et al.* MOVPE growth of GaN on Si(111) substrates. *J. Cryst. Growth* **248**, 556–562 (2003).
13. Feltin, E. *et al.* Stress control in GaN grown on silicon (111) by metalorganic vapor phase epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3230 (2001).
14. Chen, H. G. *et al.* Dislocation reduction in GaN grown on stripe patterned r-plane sapphire substrates. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 021914–021914 (2007).
15. Dwikusuma, F., Saulys, D. & Kuech, T. F. Study on Sapphire Surface Preparation for III-Nitride Heteroepitaxial Growth by Chemical Treatments. *J. Electrochem. Soc.* **149**, G603 (2002).
16. Wu, D. S. *et al.* Fabrication of Pyramidal Patterned Sapphire Substrates for High-Efficiency InGaN-Based Light Emitting Diodes. *J. Electrochem. Soc.* **153**, G765 (2006).
17. Kriouche. Croissance et propriétés optiques et structurales de nitrures semipolaires (11-22) hétéroépitaxiés sur saphir. (2011).
18. de Mierry, P., Kriouche, N., Nemoz, M., Chenot, S. & Nataf, G. Semipolar GaN films on patterned r-plane sapphire obtained by wet chemical etching. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 231918 (2010).
19. Vennéguès, P. Defect reduction methods for III-nitride heteroepitaxial films grown along nonpolar and semipolar orientations. *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 024004 (2012).

20. Vennegues, P., Beaumont, B., Haffouz, S., Vaille, M. & Gibart, P. Influence of in situ sapphire surface preparation and carrier gas on the growth mode of GaN in MOVPE. *J. Cryst. Growth* **187**, 167–177 (1998).
21. E. Frayssinet et al. Micro Epitaxial lateral overgrowth of GaN/sapphire by Metal Organic Vapour Phase Epitaxy. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* (2002).
22. Lahreche, H., Vennegues, P., Beaumont, B. & Gibart, P. Growth of high-quality GaN by low-pressure metal-organic vapour phase epitaxy (LP-MOVPE) from 3D islands and lateral overgrowth. *J. Cryst. Growth* **205**, 245–252 (1999).
23. Tendille, F., De Mierry, P., Vennégues, 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).
24. Sun, Q., Yerino, C. D., Leung, B., Han, J. & Coltrin, M. E. Understanding and controlling heteroepitaxy with the kinetic Wulff plot: A case study with GaN. *J. Appl. Phys.* **110**, 053517–053517 (2011).
25. Craven, M. D., Lim, S. H., Wu, F., Speck, J. S. & DenBaars, S. P. Structural characterization of nonpolar (11-20) a-plane GaN thin films grown on (1-102) r-plane sapphire. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 469 (2002).
26. Vennégues, 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).
27. Furuya, H., Hashimoto, Y., Yamane, K., Okada, N. & Tadatomo, K. Characterization of {11–22} GaN Grown Using Two-Step Growth Technique on Shallowly Etched r-Plane Patterned Sapphire Substrates. *J. Cryst. Growth* (2014).
28. Du, D., Srolovitz, D. J., Coltrin, M. E. & Mitchell, C. C. Systematic prediction of kinetically limited crystal growth morphologies. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 155503 (2005).
29. Meisch, T., Alimoradi-Jazi, M., Klein, M. & Scholz, F. (20-21) MOVPE and HVPE GaN grown on 2" patterned sapphire substrates: (20-21) MOVPE and HVPE GaN grown on 2" patterned sapphire substrates. *Phys. Status Solidi C* (2014).
30. Sun, Q. *et al.* Morphological and microstructural evolution in the two-step growth of nonpolar a-plane GaN on r-plane sapphire. *J. Appl. Phys.* **106**, 123519–123519 (2009).
31. Templier et al. High-Brightness GaN LED Arrays Hybridized on Silicon Interconnect at a Pixel Pitch of 10  $\mu\text{m}$ . *Int. Disp. Workshop 14* (2014).
32. Murase, T., Tanikawa, T., Honda, Y., Yamaguchi, M. & Amano, H. Optical properties of (1-101) InGaN/GaN MQW stripe laser structure on Si substrate. *Phys. Status Solidi C* **8**, 2160–2162 (2011).
33. Kushimoto, M., Tanikawa, T., Honda, Y. & Amano, H. Optically pumped lasing properties of (1-101) InGaN/GaN stripe multiquantum wells with ridge cavity structure on patterned (001) Si substrates. *Appl. Phys. Express* **8**, 022702 (2015).
34. Wang, X. *et al.* Highly ordered GaN-based nanowire arrays grown on patterned (100) silicon and their optical properties. *Chem. Commun.* **50**, 682 (2014).
35. 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* (2014).
36. Lähnemann, J. *et al.* Luminescence associated with stacking faults in GaN. *J. Phys. Appl. Phys.* **47**, 423001 (2014).
37. Leroux, M. *et al.* Temperature quenching of photoluminescence intensities in undoped and doped GaN. *J. Appl. Phys.* **86**, 3721–3728 (1999).
38. Lahreche, H. *et al.* Buffer free direct growth of GaN on 6H-SiC by metalorganic vapor phase epitaxy. *J. Appl. Phys.* **87**, 577 (2000).



## Chapitre IV

# Réalisation de pseudo substrats de GaN semi-polaire (11-22) présentant de faibles densités de défauts structuraux

**IV. REALISATION DE PSEUDO SUBSTRATS DE GAN SEMI-POLAIRE (11-22) PRESENTANT DE FAIBLES DENSITES DE DEFAUTS STRUCTURAUX..... 135**

IV.1.	MICROSTRUCTURE DES COUCHES COALESCEES DE GAN SEMI-POLAIRES ISSUES DE LA CROISSANCE SELECTIVE.....	135
IV.2.	METHODE DE GESTION DES DEFAUTS PRESENTS DANS LES COUCHES DE GAN SEMI-POLAIRES .....	137
IV.2.1.	<i>Chevauchement des cristaux adjacents</i> .....	137
IV.2.2.	<i>Coalescence</i> .....	138
IV.3.	CARACTERISATIONS DES COUCHES SEMI-POLAIRES A L'ECHELLE LOCALE.....	140
IV.3.1.	<i>Observations en section</i> .....	140
IV.3.1.1.	Cathodoluminescence.....	140
IV.3.1.2.	Microscopie électronique à transmission.....	143
IV.3.1.2.1	Etude des défauts issus de la croissance sélective .....	143
IV.3.1.2.2	Etude des défauts générés à la coalescence .....	146
IV.3.2.	<i>Observations en vue plane</i> .....	147
IV.3.2.1.	Distribution et nature des défauts .....	147
IV.3.2.2.	Densités de défauts.....	150
IV.3.3.	<i>Description du comportement des défauts</i> .....	151
IV.4.	CARACTERISATION DES COUCHES SEMI-POLAIRES A L'ECHELLE MACROSCOPIQUE.....	152
IV.4.1.	<i>Etude par diffraction aux rayons X</i> .....	153
IV.4.2.	<i>Etude de l'état de surface par microscopies</i> .....	154
IV.4.2.1.	Observations par microscopie à balayage (SEM) et cathodoluminescence (CL) .....	154
IV.4.2.2.	Microscopie à force atomique (AFM).....	156
IV.4.2.2.1	Directement après épitaxie.....	156
IV.4.2.2.2	Après polissage mécano-chimique (CMP).....	157
IV.4.3.	<i>Mesure de la courbure</i> .....	158
IV.4.4.	<i>Etude par photoluminescence</i> .....	158
IV.4.4.1.	Mesure multipoints sur un pseudo-substrat semi-polaire de taille de diamètre 2 pouces.....	159
IV.4.5.	<i>Etude des pièges de porteurs par spectroscopie de niveau profond</i> .....	160
IV.4.6.	<i>Mesures électriques</i> .....	161
IV.5.	ETUDE DE LA CONTRAINTE DES PSEUDO-SUBSTRATS SEMI-POLAIRES (11-22) <sub>GAN</sub> .....	163
IV.5.1.	<i>Evolution de la contrainte avant et après coalescence</i> .....	163
IV.5.2.	<i>Distribution de la contrainte à l'échelle locale à la surface des films coalescés</i> .....	164
IV.5.3.	<i>Détermination de la déformation à l'échelle macroscopique</i> .....	167
IV.6.	COMPARAISON AVEC L'ETAT DE L'ART.....	170
IV.7.	CONCLUSION .....	172



## IV. Réalisation de pseudo substrats de GaN semi-polaire (11-22) présentant de faibles densités de défauts structuraux.

### IV.1. Microstructure des couches coalescées de GaN semi-polaires issues de la croissance sélective

Il a été vu au chapitre précédent qu'il était possible d'obtenir un cristal de GaN avec une facette supérieure possédant une orientation semi-polaire par le biais d'une croissance sélective à partir d'un substrat de saphir structuré. L'état de l'art, antérieur à aux travaux présentés ici, consiste à coalescer directement les cristaux obtenus de façon à former une surface continue.

En conséquence, les défauts présents dans les cristaux de GaN se propagent à travers les couches supérieures semi-polaires après la coalescence.

Sur la Figure IV:1(a) on peut voir une image TEM en section d'une couche de GaN après la coalescence directe des cristaux issus de la nucléation sélective<sup>1</sup>. Les dislocations sont en contraste, on voit qu'elles proviennent de la zone de nucléation ou du joint de coalescence et qu'elles traversent le cristal jusqu'à atteindre la surface. Par ailleurs sur cette image, au niveau de la zone du cristal qui correspond à la croissance selon la direction  $[0001]_{\text{GaN}}$ , les dislocations ne semblent pas être présentes. Ce type de répartition des défauts à l'intérieur de la microstructure est observée dans le cas où les dislocations ont été courbées durant la nucléation du cristal sur la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$  (voir chapitre III). En surface, en raison de la croissance sélective sur un substrat structuré de manière périodique, la répartition des défauts va suivre la même périodicité. La vue plane imagée par CL à 80K d'un film semi-polaire obtenu selon cette méthode de croissance est présentée sur la Figure IV:1(b). On remarque ainsi une densité de points noirs, associés à des dislocations, plus importante tous les  $10 \mu\text{m}$ . Il s'agit des dislocations générées pendant la nucléation et durant la rencontre des cristaux à la coalescence. Quelques points noirs sont visibles entre ces zones de défauts, on peut supposer que ce sont des dislocations qui ne se sont pas propagées parfaitement verticalement pendant la croissance du cristal.

On observe aussi périodiquement, sur l'image de CL, des lignes blanches brillantes qui correspondent aux émissions des BSFs. Sur cet échantillon imagé par CL, les BSFs provenant de la zone de nucléation ont été bloquées par un masque de  $\text{SiO}_2$  (voir paragraphe III.4.2.4). Ces BSFs ont donc été générées pendant la croissance dans la direction  $[000-1]_{\text{GaN}}$ . Ce phénomène est observé communément lors de la croissance latérale du GaN non/semi-polaire<sup>2, 3, 4</sup>.



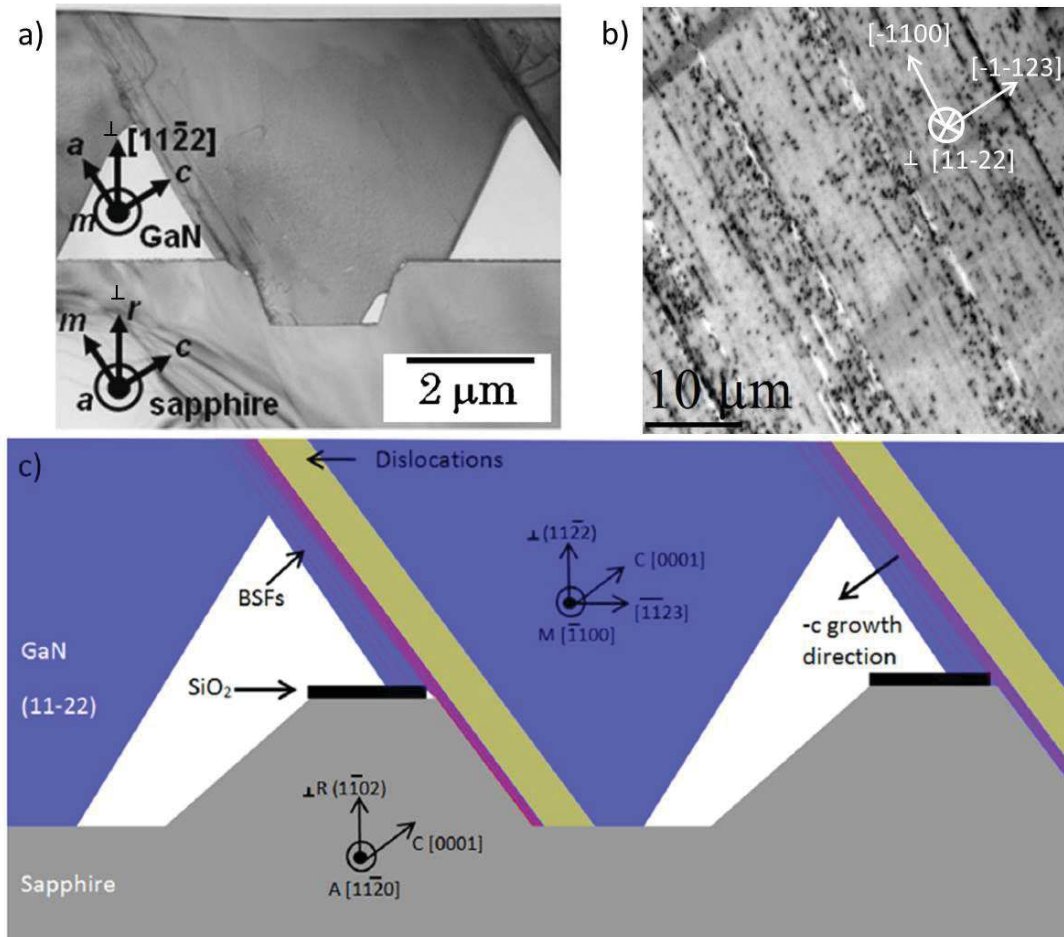


Figure IV:1 : (a) Image TEM en section selon l'axe de zone  $[-1100]_{\text{GaN}}$  après coalescence directe des cristaux<sup>1</sup>. (b) Image CL en vue plane après coalescence. (Source : CRHEA) (c) Représentation schématique des défauts présents dans les cristaux coalescés dans le cas où il y a eu courbure des dislocations durant la phase de nucléation sélective. Le cristal de GaN est en bleu. En jaune est signalée la zone contenant les dislocations courbées. Les lignes rouges représentent les BSFs.<sup>5</sup>

La Figure IV:1(c) représente schématiquement la répartition des défauts après la coalescence dans le cas où la hauteur du masque n'est pas suffisante pour bloquer les BSFs provenant de zone de nucléation. La majorité des défauts est contenue dans une bande qui traverse le cristal parallèlement à la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$ .

Il est à noter que la bande de dislocations (en jaune) est formée dans le cas où les dislocations issues de la zone de nucléation ont été courbées par la formation d'une pyramide parfaite de GaN (voir paragraphe III.4.2.3.2). Dans le cas où la pyramide est tronquée et que la majorité des dislocations ne sont pas courbées, on peut aussi obtenir cette microstructure en insérant une inter-couche de  $\text{SiN}_x$ . Cela favorise une croissance 3D qui conduit à la courbure des dislocations<sup>6</sup>. (Si les dislocations ne sont pas courbées elles peuvent se propager dans l'ensemble du cristal de GaN (en bleu))

Le chapitre précédent a mis en évidence qu'il était possible de limiter la largeur de cette zone de défauts en réduisant la taille de la facette ou même de la bloquer en totalité ou partiellement par le dépôt préalable d'un masque suffisamment épais sur les terrasses supérieures du substrat. Cependant les BSFs générées lors de la croissance au-dessus du masque dans la direction  $[000-1]_{\text{GaN}}$  ainsi que les dislocations partielles associées peuvent toujours traverser le film coalescé de GaN semi-polaire. De plus ces défauts sont confinés dans les plans (0001). Il est par conséquent impossible de leur faire changer de plans cristallins en variant les conditions de croissance pour favoriser une croissance 3D.

## IV.2. Méthode de gestion des défauts présents dans les couches de GaN semi-polaires

### IV.2.1. Chevauchement des cristaux adjacents

Une solution pour bloquer les défauts traversants représentés sur la Figure IV:1(c) est de faire en sorte que le plan de rencontre entre les cristaux de GaN se trouve au-dessus de la zone fautée. De cette manière le joint de coalescence formé peut permettre de filtrer efficacement les défauts comme cela a été démontré avec la méthode AS-ELO <sup>7</sup>.

Pour réaliser un chevauchement des cristaux adjacents de GaN il est nécessaire de favoriser une direction de croissance des cristaux par rapport à une autre. Dans le cas du GaN (11-22) épitaxié sélectivement sur un saphir structuré (10-12), il a été choisi de privilégier la vitesse de croissance des plans  $(0001)_{\text{GaN}}$  par rapport au plans  $(11-20)_{\text{GaN}}$ . On a vu au paragraphe III.4.1.2 que cette tendance était encouragée par l'utilisation d'une faible pression et d'un faible ratio V/III tel que, par exemple,  $P = 100$  mbar et  $V/\text{III} = 500$  (Voir Figure III : 14(c)).

Lorsque la croissance est poursuivie dans ces conditions suffisamment longtemps, on obtient bien un chevauchement des cristaux adjacents comme le montre la Figure IV:2(a).

Le cristal de GaN présente une large facette  $(11-20)_{\text{GaN}}$  et une facette quasi éteinte  $(0001)_{\text{GaN}}$  ce qui témoigne de la différence de vitesse de croissance entre ces plans cristallins.

Par ailleurs ces conditions de croissance ne favorisent pas la coalescence et un espace subsiste entre les cristaux et ce même si on prolonge significativement cette étape.

La Figure IV:2(b) représente schématiquement l'évolution du cristal de GaN. La forme jaune correspond au cristal formé sélectivement sur la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$ . Après changement des conditions de croissance le front de croissance  $[0001]_{\text{GaN}}$  vient recouvrir la zone du cristal contenant une densité élevée de défauts (en rouge).

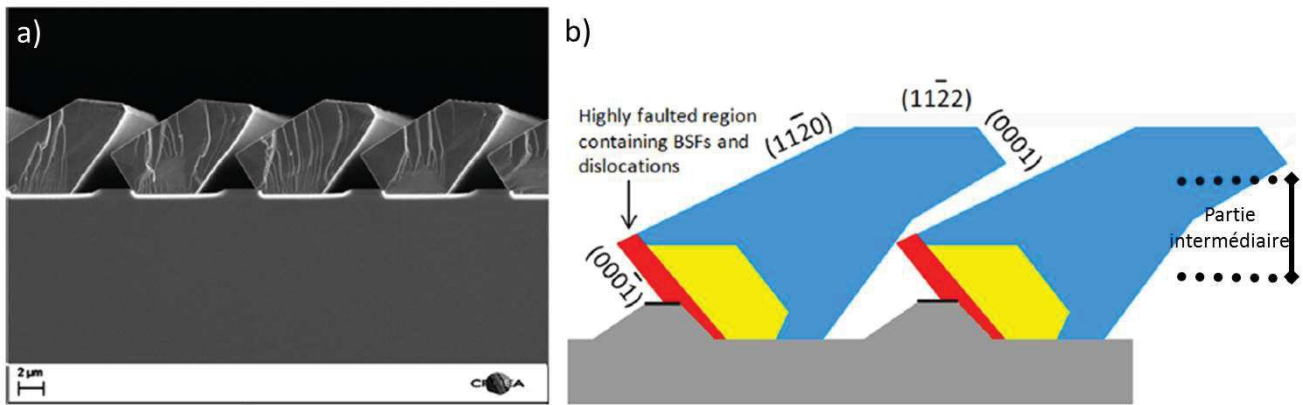


Figure IV:2 : (a) Image SEM en section après chevauchement des cristaux adjacents. (b) Représentation schématique de l'évolution du cristal de GaN. La forme du cristal après la nucléation sélective avec une pression et un ratio V/III élevés est en jaune. La forme du cristal après le chevauchement des cristaux en utilisant une pression et un ratio V/III faibles est en bleu. La zone contenant un nombre important de défauts est en rouge. <sup>5</sup>

On observe qu'une cavité triangulaire se forme entre les bases des cristaux probablement en raison de la faible quantité de précurseurs réactifs pouvant atteindre cette zone.

## IV.2.2. Coalescence

Afin d'obtenir un film continu de GaN semi-polaire, il est nécessaire de changer les conditions de croissances pour favoriser la coalescence des cristaux.

Pour cela la température est diminuée de 1100°C à 1080°C et le ratio V/III est augmenté jusqu'à atteindre 5000. Suite au changement des conditions de croissance, on observe une augmentation de l'intensité du signal de la réflectométrie in-situ (Voir Figure IV:3(a)). Cela signifie que la rugosité générale de la surface diminue progressivement pour former une surface plane. Après le changement de pente la rugosité de surface continue de s'améliorer mais de manière peu significative.

L'orientation  $(11\bar{2}2)_{\text{GaN}}$  de la surface est confirmée par la diffraction des rayons X. La Figure IV:3(b) représente un scan  $2\theta\text{-}\Omega$  de la surface en condition symétrique. Sur ce scan un seul pic correspondant au GaN est présent à 69.1°. Il est attribué à la diffraction des plans  $(11\bar{2}2)_{\text{GaN}}$ . Les deux autres pics présentant de très fines largeurs à mi-hauteurs sont attribués au saphir plan-r structuré.

Si on observe maintenant la section de l'échantillon par SEM (Figure IV:4(a)) on remarque qu'il se forme des cavités allongées dans le plan de rencontre des cristaux (encadrée en blanc). Ces cavités allongées s'étendent au-dessus du plan cristallin  $(11\bar{2}0)_{\text{GaN}}$  du cristal recouvert. Elles surplombent de ce fait la zone qui contient une importante densité de défauts.

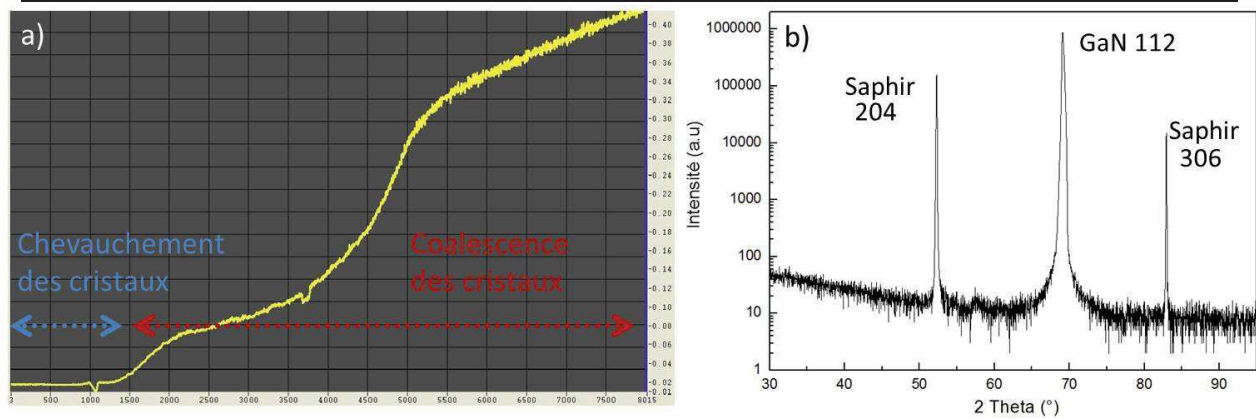


Figure IV:3 : (a) Réflectométrie in-situ @ 633 nm. (b) Mesure de diffraction des rayons X  $2\theta$ - $\Omega$  en condition symétrique avec la direction du faisceau RX perpendiculaire au plan c.

Des inter-couches d'AlN ont été introduites durant le procédé de croissance dans le but de fournir une différence de contraste lors de l'observation par imagerie SEM. Ces marqueurs permettent de distinguer clairement la progression du front de croissance des cristaux de GaN.

L'intervalle entre les inter-couches permet de mesurer les vitesses de croissance des différents plans pendant la phase de chevauchement: 42.5 nm/min pour le plan  $(0001)_{\text{GaN}}$ , 30.7 nm/min pour le plan  $(11-22)_{\text{GaN}}$  et 26.5 nm/min pour le plan  $(11-20)_{\text{GaN}}$ . Ces vitesses sont relatives et dépendent du type de réacteur EPVOM utilisé mais elles permettent d'affirmer que pendant la phase de chevauchement :  $v(0001)_{\text{GaN}} > v(11-22)_{\text{GaN}} > v(11-20)_{\text{GaN}}$ .

Par ailleurs, on distingue clairement que les conditions de croissance favorisant la coalescence accélèrent la vitesse du plan  $(11-20)_{\text{GaN}}$ . Cela est visible en raison de l'augmentation de la distance entre les marqueurs d'AlN, la quasi-disparition du plan  $(11-20)_{\text{GaN}}$  et l'augmentation de la largeur de la facette  $(11-22)_{\text{GaN}}$  au marqueur suivant (qui correspond au film coalescé).

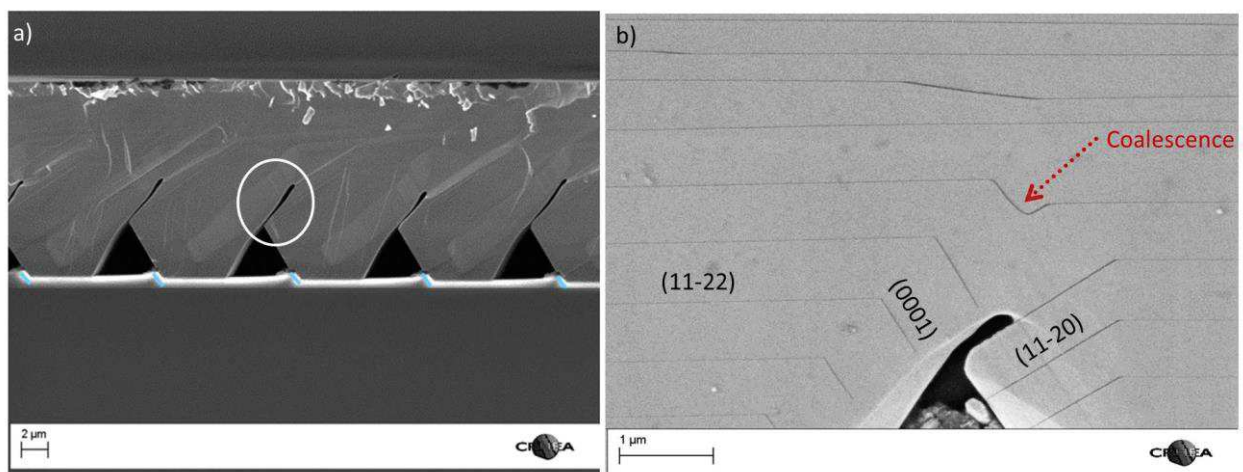


Figure IV:4 : (a) Image SEM en section après coalescence. Les facettes  $(0001)_{\text{saphir}}$  sont soulignées en bleu. Une cavité allongée est encerclée en blanc. (b) Image SEM en section après coalescence. Des inter-couches d'AlN ont été introduites toute les 1200 s afin de suivre l'évolution du cristal.

On peut supposer qu'avant la coalescence, en cas de chevauchement prononcé, les précurseurs réactifs n'atteignent plus de manière significative la partie intermédiaire des cristaux telle que définie sur la Figure IV:2(b) (dans les conditions de croissance utilisées). Par conséquent la croissance se poursuit principalement sur la partie haute. Cela peut conduire à la formation de cavités allongées entre les cristaux si la coalescence rapide de la partie haute est favorisée (comme par exemple en accélérant la vitesse de croissance selon  $[11-20]_{\text{GaN}}$  et  $[0001]_{\text{GaN}}$  par rapport à la direction semi-polaire).

Rapidement après la coalescence, les marqueurs d'AlN montrent qu'il n'y a plus qu'un seul plan cristallin à la surface, ainsi dans le cas présent le front de croissance du film de GaN tend à ne présenter plus qu'une seule orientation qui est l'orientation semi-polaire  $(11-22)_{\text{GaN}}$ .

## IV.3. Caractérisations des couches semi-polaires à l'échelle locale

### IV.3.1. Observations en section

Une étude à l'échelle locale est effectuée dans le but d'analyser le comportement des défauts. En effet il est possible par des mesures CL et TEM de déterminer la nature des défauts ainsi que leur répartition spatiale.

#### IV.3.1.1. Cathodoluminescence

La Figure IV:5(a) est une image CL panchromatique à 80K en vue de section. Les points noirs sont des défauts non-radiatifs que l'on suppose être des dislocations parfaites.

La courbure des dislocations en raison de la nucléation 3D sur les facettes  $(0001)_{\text{saphir}}$  décrite précédemment au chapitre III 4.2.3.2 est ici aussi clairement visible.

La ligne pointillée jaune indique la présence d'une cavité allongée. Il est notable que les dislocations courbées semblent s'arrêter sous cette cavité.

Sur la Figure IV:5(a) on distingue une émission intense au-dessus de la facette  $(0001)_{\text{saphir}}$  qui cesse sous la cavité allongée. Dans l'intention de clarifier la nature de cette émission localisée, une cartographie CL à 80K a été réalisée.

Sur la gamme de longueur d'onde 334 nm - 408 nm, deux maximums d'émissions sont présent sur cette zone à 3.426 eV et 3.472 eV. On attribue l'émission à 3.426 eV aux BSFs de type II et l'émission à 3.472 eV à l'exciton libre A (FX A). Lorsqu'on superpose ces deux plans de luminescences (BSFs II en rouge et FX A en vert), on observe que les zones d'émissions intenses correspondent à la luminescence à 3.426 eV des BSFs. Ces dernières sont donc présentes dans la région de croissance selon  $[000-1]_{\text{GaN}}$  et ne se propagent pas au-dessus de la cavité allongée. Le reste

de l'échantillon mesuré présente un seul pic de luminescence à 3.472 eV ce qui laisse suggérer qu'il n'y a pas de BSFs dans la partie supérieure du film de GaN.

La Figure IV:5(c) montre les spectres caractéristiques de la région du GaN contenant des BSFs et libre de toutes BSFs.

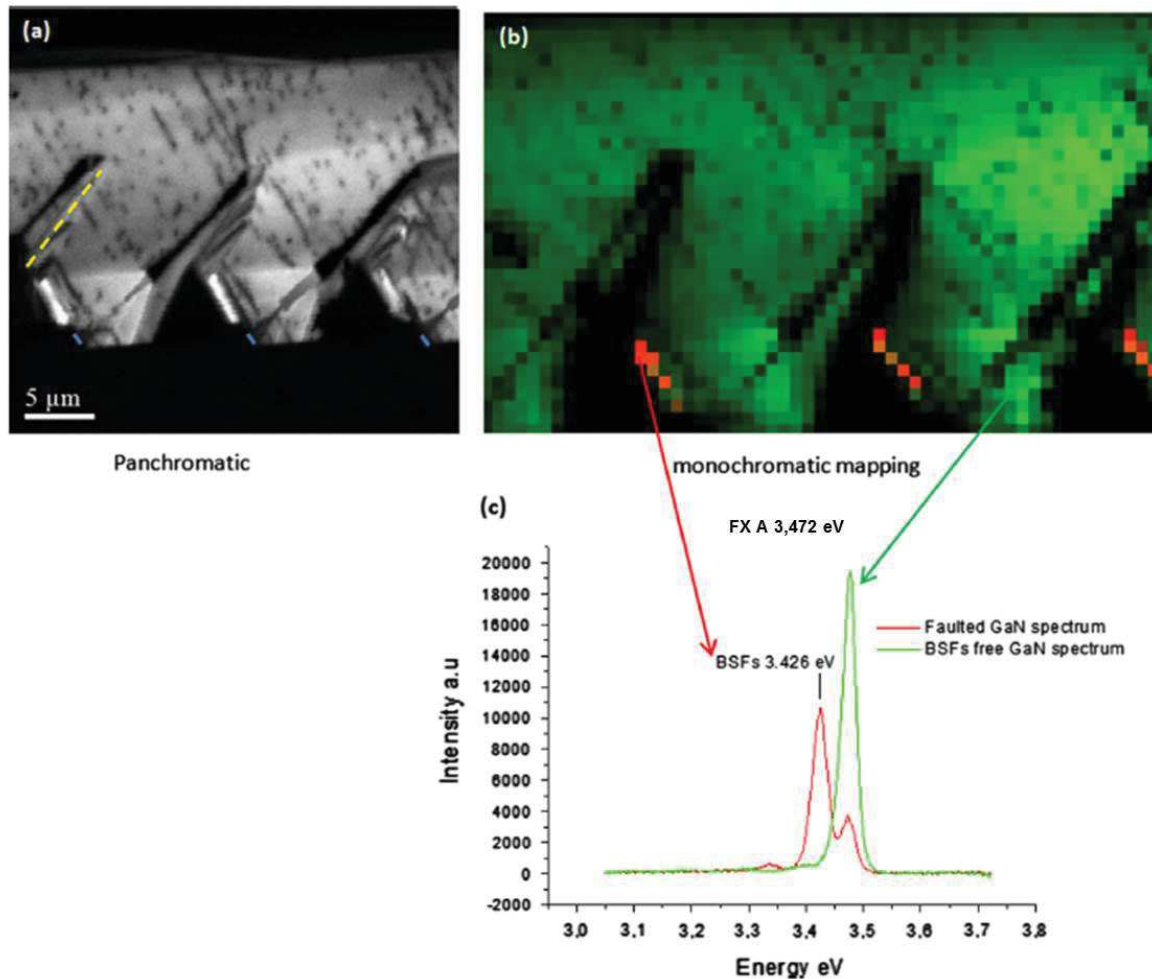


Figure IV:5 : (a) Image CL panchromatique à 80K. Les facettes (0001)<sub>saphir</sub> sont soulignées en bleu. Une cavité allongée est soulignée en pointillés jaune. (b) Superposition de deux cartographies CL monochromatique à 80K. Le signal CL est collecté sur une plage de longueur d'onde comprise entre 334 nm et 408 nm. En vert l'émission à 3.472 eV et en rouge l'émission à 3.426 eV. (c) Spectres CL correspondants. <sup>5</sup>

On observe en outre sur l'image panchromatique de la Figure IV:5(a) une zone sombre synonyme d'une quasi-absence de luminescence. Cette zone correspond à l'évolution du front de croissance de la facette (0001)<sub>GaN</sub> durant l'étape de chevauchement des cristaux (Figure IV:2(a)). On observe aussi sur la cartographie une très faible luminescence sur la gamme de longueurs d'ondes collectées au niveau du front de croissance (11-20)<sub>GaN</sub> qui s'est développé lors de cette même étape de croissance.

Dans le but d'éclaircir ce point une cartographie CL sur une gamme de longueurs d'ondes plus importante (220.6 nm – 796.8 nm) a été effectuée. Elle est représentée sur la Figure IV:6(a).

On observe alors que la partie correspondante au front de croissance  $(11-20)_{\text{GaN}}$  présente une luminescence CL à 80K dominée par l'émission de bande jaune autour de 2.16 eV ce qui explique pourquoi cette zone à une luminescence faible sur la cartographie de la Figure IV:5(b) (où le signal lumineux n'était pas collecté en deçà de 3.04 eV). Cette zone apparaît en jaune sur la Figure IV:6(a).

On remarque que la zone jaune associée à la croissance de la facette  $(11-20)_{\text{GaN}}$  et la zone noire associée à la croissance de la facette  $(0001)_{\text{GaN}}$  apparaissent et disparaissent en même temps. De plus la position de ces zones confirme que leur présence concorde avec l'utilisation des conditions de croissance suivantes utilisées pour le chevauchement des cristaux de GaN adjacents :  $P = 100 \text{ mbar}$  ;  $T = 1100^\circ\text{C}$  ;  $V/\text{III} = 500$ .

Cruz et al.<sup>8</sup> ont montré que l'incorporation d'impuretés dépend fortement de l'orientation cristalline du GaN. Ils ont aussi montré que l'épitaxie par EPVOM dans de telles conditions de croissances conduit notamment à une incorporation de carbone plus de 100 fois plus importante pour  $(0001)_{\text{GaN}}$  et plus de 10 fois plus élevée pour  $(11-20)_{\text{GaN}}$  par rapport à  $(11-22)_{\text{GaN}}$  (voir chapitre I.4).

L'incorporation de carbone dans le GaN est connue pour se traduire par une augmentation de l'émission de bande jaune et une diminution de l'émission de bord de bande<sup>9</sup>.

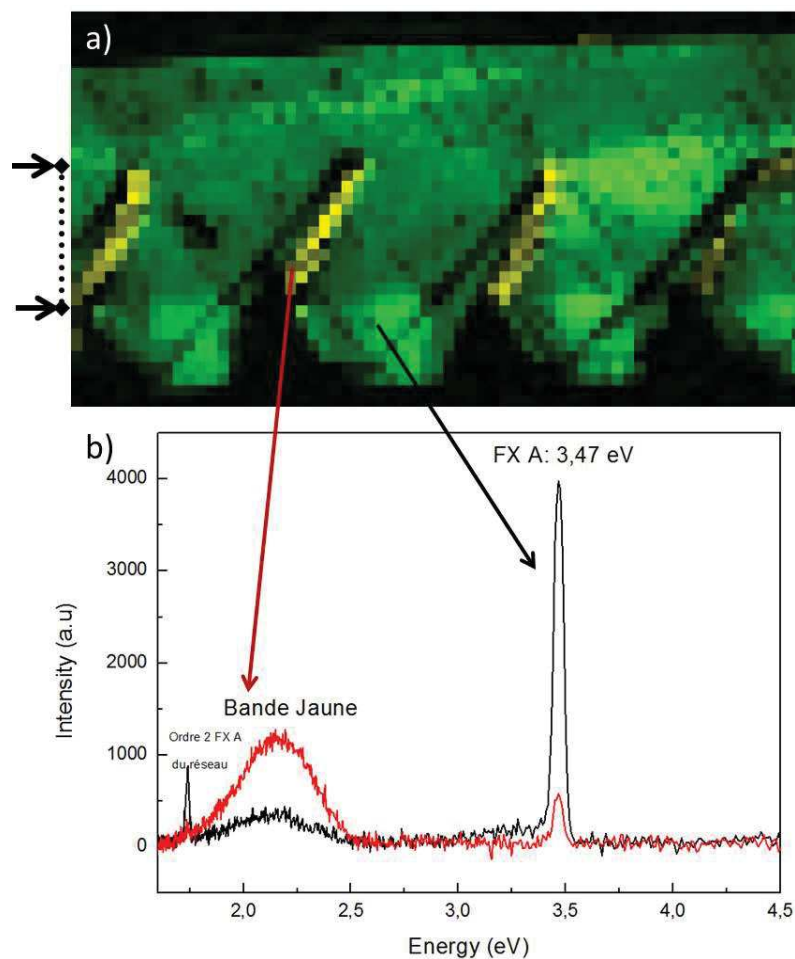


Figure IV:6 : (a) Cartographie CL monochromatique à 80K. Le signal CL est collecté sur une plage de longueur d'onde comprise entre 220.6 nm et 796.8 nm. La couleur verte correspond à l'émission à 3.47 eV et la couleur jaune à l'émission à 2.16 eV. Ces deux plans de luminescence ont été superposés.

Comme le montre la Figure IV:6(b), la luminescence du front de croissance  $(11-20)_{\text{GaN}}$  présente un tel comportement.

Concernant le front de croissance  $(0001)_{\text{GaN}}$ , d'après la référence <sup>8</sup>, l'incorporation de carbone de ce plan cristallographique est supposé être autour de  $10^{19} \text{ cm}^{-2}$  dans les conditions de croissance utilisées. On peut présumer qu'un tel niveau d'incorporation peut conduire à un matériau GaN quasi-isolant et donc tuer la luminescence de la facette  $(0001)_{\text{GaN}}$  dans ces conditions de croissance particulières.

Ces observations permettent de conjecturer que l'altération de la luminescence au niveau des fronts de croissance  $(0001)_{\text{GaN}}$  et  $(11-20)_{\text{GaN}}$  durant l'étape de chevauchement des cristaux est probablement due à une importante incorporation de carbone sur ces facettes cristallines.

### IV.3.1.2. Microscopie électronique à transmission

#### IV.3.1.2.1 Etude des défauts issus de la croissance sélective

La Figure IV:7(a) représente la vue en section par TEM de la zone contenant les défauts, sur cette image les dislocations parfaites sont en contraste. La courbure des dislocations est clairement discernable. Ces dernières se propagent ensuite dans la direction  $[11-20]_{\text{GaN}}$  jusqu'à la cavité allongée où elles se terminent.

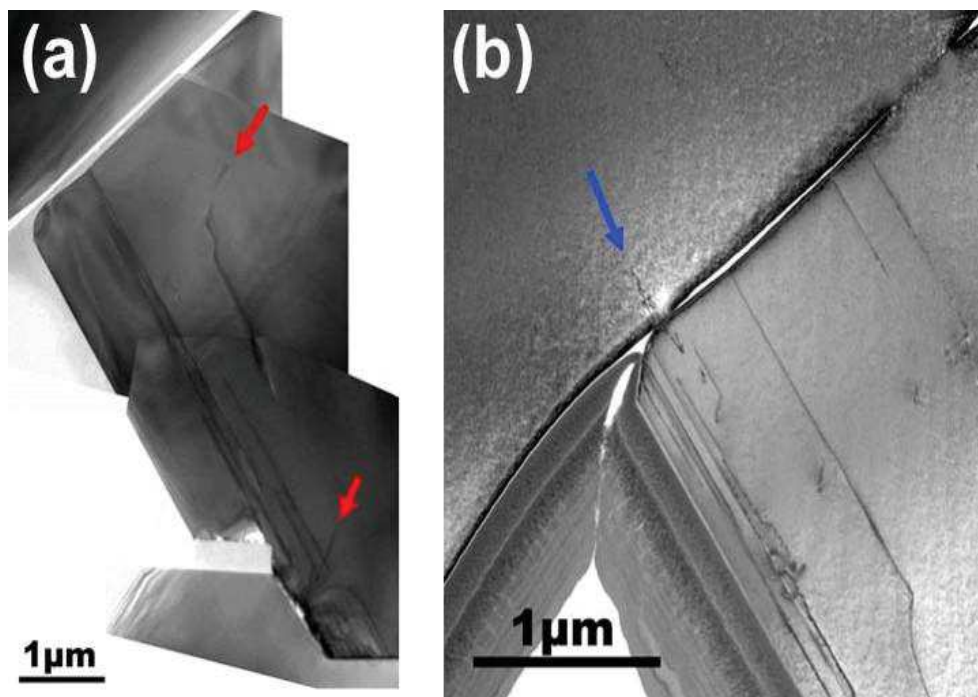


Figure IV:7 : (a) Image TEM multi faisceaux en section selon l'axe de zone  $[10-10]$  montrant le blocage des dislocations par une cavité allongée. Les dislocations échappant potentiellement au processus de blocage sont indiquées en rouge. Image STEM champ clair en section montrant l'utilité d'une cavité allongée, une dislocation traversant là où il n'y a pas de cavités est indiquée en bleu. <sup>10</sup>



On observe uniquement quelques dislocations traversantes qui échappent possiblement à cette méthode de blocage des défauts (flèches rouges). Il s'agit de dislocations qui ne se sont pas courbées pendant la phase de nucléation 3D sur la facette de saphir ou de dislocations qui se courbent une seconde fois pendant le développement du cristal de GaN et se propagent hors du plan  $(0001)_{\text{GaN}}$ .

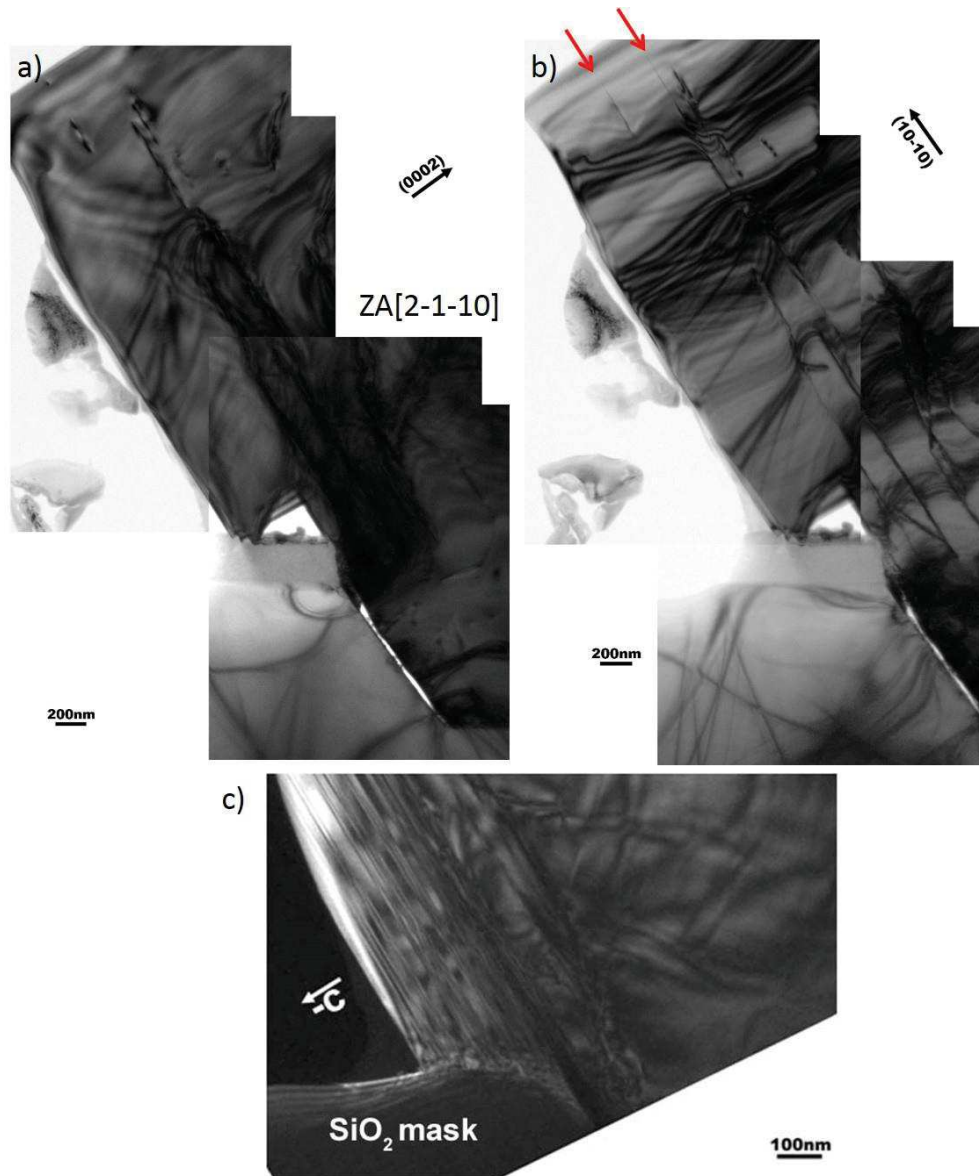


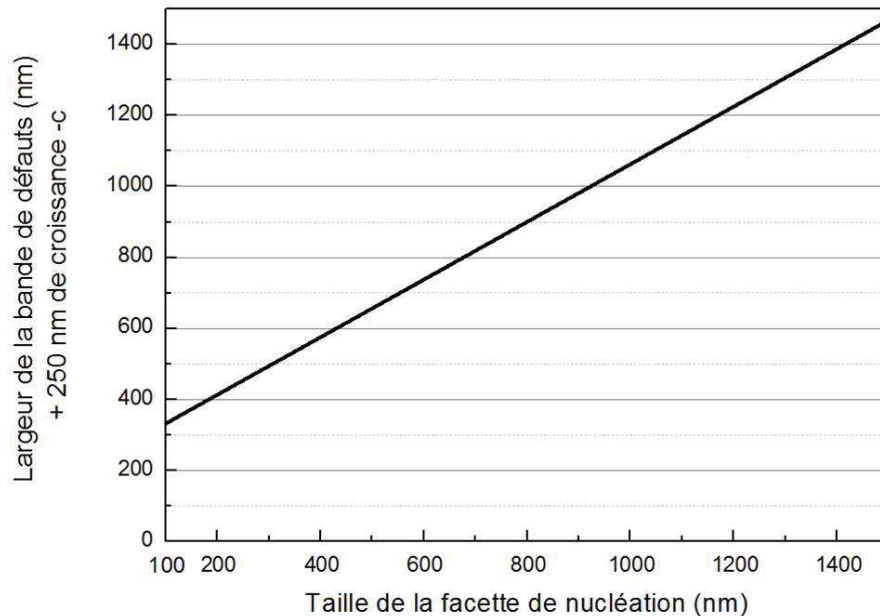
Figure IV:8 : Images TEM en section proche de l'axe de zone  $[2-1-10]_{\text{GaN}}$ . (a) Champ clair avec  $g = (0002)$ , les BSFs sont éteintes. (b) Champ clair avec  $g = (10-10)$ , les BSFs sont en contrastes (flèches rouges). (c) Champ sombre  $g = (10-10)$  de la zone de croissance - c où les conditions de croissance favorise la génération de BSFs. <sup>10</sup>

La Figure IV:7(b) montre un endroit où deux cristaux de GaN se touchent de manière non-intentionnelle au niveau de la zone fautée du cristal sous-jacent. La flèche bleue signale la présence d'une dislocation, au niveau de la zone de contact, traversant d'un cristal de GaN à l'autre. La présence d'une cavité allongée revêt donc une importance capitale pour effectuer un blocage efficace des dislocations.

La Figure IV:8(a) et la Figure IV:8(b) représentent des images TEM en section où les BSFs sont respectivement éteintes et en contrastes. Deux BSFs sont indiquées en rouge, une provient de la zone de nucléation et l'autre a été générée durant la croissance selon  $[000-1]$ .

Les conditions de croissance peuvent jouer un rôle important dans la formation de BSFs dans la région de croissance  $[000-1]$ . Par exemple l'utilisation de pressions élevées (800 à 1000 mbar) peut favoriser leur formation dans cette direction de croissance comme on peut le voir sur la Figure IV:8(c) où elles sont en contraste. Toutefois, quelle que soit leur origine, les BSFs sont bloquées lorsqu'elles rencontrent la cavité allongée.

A la fin de l'étape de chevauchement des cristaux, dans le cas où un espace est présent entre les cristaux de GaN adjacents, les seuls défauts cristallins présents sont les dislocations traversantes qui ne rencontrent pas de cavités allongées dans la zone de croissance +c.



**Figure IV:9 : Longueur minimale de la cavité allongée (largeur de la bande de bande de défauts + 250 nm de croissance dans la direction  $[000-1]$ ) en fonction de la taille de la facette de nucléation  $(0001)_{\text{Saphir}}$  pour obtenir un blocage des défauts issus de la croissance sélective (pour  $(11-22)_{\text{GaN}}$ ).**

Cependant il faut que les cavités allongées soient suffisamment grandes pour bloquer les dislocations courbées et les BSFs générées dans la zone de croissance -c. La largeur totale de la zone de défauts correspond à la largeur de la zone des dislocations courbées à laquelle on ajoute la zone de croissance dans la direction  $[000-1]_{\text{GaN}}$ .

On a vu au chapitre III 4.2.3.3 que l'on pouvait exprimer la largeur de la bande de dislocations en fonction de la taille de la facette de nucléation. Par ailleurs la largeur de la zone de croissance selon  $[000-1]_{\text{GaN}}$  est mesurée en moyenne à environ 250 nm dans les conditions de croissance qui ont été optimisées.

Ainsi on est capable de déterminer la longueur minimale nécessaire des cavités allongées afin d'obtenir un blocage de la majorité des défauts générés par la croissance sélective hétéroépitaxiale (voir Figure IV:9).

#### IV.3.1.2.2 Etude des défauts générés à la coalescence

Une fois le chevauchement réalisé, les conditions de croissance sont changées pour faciliter l'obtention d'une couche 2D. Les cristaux de GaN se rencontrent alors et coalescent.

Comme on peut l'observer sur la Figure IV:10, cette étape de coalescence est à l'origine de la création de nouveaux défauts structuraux.

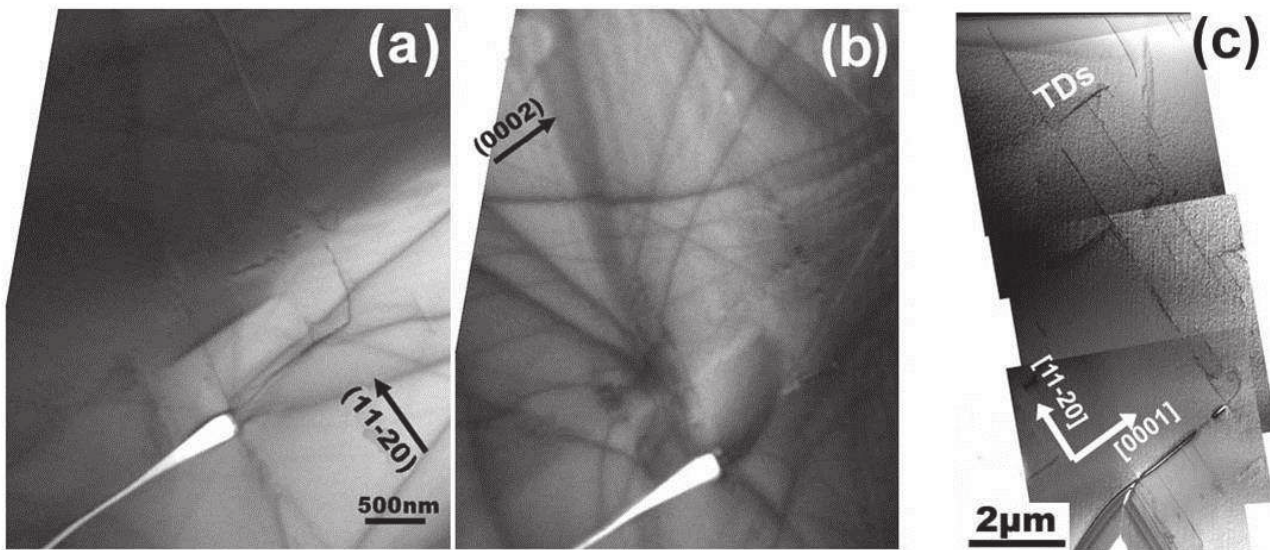


Figure IV:10 : Images TEM en champ clair proche de l'axe de zone [1-100] au niveau du joint de coalescence. (a)  $g = (11-20)$ . (b)  $g = (0002)$ . (c) Image STEM en champ clair montrant le comportement des dislocations de la cavité allongée jusqu'à la surface. <sup>10</sup>

Il s'agit d'un phénomène largement rapporté lors de la croissance de cristaux 3D hétéroépitaxiés, leur coalescence est toujours source de défauts au niveau des joints de contact <sup>11,12</sup>.

La plupart des défauts créés aux joints de coalescence sont des dislocations parfaites. Il a été observé par TEM en section, à quelques joints de coalescence la génération de BSFs, mais cela n'est clairement pas systématique.

L'utilisation des contrastes de diffraction rend possible la détermination de la nature des dislocations créées par analyse TEM. Les dislocations observées sont en contrastes lorsque  $g = (11-20)$  (Figure IV:10(a)) et éteintes lorsque  $g = (0002)$  (Figure IV:10(b)). Par conséquent il s'agit de dislocations de type a. D'une manière générale, les dislocations qui sont générées aux joints de coalescence sont des dislocations de type a et a+c.

La Figure IV:10(c) est une image STEM en section qui montre la propagation d'une dislocation depuis sa formation au joint de coalescence jusqu'à son émergence à la surface du film de GaN. Cette image est représentative du comportement de la majorité des dislocations formées durant la coalescence.

Après leur formation les dislocations traversantes se propagent dans les plans  $(11-20)_{\text{GaN}}$  puis elles se courbent dans les plans  $(0001)_{\text{GaN}}$  où elles vont traverser le film jusqu'à la surface.

Une explication du comportement particulier de ces dislocations peut être proposée utilisant le marquage des fronts de croissance des différentes facettes par des inter-couches d'AlN (voir Figure IV:4(b)).

Lorsque la coalescence se produit, la facette  $(11-20)_{\text{GaN}}$  du cristal inférieur rencontre la facette inclinée semi-polaire du cristal supérieur. Les dislocations générées sont situées dans le plan  $(11-20)$  qui forme le joint de coalescence entre les deux cristaux. A partir de là, les facettes présentes au niveau du front de croissance à l'interface de rencontre sont les facettes  $(0001)_{\text{GaN}}$  du cristal supérieur et  $(11-20)_{\text{GaN}}$  du cristal inférieur.

Comme décrit au paragraphe IV.2.2, le changement des conditions de croissance entraîne une augmentation de la vitesse du front de croissance  $(11-20)_{\text{GaN}}$ . Par conséquent, comme les inter-couches le montrent sur la Figure IV:4(b), les facettes  $(11-20)_{\text{GaN}}$  se développent au-dessus des facettes  $(0001)_{\text{GaN}}$ .

Les dislocations quant à elles suivent le front de croissance. Comme l'interface de rencontre entre les facettes  $(0001)_{\text{GaN}}$  et  $(11-20)_{\text{GaN}}$  se déplace vers le haut le long de la facette  $(0001)_{\text{GaN}}$ , les dislocations se retrouvent courbées dans les plans  $(0001)_{\text{GaN}}$ .

Rapidement l'interface de rencontre entre les deux facettes disparaît au profit d'une facette plane  $(11-22)_{\text{GaN}}$ . Les dislocations restent alors dans les plans  $(0001)_{\text{GaN}}$  jusqu'à émerger à la surface.

## IV.3.2. Observations en vue plane

### IV.3.2.1. Distribution et nature des défauts

Les observations en vue plane par TEM et par CL permettent une visualisation directe de la distribution des défauts émergents à la surface des films de GaN.

La Figure IV:11(a) représente la juxtaposition d'images TEM multi-faisceaux en vue plane selon l'axe de zone  $[22-43]_{\text{GaN}}$  et la Figure IV:11(b) représente une image CL panchromatique à 80 K.

Des zones de défauts espacées de manière périodique sont visibles. Elles sont indiquées par des flèches rouges. Leur position est corrélée à la périodicité des zones de rencontres entre les cristaux (10  $\mu\text{m}$ ) qui dépend directement de la périodicité de la structuration du substrat. Le fait que ces défauts soient alignés dans la direction  $[1-100]_{\text{GaN}}$  ainsi que les observations précédentes effectuées en section montrent que ces défauts sont issus des joints de coalescence.

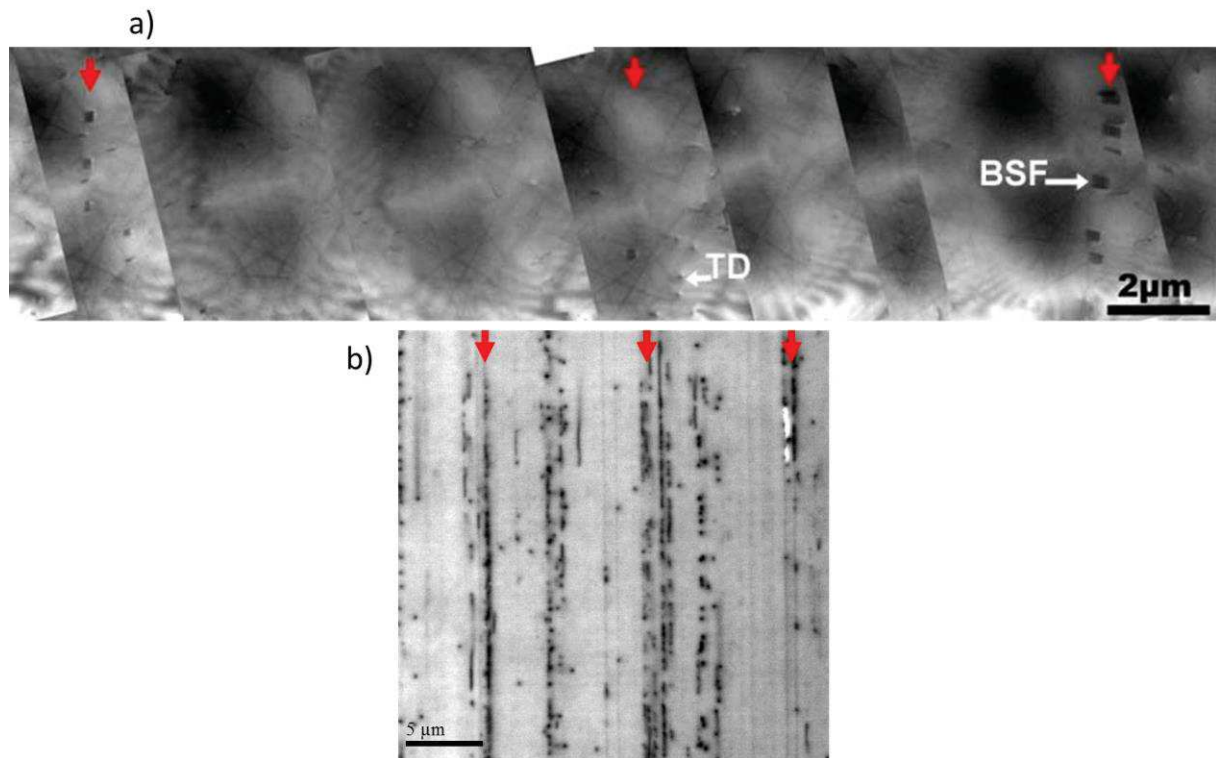
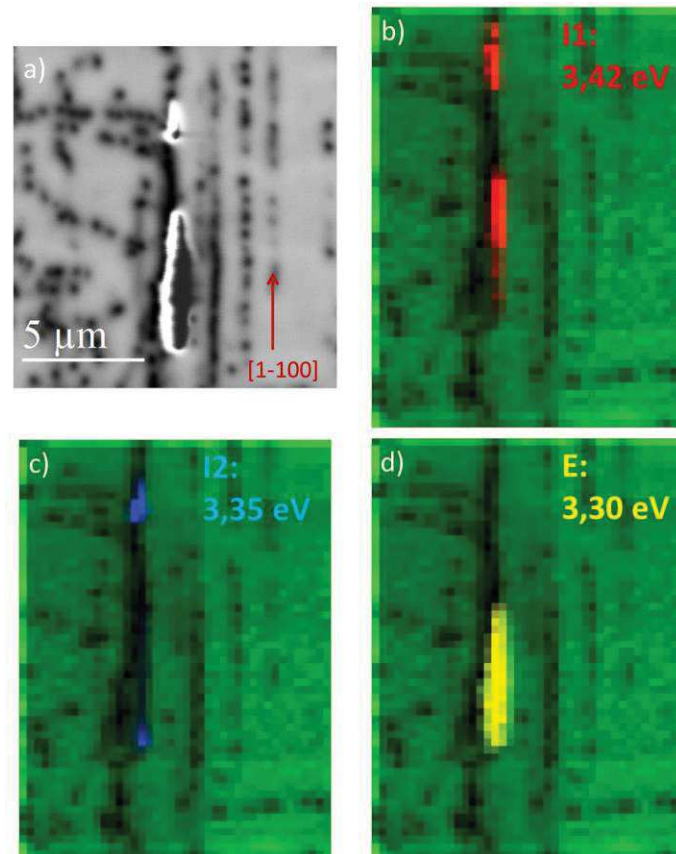


Figure IV:11 : (a) Juxtaposition d'images TEM multi-faisceaux prises selon l'axe de zone  $[22-43]_{\text{GaN}}$ .<sup>10</sup> (b) Image CL panchromatique à 80 K et 5 kV ( $28 \mu\text{m} \times 28 \mu\text{m}$ ). Les flèches rouges indiquent la position présumée des joints de coalescence. Les BSFs sont caractérisées par des franges en TEM et une luminescence intense et localisé à 80 K en CL. Les dislocations émergentes sont caractérisées par des points de variation de contraste en TEM et par des points non-radiatifs en CL.

Les défauts observés sont des dislocations traversantes et des BSFs. Les franges caractéristiques des BSFs et les points correspondant aux émergences de dislocations traversantes sont visibles sur l'image TEM.

Sur l'image de CL on distingue une distribution spatiale des défauts identique, la majorité des points noirs associés à des dislocations sont situés périodiquement tous les  $10 \mu\text{m}$  (ce qui correspond à la période de structuration de substrat et donc des joints de coalescence). Lorsque deux dislocations sont proches ( $< 200 \text{ nm}$  environ), les zones non radiatives qui leur sont associées fusionnent. Cela peut entraîner la formation de lignes non-radiatives aux endroits où les dislocations issus des joints de coalescence émergent à la surface.

Les points noirs, visibles entre les zones les plus denses en défauts, correspondent probablement aux dislocations qui échappent au procédé de blocage lié aux cavités allongées ou encore à quelques dislocations qui ont été créées aux joints de coalescence et qui se sont courbées.



**Figure IV:12 : (a) Image CL panchromatique. Cartographies CL monochromatiques qui correspondent à la superposition du plan de luminescence de FX A à 3.48 eV en vert et des plans de luminescences à (b) 3.42 eV en rouge (BSFs I1), (c) 3.35 eV en bleu (BSFs I2), (d) 3.30 eV en jaune (BSFs E).**

Quelques segments de lignes brillantes peuvent être visibles sur les images CL, cependant leur densité est très faible. Ils sont situés au niveau de la position présumée des joints de coalescence et donc alignés selon  $[1-100]_{\text{GaN}}$ . Afin de clarifier l'origine de cette luminescence localisée une cartographie a été effectuée sur une zone comprenant un de ces segments (Figure IV:12(a)).

La zone est découpée en pixels de 230 nm x 230 nm et un spectre de luminescence est réalisé sur chacun des pixels.

En dehors de la luminescence de l'exciton libre A à 3.48 eV (en vert), on observe 3 bandes de luminescences caractéristiques qui correspondent spatialement à la position du segment brillant sur l'image panchromatique. Il s'agit de l'émission lumineuse associée aux BSFs I1 autour de 3.42 eV (Figure IV:12(b)), I2 autour de 3.35 eV (Figure IV:12(c)) et E autour de 3.30 eV (Figure IV:12(d)).

On observe l'émission de différentes BSFs à la même position spatiale ce qui s'explique par le fait que l'on n'a pas ici une résolution suffisante pour ne pas exciter en même temps deux BSFs séparées de quelques centaines de nanomètres.

Les BSFs générées durant la phase de croissance sélective ont uniquement été observées à 3.42 eV (type I1). Par conséquent le mode de génération des BSFs à la coalescence est probablement différent car il conduit à la génération des 3 types de fautes d'empilements observables dans le GaN.

À plus grande échelle (voir Figure IV:13(a) ,110  $\mu\text{m}$  x 110  $\mu\text{m}$ ), on observe sur les images CL panchromatiques une émission intense et homogène caractéristique de l'émission du bord de bande GaN. La présence de segments de luminescence correspondant aux BSFs est exceptionnelle. Cela témoigne de l'efficacité du procédé de gestion des défauts qui sont issus de la croissance sélective sur saphir et du fait que la génération de BSFs aux joints de coalescence est sporadique et non-systématique.

#### IV.3.2.2. Densités de défauts

Les observations en vue plane permettent de donner une information quantitative sur la densité des défauts observables (voir chapitre II).

En raison de la faible densité de BSFs leur densité est estimée en utilisant des images panchromatiques à 80 K de 110  $\mu\text{m}$  x 110  $\mu\text{m}$ . La longueur des segments brillants correspondants aux BSFs est divisée par la surface analysée pour obtenir une valeur de densité. La densité moyenne de BSFs obtenue par observations CL sur différents échantillons est extrêmement faible, elle est inférieure à  $30\text{ cm}^{-1}$ .

La nature inhomogène de la distribution des dislocations est mise en évidence sur la Figure IV:13(c). Deux régions peuvent être distinguées. La première correspond aux régions contenant peu de défauts (bandes vertes) et la seconde aux régions situées au niveau des joints de coalescence et comportant une importante quantité de défauts (bandes bleues).

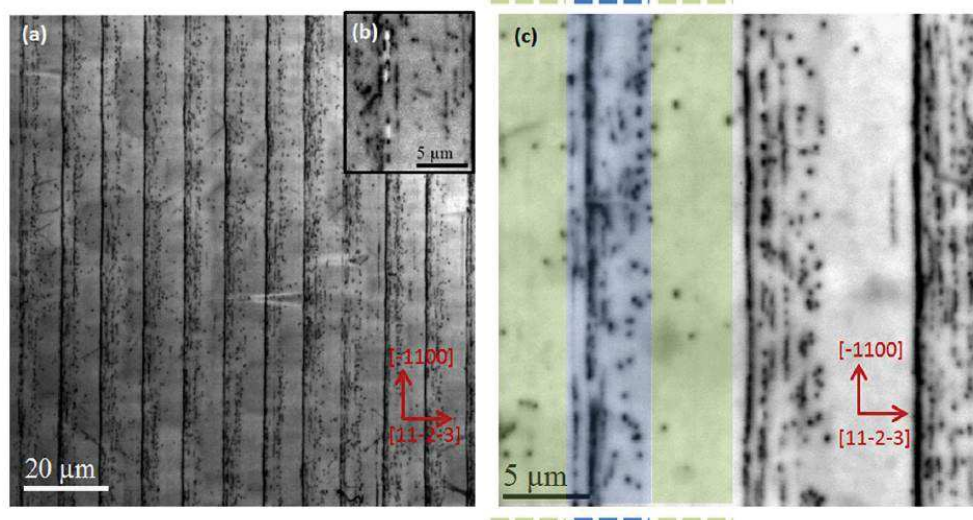


Figure IV:13 : (a) Image CL panchromatique en vue plane à 80 K et 5 kV (110  $\mu\text{m}$  x 110  $\mu\text{m}$ ). (b) Zone de défauts contenant des BSFs. (c) Image CL panchromatique en vue plane @ 80 K (28  $\mu\text{m}$  x 28  $\mu\text{m}$ ). Les régions contenant une importante et une faible densité de défauts sont colorées respectivement en bleu et en vert. <sup>5</sup>

La densité de dislocation émergentes a été estimée en comptant les points noirs sur plusieurs images CL panchromatiques de 28  $\mu\text{m}$  x 28  $\mu\text{m}$  afin d'avoir plusieurs périodes de zones « bleues / vertes »

Réalisation de pseudo substrats de GaN semi-polaire (11-22) présentant de faibles densités de défauts structuraux

(comme par exemple la Figure IV:13(c)) et provenant de plusieurs échantillons. La densité totale de dislocations et de BSFs mesurée est donnée dans le Tableau IV-1.

Type de Défaut	BSFs (cm <sup>-1</sup> )	Densité totale de dislocations (cm <sup>-2</sup> )
Technique de mesure		
CL (80K) sur plusieurs échantillons	< 30	4,1 x 10 <sup>7</sup> à 8.5 x 10 <sup>7</sup>
TEM sur un échantillon (surface analysée : 574 μm <sup>2</sup> )	70	7 x 10 <sup>7</sup>

**Tableau IV-1 : Densités de défauts mesurées à partir de vues planes CL et TEM. (Dans les deux cas la densité de BSFs est estimée à partir de la longueur totale des segments de BSFs que l'on rapporte à la surface totale analysée.)**

Pour vérifier les estimations de densités de défauts obtenues par CL, des images TEM ont été prises sur un échantillon (la difficulté de préparation rend difficile l'usage systématique du TEM) dont la densité de défauts mesurée par CL se trouve dans la moyenne des valeurs du Tableau IV-1. Une grande surface de l'échantillon a été analysée en vue plane (574 μm<sup>2</sup>) afin d'obtenir une valeur représentative. La valeur de la densité de dislocations émergentes mesurée est similaire à celles obtenues par CL. La densité de BSFs est quant à elle légèrement plus élevée par observation TEM.

Les images TEM en vue plane montrent que les fautes d'empilements ont une longueur moyenne d'environ 210 nm ce qui est bien plus faible que la longueur des segments brillants en CL. Ainsi on peut avancer qu'un segment brillant en CL est composé de plusieurs fautes d'empilements faiblement espacées (voir Figure IV:11(a)). En conséquence on devrait mesurer plus de BSFs en CL qu'en TEM. Cette contradiction peut s'expliquer par le fait qu'en CL les BSFs faiblement étendues et isolées ont leur luminescence qui peut se trouver annihilée par la présence importante de centres non radiatifs proches. Le fait que l'on observe peu de segments brillants associés à des BSFs de longueur inférieure à 0.5 μm en CL semble renforcer cette hypothèse. Par ailleurs, deux segments de BSFs proches et parallèles sont difficilement discernables par CL et sont perçus comme un seul segment de plus grande longueur, cependant la présence de deux segments parallèles n'a jamais été observée en TEM.

Enfin la zone analysée par TEM est nettement inférieure à celle analysée en CL ce qui peut expliquer la différence de mesure par une simple erreur statistique.

### IV.3.3. Description du comportement des défauts

Cette méthode de croissance en 3 étapes (nucléation sélective, chevauchement des cristaux et coalescence), appelée 3S-PSS<sup>5</sup>, permet le blocage de la plupart des défauts provenant de la croissance sélective hétéroépitaxiale.



Les défauts subsistants sont en majorité générés durant la coalescence des cristaux 3D. La Figure IV:14 résume le comportement des défauts généralement observé dans la microstructure des couches semi-polaires (11-22)<sub>GaN</sub> 3S-PSS.

Les dislocations qui se sont courbées et les BSFs qui ont été générées lors de la croissance sélective sur les facettes (0001)<sub>saphir</sub> sont bloquées soit par le masque soit par les cavités allongées. Les BSFs créés durant la phase de croissance 3D selon la direction [000-1] sont aussi annihilés par les cavités allongées surplombant les cristaux adjacents.

Les dislocations qui ne sont pas courbées initialement peuvent traverser le film de GaN dans la région de croissance [0001] des cristaux. Elles sont à l'origine des dislocations présentes en faibles densités au milieu de la période de structuration.

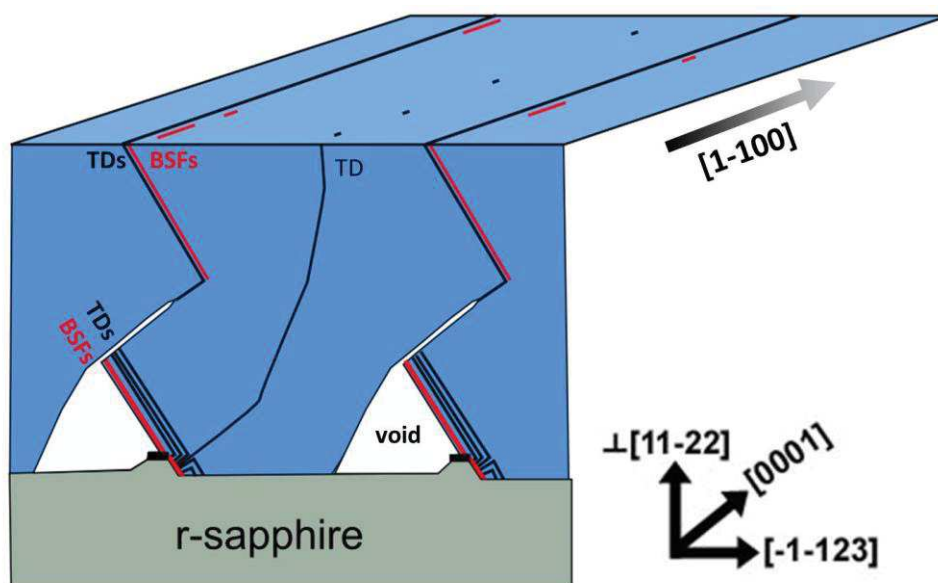


Figure IV:14 : Représentation schématique en perspective du comportement des défauts dans les couches obtenues par la méthode de croissance 3S-PSS. En noir sont représentées les dislocations et en rouge les BSFs.

Lorsque les cristaux 3D coalescent des dislocations ainsi que quelques BSFs sont générées aux joints de coalescence. Ce phénomène conduit à la présence d'une importante quantité de défauts périodiquement alignés selon la direction [1-100]<sub>GaN</sub>.

#### IV.4. Caractérisation des couches semi-polaires à l'échelle macroscopique

Dans le but d'obtenir une estimation qualitative de la qualité des films semi-polaires obtenus, d'autres techniques de caractérisations peuvent être mises en œuvre. Elles ne permettent pas une observation

directe des défauts mais peuvent permettre une caractérisation à plus grande échelle de surface (> mm<sup>2</sup>) ou de volume.

#### IV.4.1. Etude par diffraction aux rayons X

Il a été montré au chapitre II 2.1.2.1 que dans le cas des couches non/semi-polaires la largeur à mi-hauteur (FWHM) des scans symétriques en  $\omega$  pouvait varier en fonction de l'angle azimuthal  $\phi$ . L'inhomogénéité de la FWHM dans le plan n'est pas principalement en relation avec la distribution particulière des défauts présents dans les films 3S-PSS, elle semble plutôt reliée à l'hétéroépitaxie du GaN semi-polaire de manière générale<sup>13</sup>. Cependant l'amplitude entre le maximum et le minimum ainsi que la moyenne peuvent varier de manière importante en fonction de la qualité du matériau<sup>14</sup>.

La mesure de la FWHM en fonction de  $\phi$  sur 360° d'un film de (11-22)<sub>GaN</sub> réalisé selon la méthode 3S-PSS est donnée sur la Figure IV:15(a).

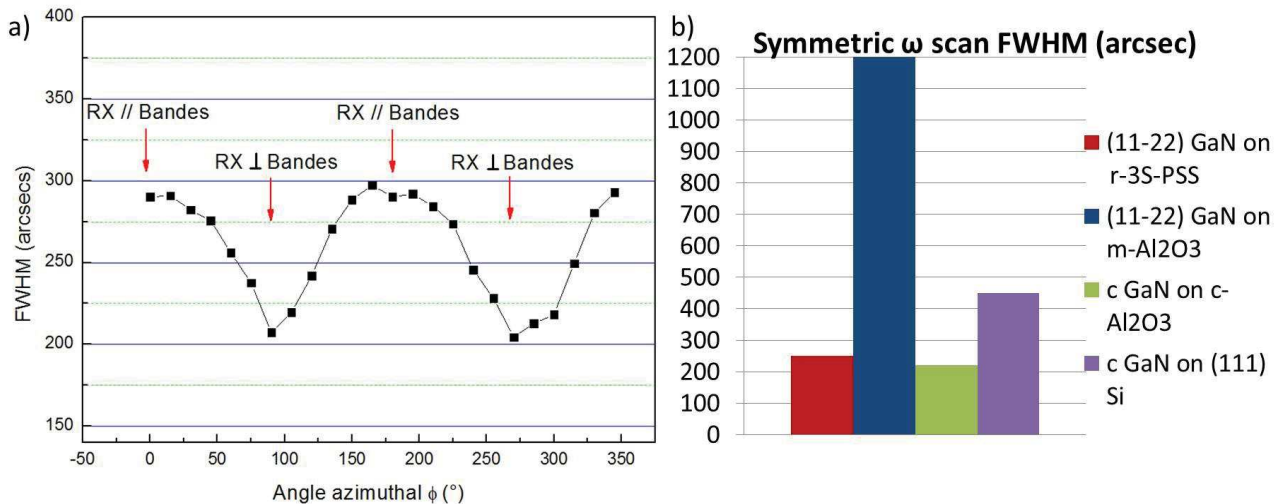


Figure IV:15 : (a) Largeur à mi-hauteur (FWHM) des scans symétriques en  $\omega$  en fonction de la rotation dans le plan sur 360°. L'orientation des bandes de structuration correspondant à [1-100]<sub>GaN</sub> par rapport à la position des rayons-X incidents est indiquée. (b) Comparatifs des valeurs moyenne de largeur à mi-hauteur en fonction des différents substrats utilisés ( ce travail en rouge, (11-22)<sub>GaN</sub> sur m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en bleu (CRHEA), (0001)<sub>GaN</sub> sur c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>15</sup>, (0001)<sub>GaN</sub> sur (111) Si<sup>16</sup>).

La valeur minimale de FWHM est ici de 204 arcsecs et la valeur maximale est de 297 arcsec.

Ces valeurs semblent correspondre respectivement, dans la majorité des cas, à un scan en  $\omega$  avec un faisceau de RX incidents perpendiculaire aux plans (0001)<sub>GaN</sub> et parallèle aux plans (0001)<sub>GaN</sub>.

La valeur de FWHM moyenne sur 360° est de 258 arcsecs. Cette valeur moyenne est comparable à celle obtenue lors de la mesure de couches de GaN polaires obtenues par hétéroépitaxie sur saphir plan c<sup>15</sup> ou silicium (111)<sup>16</sup> et elle est bien plus faible que celle des couches (11-22)<sub>GaN</sub> épitaxiées sur saphir plan m. Par conséquent, ces mesures attestent de l'excellente qualité cristalline sur une large zone de mesure (environ 1 cm<sup>2</sup>) des couches semi-polaires réalisées.

## IV.4.2. Etude de l'état de surface par microscopies

### IV.4.2.1. Observations par microscopie à balayage (SEM) et cathodoluminescence (CL)

Une étude a été effectuée dans la perspective d'obtenir la surface la moins rugueuse possible sans engendrer de dégradations structurales et optiques des films de GaN semi-polaires.

La Figure IV:16 présente quelques exemples montrant l'influence que peuvent avoir les conditions de croissance à la coalescence sur la surface et la cathodoluminescence des films (11-22)<sub>GaN</sub>.

L'utilisation de faibles température, pression et ratio V/III (Figure IV:16(a)) conduit à une rugosité importante en forme de « flèches » et à la création systématique de BSFs aux joints de coalescence. L'usage de ces conditions conduit par ailleurs à la formation d'importantes aspérités de GaN d'orientation non définie au sommet des flèches.

En augmentant significativement la température et la pression dans le réacteur (Figure IV:16(b)) la topologie de surface s'améliore. Cependant on observe des lignes noires obliques pouvant être associées à des dislocations. Elles correspondent à la l'intersection des plans  $\{1-100\}_{\text{GaN}}$  avec la facette (11-22)<sub>GaN</sub>. L'explication de leur origine n'est pas claire à ce jour. Okada et al. avancent qu'il s'agirait de dislocations issues des plans de glissements  $\{1-100\}_{\text{GaN}}$  qui permettraient de diminuer la contrainte de cisaillement dans le cristal <sup>17</sup>.

Dans le cadre de cette thèse, leur présence semble être corrélée à l'utilisation de pressions élevées lors de la croissance par EPVOM.

En utilisant un ratio V/III élevé avec une température de 1050 °C et une pression de 250 mbar (Figure IV:16(c)), on remarque une diminution de l'intensité de bande jaune par rapport à l'intensité du bord de bande dans les spectres de luminescence (pas présentées ici). On peut attribuer cette évolution à l'augmentation de la température et du flux d'ammoniac. Ces conditions semblent limiter l'incorporation d'impuretés dans (11-22)<sub>GaN</sub>. Par ailleurs 250 mbar est une pression de croissance encore trop élevée comme l'atteste la présence de quelques lignes obliques non radiatives. L'aspect de surface semble s'être dégradé mais aucune aspérité de GaN n'est présente au sommet des flèches.

Enfin à plus haute température avec un fort ratio V/III et une faible pression Figure IV:16(d), la surface s'améliore considérablement et pratiquement plus de rugosité en forme de flèches n'est observable. La CL atteste de la bonne qualité structurale et optique des films coalescés dans ces conditions de croissance.

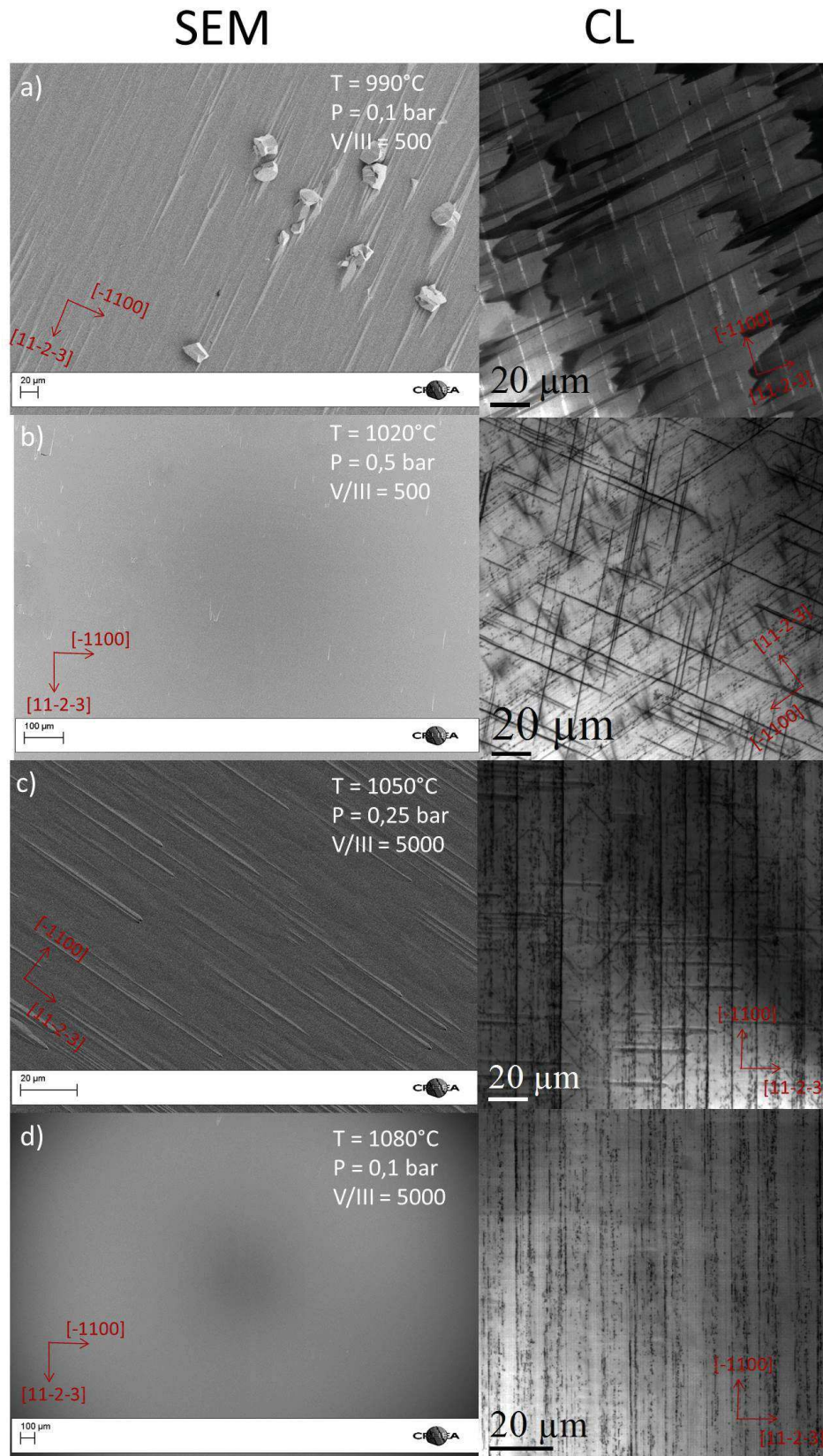


Figure IV:16 : Images SEM et CL panchromatique à 80K et 5 kV pour différentes conditions de croissance appliquées à l'étape de coalescence.

#### IV.4.2.2. Microscopie à force atomique (AFM)

##### IV.4.2.2.1 Directement après épitaxie

La Figure IV:17(a) et la Figure IV:17(b) représentent des images topographiques AFM après épitaxie d'une surface de respectivement  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  et de  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  (la direction de balayage de la pointe AFM est selon  $[1-100]_{\text{GaN}}$ ). Les conditions de croissances ont été optimisées pour obtenir la rugosité la plus faible possible (voir Figure IV:16(d)).

En observant une surface de  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  on remarque que la surface obtenue par croissance EPVOM présente une rugosité en forme de picots à l'échelle nanométrique ( $2\ \text{nm} \pm 1\ \text{nm}$  de hauteur).

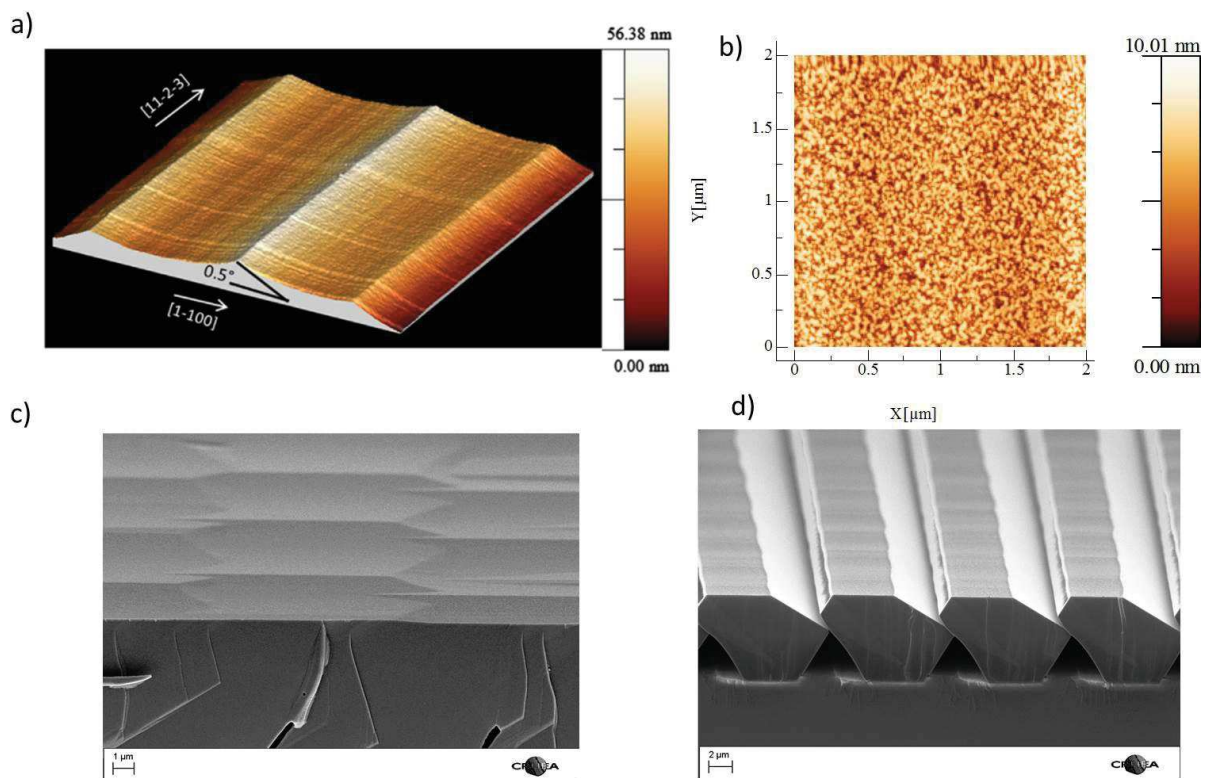


Figure IV:17 : (a) Image AFM de la topologie de surface en 3D ( $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ ). (b) Image AFM de la topologie de surface en 2D ( $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ ). Images SEM en section avec un tilt de  $25^\circ$ . (c) film coalescé. (d) cristaux après chevauchement.

À l'échelle d'une période de structuration ( $10\ \mu\text{m}$ ) on observe une rugosité sous forme de « vaguelettes » de  $5\ \mu\text{m}$  de largeurs orientées perpendiculairement par rapport à la structuration du substrat. Ces vaguelettes sont difficilement distinguables par SEM en vue plane mais si on observe l'échantillon en vue en section avec un tilt de  $25^\circ$  on peut la mettre en évidence (Figure IV:17(c)). On remarque que cette rugosité ne semble pas liée directement à la structuration.

Cette rugosité particulière est déjà observable avant coalescence des cristaux comme le montre la Figure IV:17(d), cette rugosité semble inhérente au procédé de croissance employé et pourrait donc ne

pas pouvoir être évité. Cela est corroboré par le fait que les diverses optimisations des conditions de croissance effectuées par EPVOM n'ont pas permis d'obtenir une surface plus plane.

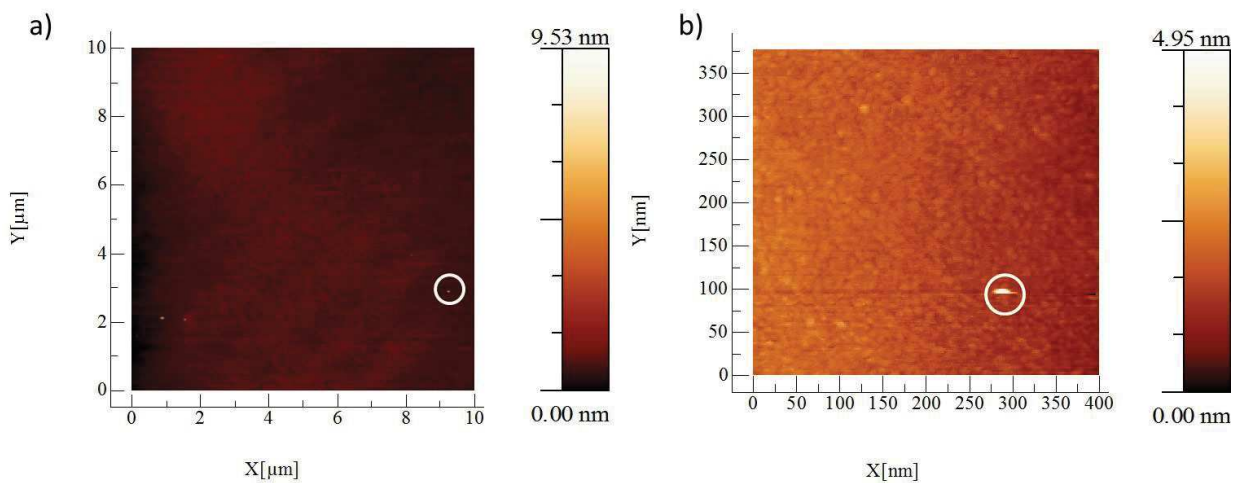
La moyenne quadratique de la rugosité résiduelle de surface (RMS) est de 8 nm +/- 2 nm pour un scan dans la direction  $[1-100]_{\text{GaN}}$  sur une surface de  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ .

Cette rugosité sous forme de vaguelette pourrait induire des inhomogénéités en ce qui concerne l'épaisseur des puits quantiques qui constituent la zone active des DELs. Ces variations d'épaisseurs peuvent élargir le spectre d'émission des dispositifs et conduire localement à la relaxation des puits quantiques.

Il est notable par ailleurs que l'optimisation des conditions de coalescence a permis d'éliminer la rugosité « en ardoise » ou en « pointe de flèche » que l'on peut retrouver couramment dans la littérature traitant des films  $(11-22)_{\text{GaN}}$ <sup>18, 19, 20</sup>.

#### IV.4.2.2 Après polissage mécano-chimique (CMP)

Afin d'améliorer les caractéristiques de la topologie de surface, des films semi-polaires coalescés obtenus par la méthode 3S-PSS ont subi un polissage mécano-chimique (CMP) réalisé par l'entreprise NOVASIC (France). Entre 1.5  $\mu\text{m}$  et 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de matière ont été enlevés.



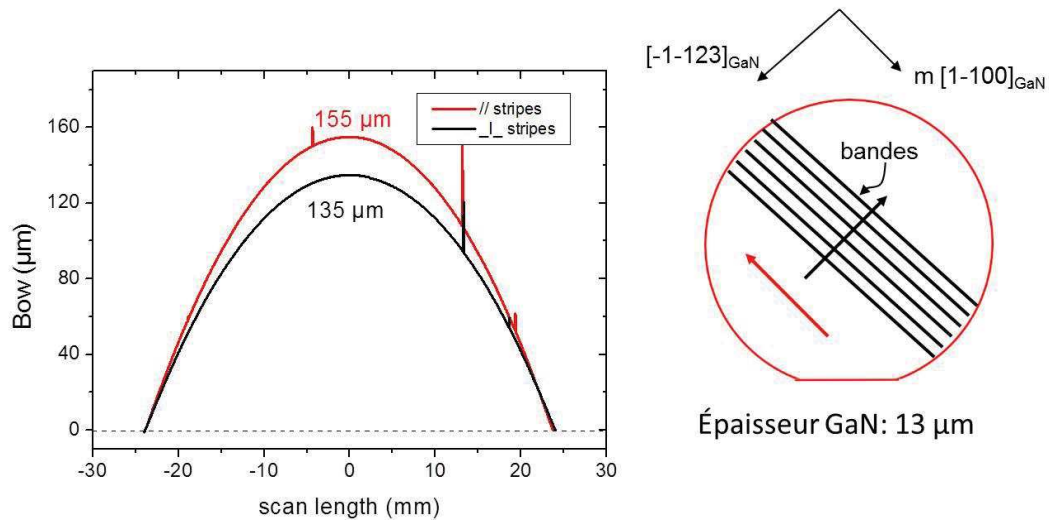
**Figure IV:18 : Images AFM topologiques. (a)  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ . (b)  $400 \text{ nm} \times 400 \text{ nm}$ . Les artefacts de polissages sont entourés en blanc.**

La surface obtenue après optimisation des conditions de polissage de  $(11-22)_{\text{GaN}}$  est visible sur la Figure IV:18(a). La RMS est inférieure au nanomètre. Une telle rugosité est acceptable pour la réalisation de puits quantiques.

Des artefacts de polissage sont visibles sous la forme de pics d'environ 10 nm de haut (entourés en blanc). Par ailleurs on n'aperçoit pas de marches atomiques lorsqu'on observe une surface de  $400 \text{ nm} \times 400 \text{ nm}$ .

### IV.4.3. Mesure de la courbure

La Figure IV:19 montre une mesure au profilomètre de la courbure d'un pseudo-substrat semi-polaire de taille de diamètre 2 pouces. L'épaisseur de la couche de GaN est d'environ  $13 \mu\text{m} \pm 0.5 \mu\text{m}$  d'après la mesure de la période des oscillations du signal réfléchi obtenu par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).



**Figure IV:19 : Mesure profilométrique d'un pseudo-substrat semi-polaire de diamètre 2 pouces. En rouge la direction de la mesure est parallèle à la structuration du substrat, en noir elle est perpendiculaire.**

La mesure de la courbure dans la direction  $[1-100]_{\text{GaN}}$  est légèrement supérieure que dans la direction  $[-1-123]_{\text{GaN}}$ . Cet écart pourrait être une des explications au fait que la FWHM des mesure DRX de la Figure IV:15 est aussi plus élevée dans cette direction-là.

Cette valeur de courbure est comparable à celle d'un film de GaN polaire sur saphir d'épaisseur équivalente. Pour ce qui est de l'origine de la courbure elle est due à la différence des coefficients de dilation thermique entre le GaN et le saphir (voir Tableau II.1), ce qui entraîne une forte mise en contrainte compressive au refroidissement <sup>21</sup>.

### IV.4.4. Etude par photoluminescence

La Figure IV:20 montre un spectre de photoluminescence (PL) typique d'un film  $(11-22)_{\text{GaN}}$  réalisé par la méthode de croissance 3S-PSS. Le spectre présente de nombreuses transitions habituellement masquées par la présence d'une importante densité de BSFs dans les films semi-polaires <sup>22</sup>.

Les transitions optiques à 13 K de l'exciton lié au donneur neutre ( $D^0X$ ) et de l'exciton libre A (FX A) se situent respectivement à 3.482 eV et à 3.488 eV ce qui dénote d'une contrainte globale du film de type compressive.

Les répliques phonons LO des transitions  $D^0X$  et FX A sont clairement identifiables.

Le pic d'émission à 3.458 eV semble correspondre à la réplique à deux électrons de  $D^0X$ .

Par ailleurs, on note l'absence de larges bandes d'émission correspondant à la présence de BSFs (si on prend en compte la contrainte la bande d'émission des BSFs II devrait se trouver autour de 3.43 eV).

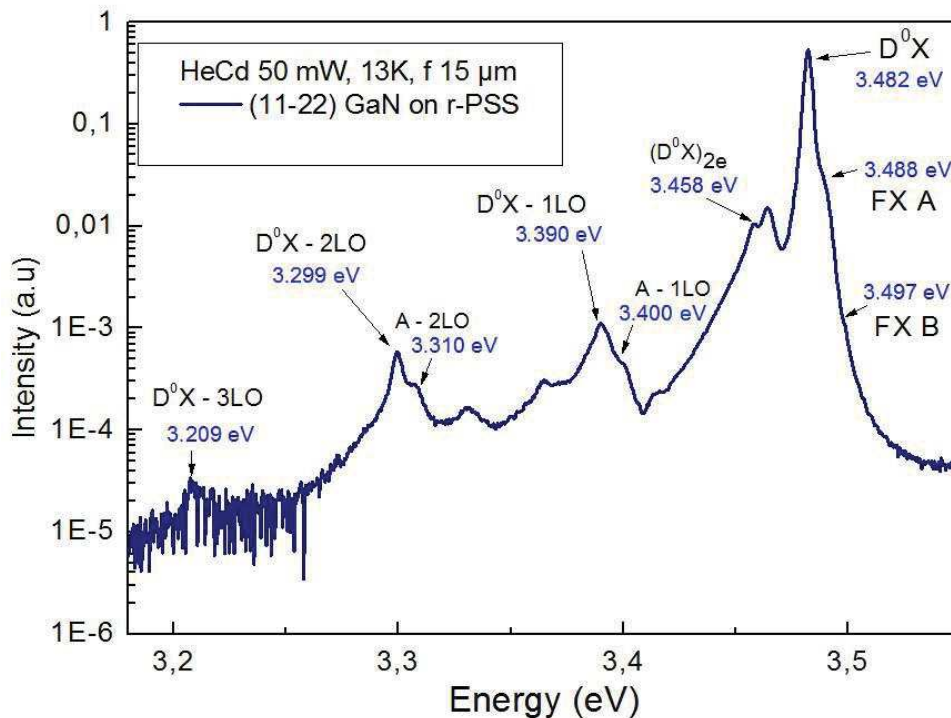


Figure IV:20 : Spectre PL @13K d'un film (11-22)<sub>GaN</sub> réalisé par la méthode 3S-PSS dans le réacteur 3x2'' Thomas Swann.

En fonction du dopage résiduel de type n, les couches obtenues dans le réacteur 3x2'' Thomas Swann ont une transition D<sup>0</sup>X qui a une largeur à mi-hauteur comprise entre 3 et 5 meV.

Les couches obtenues dans le réacteur 1x2'' à géométrie verticale « homemade » présentent une largeur à mi-hauteur plus élevée, comprise entre 7 et 10 meV en raison d'un dopage résiduel bien plus élevé (qui est estimé de  $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  à  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  en associant la largeur à mi-hauteur du bord de bande à la densité de porteur de type n d'après la référence <sup>23</sup>). Il est notable qu'aucune différence de dopage résiduel n'est observée dans le cas des films de GaN polaire. L'orientation cristallographique de la surface joue un rôle important dans l'incorporation d'impuretés dans le GaN <sup>8</sup>.

En ce qui concerne les émissions de bande jaune et de bande bleue, elles sont similaires à ce que l'on peut observer sur GaN polaire.

#### IV.4.4.1. Mesure multipoints sur un pseudo-substrat semi-polaire de taille de diamètre 2 pouces

Il est important que les caractéristiques des films de GaN semi-polaires soient homogènes sur l'ensemble du pseudo-substrat pour réaliser des dispositifs industrialisables. Pour vérifier cela des mesures de PL à 15 K ont été effectuées en plusieurs endroits pour évaluer la variation des propriétés optiques. Un profil a été réalisé perpendiculairement et parallèlement au méplat du pseudo-substrat



comme décrit sur la Figure IV:21(a). Un point de mesure a été pris tous les millimètres à partir du bord jusqu'à 30 mm (limite du vernier de déplacement).

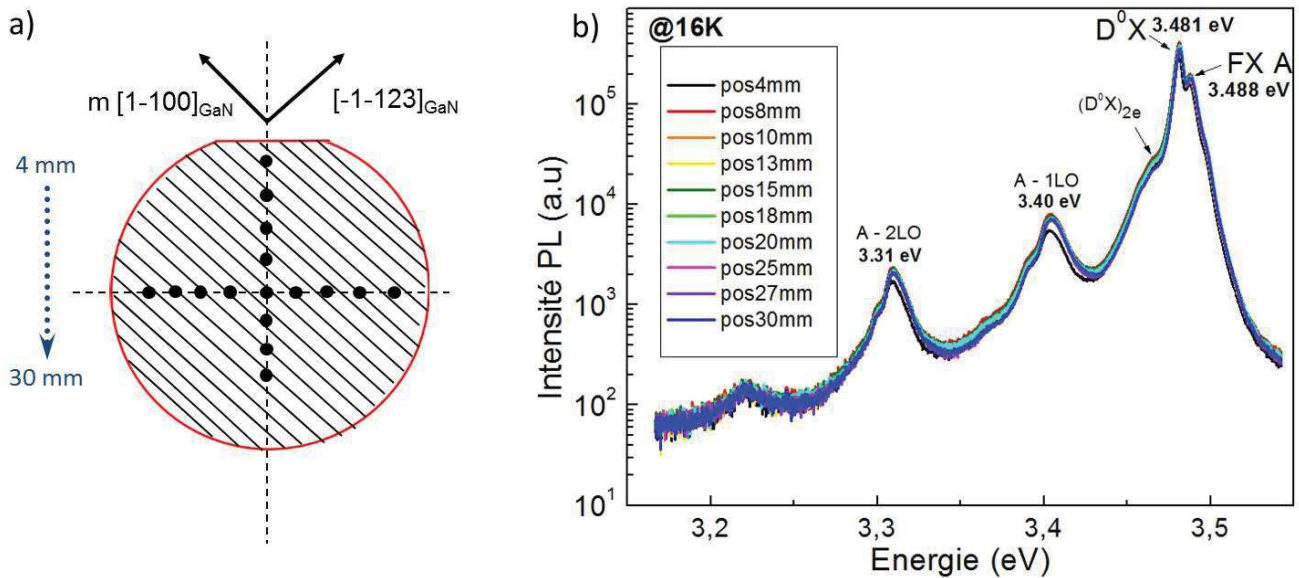


Figure IV:21 : (a) Représentation schématique de la mesure PL multipoints sur une plaque de diamètre 2 pouces. (b) Superposition de 10 mesures PL à 16 K prises le long de la perpendiculaire au méplat.

La Figure IV:21(b) où sont représentées 10 mesures PL prises perpendiculairement au méplat montre que les transitions optiques ne varient pas quelle que soit la position de mesure. On observe une superposition quasi-parfaite des spectres de luminescences et aucun pic d'émission associé au BSFs n'est visible.

De plus on peut noter que l'intensité de l'émission de bord de bande est constante sur l'ensemble de la plaque et que les mesures PL prises dans la direction parallèlement au méplat sont de nature identique. Par conséquent on peut légitimement supposer que la plaque présente des propriétés optiques homogènes qui sont d'excellente qualité sur l'ensemble de la surface de diamètre 2 pouces.

#### IV.4.5. Etude des pièges de porteurs par spectroscopie de niveau profond

Cette étude a été réalisée en collaboration avec X.S. Nguyen du laboratoire Low Energy Electronic Systems (MIT-Singapour).<sup>24</sup>

La méthode de caractérisation par spectroscopie transitoire de niveau profond (DLTS) se base sur l'émission de porteurs à partir des pièges au niveau d'une zone de charge d'espace (ZCE). La variation de la capacité de la ZCE dans le temps en fonction de différentes températures permet remonter à l'énergie d'activation des pièges de niveau profond<sup>25</sup>. La DLTS permet de trouver la présence de pièges dans le gap jusqu'à 1 eV en dessous de l'énergie de la bande de conduction ( $E_c$ ). Les niveaux plus profonds peuvent être sondés par la spectroscopie optique de niveau profond (DLOS). La DLOS

analyse le transitoire de photo-capacitance provenant de la photoémission des niveaux profonds contenus dans la ZCE.

Les mesures de DLTS et DLOS ont été effectuées sur une diode Schottky (0.09 mm<sup>2</sup> de surface totale) qui a été réalisée sur une couche de GaN (11-22) préalablement dopé n (autour de 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>) et obtenue par la méthode 3S-PSS. En conséquence seuls les pièges de type accepteurs peuvent être mesurés. Les différents niveaux d'énergie des pièges détectés sont répertoriés dans le Tableau IV-2.

Méthode	Niveau d'énergie des pièges (eV)	Densité (cm <sup>-3</sup> )	Section de capture (cm <sup>2</sup> )	Nature du piège	Références
DLTS	E <sub>T1</sub> =E <sub>C</sub> - 0.24	6.1x10 <sup>14</sup>	4.3x10 <sup>14</sup>	-Attribué aux complexes O <sub>N</sub> . -Attribué aux complexes impliquant une lacune de Ga, observé dans le GaN plan-m	26 27 28, 29
	E <sub>T2</sub> =E <sub>C</sub> - 0.41	2.5x10 <sup>14</sup>	2.6x10 <sup>17</sup>	Défaut ponctuel, observé dans le GaN plan-c sur saphir-c	30, 31
DLOS	E <sub>T3</sub> =E <sub>C</sub> - 0.87	4.1x10 <sup>15</sup>	N/A	Observé dans le GaN plan-c	32
	E <sub>T4</sub> =E <sub>C</sub> - 1.15	3.1x10 <sup>15</sup>	N/A	Similaire au niveau rapporté à Ec-1.25 dans GaN plan-m	28
	E <sub>T5</sub> =E <sub>C</sub> - 3.26	8.0x10 <sup>15</sup>	N/A	Attribué aux impuretés accepteurs de type C <sub>N</sub> . Observé dans le GaN plan-m et plan-c	28, 33

Tableau IV-2 : Pièges de niveau profond mesurés dans un film semi-polaire 3S-PSS de type n. <sup>24</sup>

Cinq différents pièges de niveau profond sont présents. Tous ont déjà été observés dans GaN (0001) et/ou (1-100). Le piège dominant est E<sub>T5</sub> = E<sub>C</sub> - 3.26, il peut être associé à la présence d'impuretés carbonées. La densité totale de pièges est d'environ 2x10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup> ce qui comparable à la densité présente dans les couches de GaN polaire qui possèdent une densité de dislocations similaire <sup>34</sup>.

#### IV.4.6. Mesures électriques

En raison de la répartition isotrope des défauts selon [1-100]<sub>GaN</sub> (Figure IV:14), on peut s'interroger sur les propriétés de transport électrique des films de GaN semi-polaires obtenus en fonction du sens de polarisation électrique. Pour ce faire une étude de la résistance d'un film 3S-PSS a été conduite par Y. Cordier (CRHEA).

La géométrie de la mesure est décrite par la Figure IV:22 et les résultats obtenus sont visibles dans le Tableau IV-3.

On note que la résistance du film est environ 12 % plus faible dans la direction [1-100]<sub>GaN</sub> par rapport à la direction [11-2-3]<sub>GaN</sub> (25% en comparant les R<sub>caré</sub>).

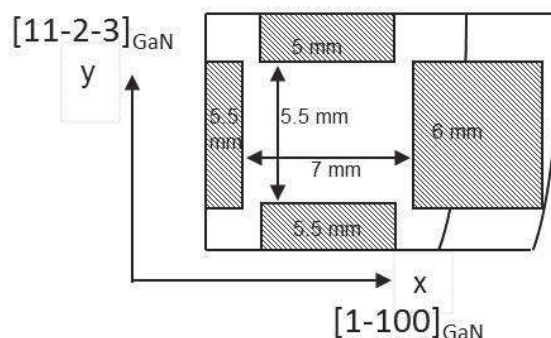


Figure IV:22 : Représentation schématique de la disposition des contacts ohmiques Ti/Al/Ni/Au. Les directions de mesures sont indiquées (Y. Cordier, communication privée). (La direction de la structuration du substrat est alignée avec  $[1-100]_{\text{GaN}}$ ).

Direction $[1-100]$	Courant (mA)	Rxx ( $\Omega$ )	R ( $\Omega$ /carré)
X	0.1	9.6	7.5
X	1	9.39	7.38
X	10	9.36	7.35
X	100	9.35	7.35
Direction $[11-2-3]$	Courant (mA)	Rxx ( $\Omega$ )	R ( $\Omega$ /carré)
Y	0.1	11	10
Y	1	10.8	9.8
Y	10	10.78	9.8
Y	100	10.8	9.8

Tableau IV-3 : Récapitulatif des mesures électriques « 4-pointes » effectuées (échantillon provenant du réacteur « homemade »).

Par ailleurs la résistance reste quasi-constante lorsqu'on augmente le courant appliqué et ce quel que soit la direction ce qui dénote de bons contacts ohmiques.

En conclusion, l'influence de l'isotropie des défauts sur la résistance du film semi-polaire est faible et cela ne devrait pas affecter significativement les propriétés des dispositifs optoélectroniques réalisés.

Les mesures C(V) font état d'un dopage résiduel de type n d'environ  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et de  $1.0 \pm 0.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  pour les échantillons provenant respectivement du réacteur « homemade » et du réacteur Thomas Swan. Les mesures de spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) expliquent cette différence entre les réacteurs. En effet, les films semi-polaires du réacteur « homemade » présentent une concentration d'oxygène de  $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  et une concentration de silicium de  $1.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (éléments de type donneur d'électrons). Les échantillons semi-polaires issus du réacteur Thomas Swan ont quant à eux des concentrations similaires à celles des films de GaN polaire non intentionnellement dopé ( $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (oxygène) et  $< 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (silicium)).

## IV.5. Etude de la contrainte des pseudo-substrats semi-polaires (11-22)<sub>GaN</sub>

### IV.5.1. Evolution de la contrainte avant et après coalescence

Une estimation qualitative de la contrainte globale du film épitaxié peut être déterminée par PL. Un spectre PL a été mesuré sur un film non-coalescé où la croissance a été arrêtée après le chevauchement des cristaux adjacents et un autre a été mesuré sur un film coalescé correspondant à la poursuite de la croissance à partir des cristaux précédents.

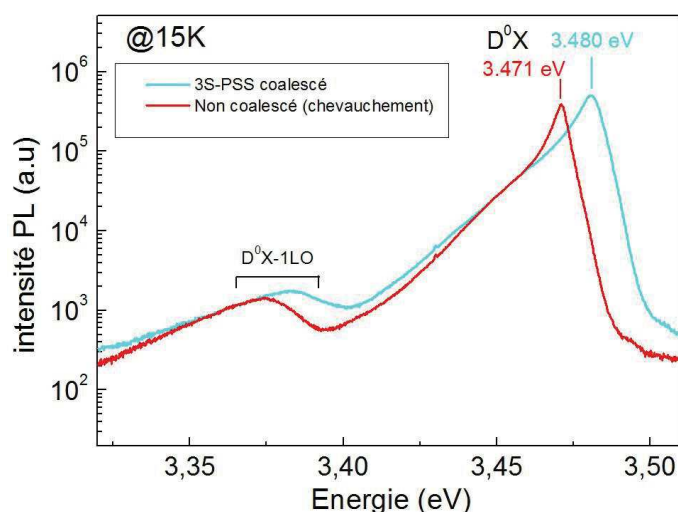


Figure IV:23 : Spectres de luminescence PL à 15K avant la coalescence (rouge) et après la coalescence (cyan) mesurés dans les mêmes conditions expérimentales (couches épitaxiées dans le réacteur « homemade »).<sup>5</sup>

Cette étude PL a été effectuée sur des échantillons épitaxiés dans le réacteur « homemade » à géométrie verticale, ce qui se traduit par un dopage résiduel type n significatif des couches semi-polaires (estimé ici à  $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). Cela est visible à l'élargissement du pic d'émission  $D^0X$  sur la Figure IV:23.

Le pic  $D^0X$  du film non-coalescé situé à 3.471 eV est décalé vers les plus basses énergies si on le compare à celui de l'échantillon coalescé (3.480 eV). Gil et al. ont montré que la position de l'émission de bord de bande est sensible à l'état de contrainte des couches épitaxiées<sup>35</sup>. La position du pic  $D^0X$  à 15 K de la couche non-coalescée indique que le GaN est entièrement relaxé lors de l'étape de chevauchement des cristaux. La contrainte compressive entraîne l'augmentation de l'énergie qui correspond à l'émission de bord de bande. Par conséquent après la coalescence des cristaux 3D et le refroidissement post-croissance, le GaN se trouve dans un état de contrainte compressive. On a ici obtenu une estimation qualitative de la contrainte globale de l'échantillon à grande échelle.

## IV.5.2. Distribution de la contrainte à l'échelle locale à la surface des films coalescés

Les variations de la contrainte de surface à l'échelle locale (qui correspond à l'ordre de grandeur de la période de structuration) peuvent entraîner des fluctuations de l'incorporation d'atomes d'indium et d'aluminium dans le GaN.

Pour étudier la contrainte à l'échelle locale, des mesures CL à 80 K ont été effectuées sur la zone imagée en mode panchromatique (visible sur la Figure IV:24(a)).

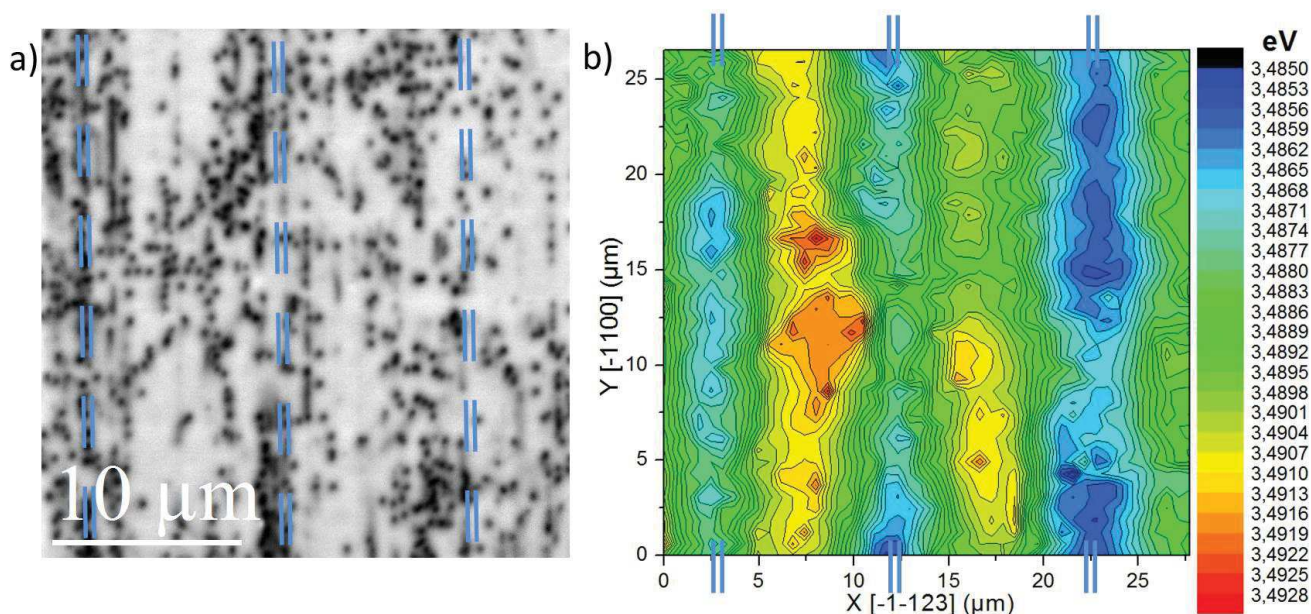
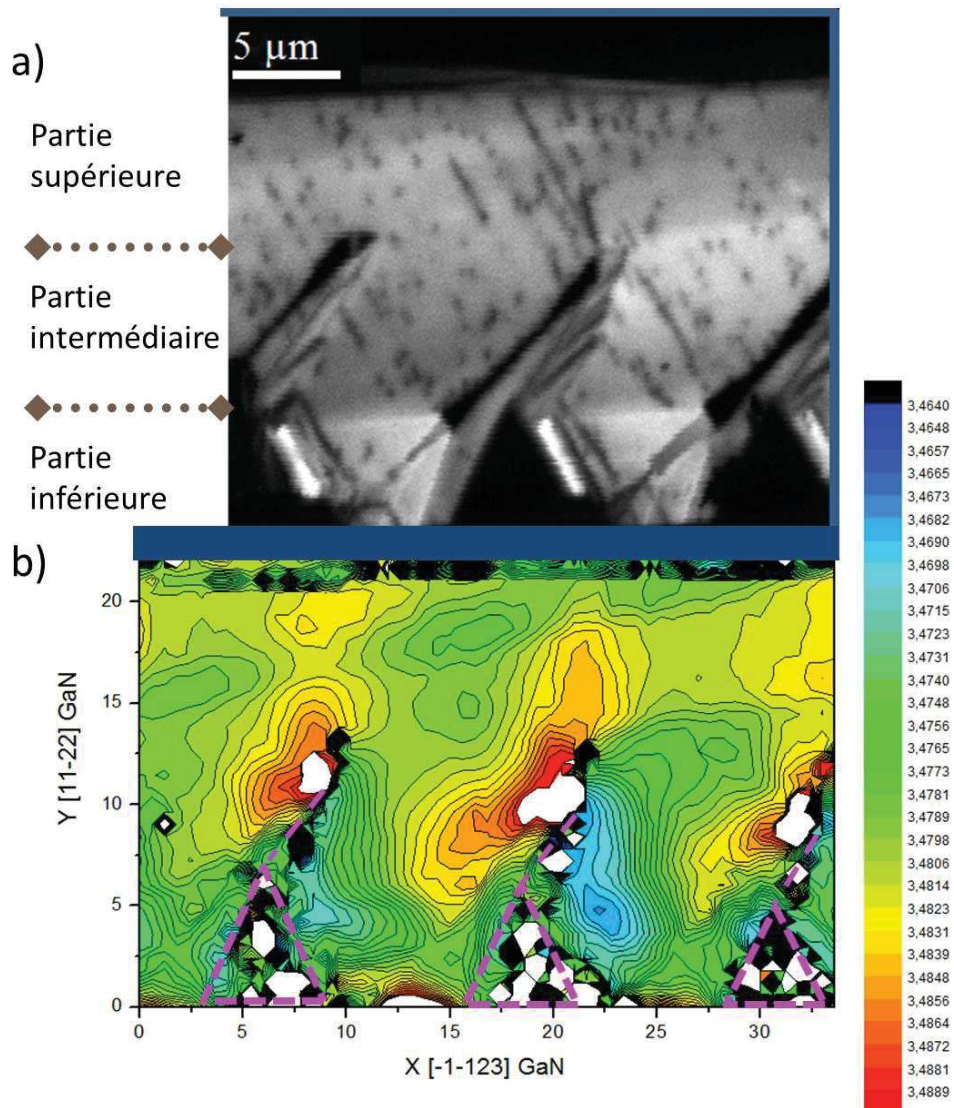


Figure IV:24 : Image CL panchromatique à 80 K et 5 kV en vue plane. La position des joints de coalescence est indiquée en bleu. (b) Image SEM correspondante prise en configuration CL. (c) Cartographie CL à 80 K en vue plane de la position du maximum en énergie de l'émission du bord de bande.

L'échantillon étudié présente un dopage résiduel faible (contrairement au paragraphe précédent) ce qui permet une détermination précise de la position du maximum d'émission du pic de bord de bande. La cartographie (Figure IV:24(c)) met en évidence la présence d'une variation périodique de la position du maximum d'émission. La position des dislocations émergentes provenant des joints de coalescence sont indiquées par des pointillés bleus sur la Figure IV:24(a). Les valeurs les plus faibles (autour de 3.4865 eV en moyenne) de l'énergie de bord de bande se situent au niveau de l'alignement des défauts de provenant des joints de coalescence. Cela confirme la contrainte de type compressive à la surface du film. Les valeurs d'énergies les plus élevées (3.4910 eV en moyenne) se trouvent entre les zones de défauts alignés. Ces régions ont par conséquent une contrainte compressive plus élevée. (La valeur du bord de bande pour du GaN relaxé à 80 K est estimée être autour de 3.472 eV).



**Figure IV:25 : (a) Image CL panchromatique en section de référence (@80 K et @5 kV). (b) Cartographie CL en section à 80 K de la position du maximum en énergie de l'émission du bord de bande. En fuchsia sont indiquées le contour des différentes cavités.**

Afin de clarifier ces variations de contraintes en surface et évaluer l'influence de la microstructure sous-jacente, telle que la présence de cavités, une cartographie CL en section a été effectuée. La Figure IV:25(a) représente l'image CL panchromatique à 80 K de la zone sur laquelle a été réalisée la cartographie visible sur la Figure IV:25(b).

La cartographie montre distinctement une variation périodique de l'émission de bord de bande que l'on peut associer à des variations de la contrainte. Cette association est valable si on fait l'hypothèse selon laquelle la nature du pic d'émission ne change pas. Autrement dit le donneur neutre qui est impliqué dans l'émission de  $D^0X$  et qui participe à l'émission de bord de bande à 80 K <sup>22</sup> est toujours de même nature sur toute la section.

En ce qui concerne la partie supérieure du film, un gradient vertical de contrainte compressive provenant de la zone de contact entre les cristaux (zone la plus la fortement contrainte) est présent périodiquement. Les dislocations traversantes sont courbées dans les plans  $(0001)_{\text{GaN}}$  à partir cette zone de rencontre (Figure IV:10). D'après la Figure IV:25(a) et la Figure IV:10(c) ces dislocations émergent dans la zone de la surface où la contrainte compressive est la moins élevée en accord avec les observations faites en vue plane (Figure IV:24).

Au niveau de la région intermédiaire, on observe une différence importante de la contrainte à la hauteur de la fin de la cavité allongée qui correspond à la zone de contact entre les cristaux durant la coalescence. La partie du cristal où l'énergie est maximale ( $E > 3.485$  eV que l'on peut associer à une contrainte compressive) est située au-dessus cette zone. La partie située en dessous de la zone de contact présente quant à elle une valeur significativement plus faible ( $E < 3.469$  eV) que l'on peut associer à une légère contrainte extensive.

Enfin sur la partie inférieure, la contrainte compressive issue de la zone de nucléation (liée à l'hétéroépitaxie) est rapidement relaxée au niveau des cavités triangulaires qui forment des bords libres permanents dans la microstructure du cristal.

Des mesures de micro-Raman en vue plane effectuées en collaboration avec Núria Domènech Amador (CSIC-Barcelone) viennent confirmer ces observations. Une faible variation périodique de contrainte dans le plan selon  $[-1-123]_{\text{GaN}}$  est observée au niveau de la surface (amplitude de 0.42 à 0.85 GPa). Lorsque la mesure est faite à l'aplomb de la zone de contact la variation augmente (amplitude de 1.7 à 2.1 GPa) avec un maximum de contrainte situé au niveau de la fin des cavités allongées en parfaite coïncidence avec les cartographies CL.

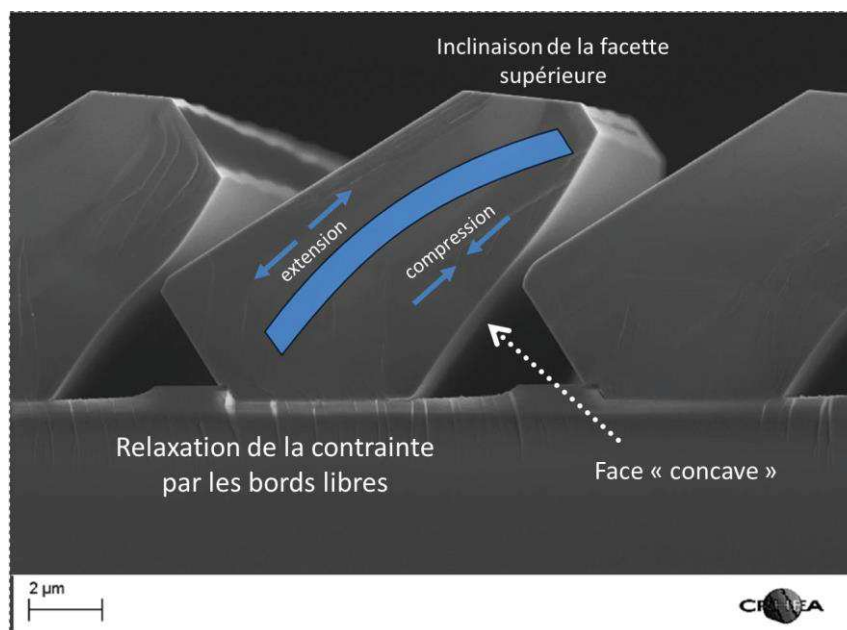


Figure IV:26 : Image SEM en section après l'étape de chevauchement des cristaux.

Pour expliquer le comportement particulier de la contrainte observé à l'endroit de la zone de contact, on avance ici l'hypothèse que le cristal se courbe durant la croissance sélective. Une marque de cette courbure supposée est la légère inclinaison de la facette supérieure (11-22)<sub>GaN</sub>, visible après le chevauchement des cristaux (Figure IV:26). La courbure du cristal entrainerait une force de compression sur la face concave du cristal et une force d'extension sur la partie convexe comme représenté schématiquement sur la Figure IV:26. Durant la phase de croissance 3D, la présence de bords libres au niveau de toutes les facettes permettent la relaxation des contraintes présentes dans le cristal. Le spectre PL de la Figure IV:23 confirme bien que le cristal est dans un état de contrainte relaxé durant cette étape de croissance. À la coalescence ces bords libres disparaissent et les contraintes ne sont plus relaxées au niveau de la zone de contact. Cela pourrait expliquer la répartition particulière de la contrainte au-dessus et au-dessous de cette zone. Par ailleurs, il est notable que la légère inclinaison de la facette supérieure (11-22)<sub>GaN</sub> disparaît lors de la coalescence ce qui vient renforcer cette hypothèse.

L'origine de la courbure du cristal est inconnue. On peut postuler que cela est dû à un effet d'ombrage des précurseurs réactifs au niveau de la partie concave des cristaux de GaN. Le manque de précurseurs associé à la faible stabilité des différentes orientations cristallographiques qui constituent la face concave pourraient conduire à la formation de plans atomiques lacunaires. Ainsi les couches atomiques déposées successivement à cet endroit possèdent moins d'atomes que les couches épitaxiés précédentes, introduisant de ce fait une réduction du volume dans le plan de croissance et conduisant à la création d'une contrainte compressive<sup>36</sup> qui courbe le cristal.

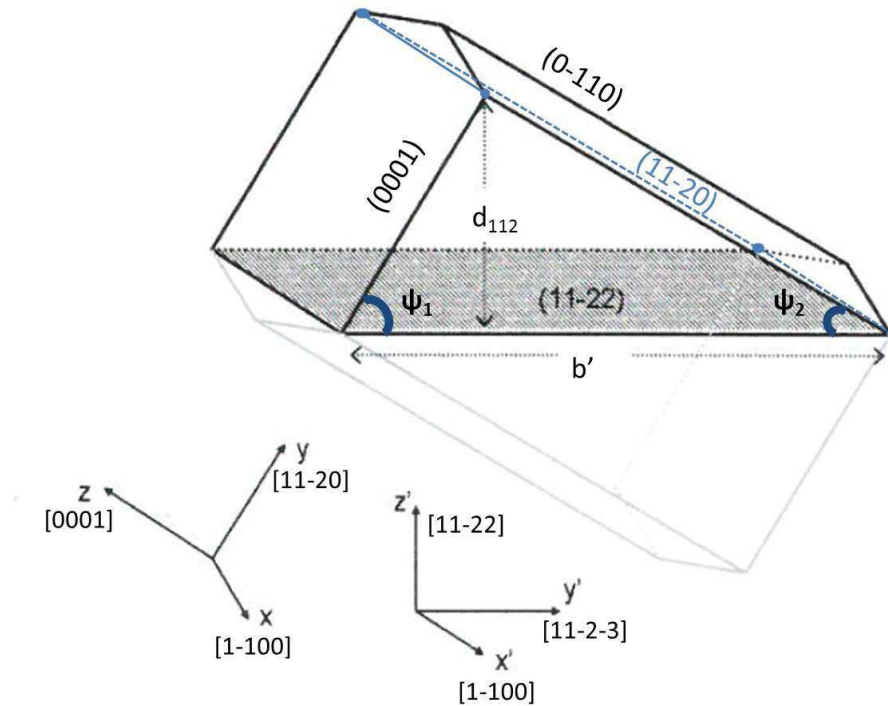
### IV.5.3. Détermination de la déformation à l'échelle macroscopique

Il est aussi intéressant de connaître l'état de déformation global des films semi-polaires réalisés par la méthode 3S-PSS avant de réaliser des hétérostructures. En effet, l'état de déformation peut influencer sur les propriétés des hétérostructures réalisées sur pseudo-substrats.

Pour ce faire, la distance inter-réticulaire  $d_{112}$  entre les plans (11-22)<sub>GaN</sub> a été mesurée par DRX. Les différents paramètres mesurés sont indiqués sur la Figure IV:27.

En raison des contraintes présentes la maille du GaN semi-polaire est déformée. En effectuant l'hypothèse que la maille est quasi-wurtzite lors de l'épitaxie du GaN semi-polaire, on peut déterminer la déformation hors du plan perpendiculaire à (11-22) par rapport à la structure wurtzite théorique relaxée. On obtient  $\epsilon_{z'z'} = 6.9 \pm 1.4 \times 10^{-4}$





**Figure IV:27 : Représentation schématique de la maille hexagonale de la wurtzite orientée selon (11-22). La valeur des angles mesurés expérimentalement entre les plans indiqués est inscrite. Les directions des axes obtenus après changement de repère par rotation de l'axe z autour de [1-100] sont indiquées avec des « primes ».**

Pour déterminer la contrainte selon la direction  $y'$ , on introduit le paramètre  $b'$  qui est une distance caractéristique selon [11-2-3]. Ce paramètre peut être déterminé expérimentalement par de simples considérations géométriques à partir de la mesure par DRX des angles entre les plans ( $\psi_1$  et  $\psi_2$  sur la Figure IV:27) et de la distance inter-réticulaire.

On peut ensuite utiliser les relations suivantes pour relier les déformations dans le plan aux déformations hors du plan:

$$\epsilon_{z'z'} = \alpha \epsilon_{x'x'} + \beta \epsilon_{y'y'}$$

$$\epsilon_{y'z'} = 0.5\gamma \epsilon_{x'x'} + 0.5\delta \epsilon_{y'y'}$$

$$\epsilon_{x'z'} = \epsilon_{x'y'} = 0$$

Où  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  sont des coefficients constants qui dépendent de l'angle du plan semi-polaire avec le plan (0001) et des coefficients élastiques du GaN. Pour plus de détails sur leur expression, voir la référence <sup>37</sup>.

Les valeurs des coefficients élastiques choisis pour le calcul ont été établis par Polian et al. <sup>38</sup>.

Dans le cas de  $(11-22)_{\text{GaN}}$  on obtient,  $\alpha = -0.3684$ ,  $\beta = -0.386$ ,  $\gamma = -0.0902$ ,  $\delta = 0.168$ .

Cependant les mesures directes par DRX des angles  $\psi_1$  et  $\psi_2$  conduisent dans le cas présent à une erreur sur la mesure qui est supérieure à la valeur de déformation obtenue.

Par conséquent, il a été décidé de calculer, à partir relations précédentes, les couples de déformations  $(\epsilon_{y'y'}, \epsilon_{x'x'})$  et  $(\epsilon_{y'z'}, \epsilon_{x'x'})$  possibles pour une déformation  $\epsilon_{z'z'} = 6.9 \times 10^{-4}$ .

Il a été ensuite déterminé l'énergie de transition optique de l'exciton libre A, correspondant aux déformations dans le plan, le résultat obtenu est visible sur la Figure 28. Précédemment les spectres PL (voir paragraphe IV.4.4) ont indiqués que  $E_A = 3.488 \text{ eV}$  (@16K). On peut alors en déduire à partir de la Figure 28 les déformations correspondantes.

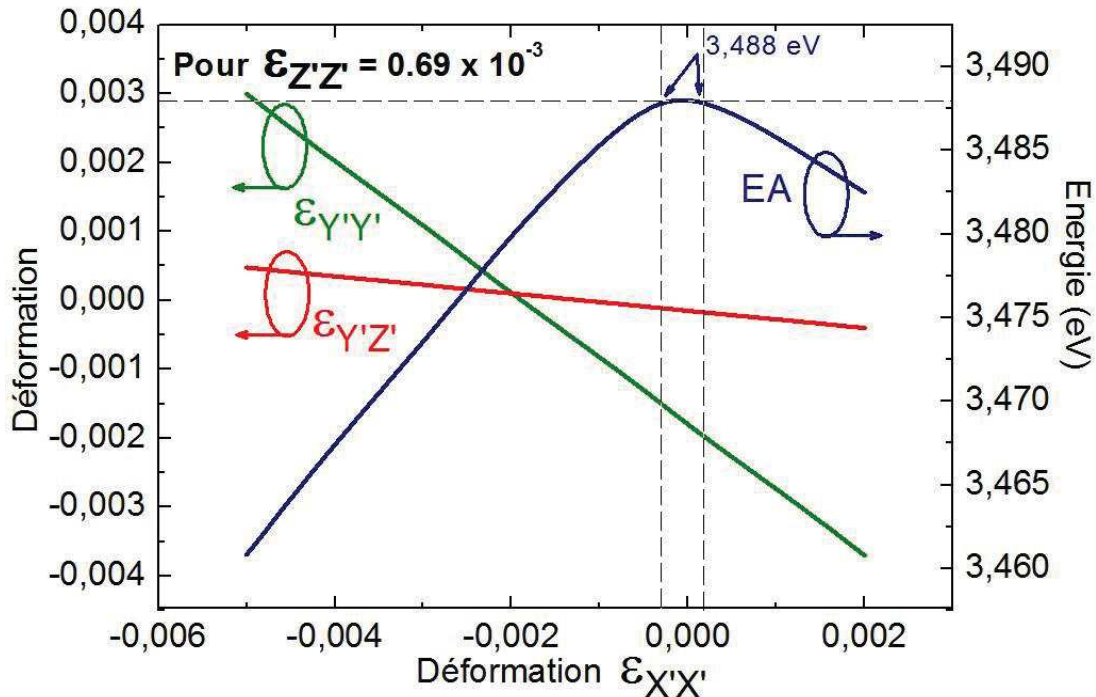


Figure 28 : Calcul de la déformation  $\epsilon_{y'y'}$  (vert) et  $\epsilon_{y'z'}$  (rouge) en fonction de la déformation dans le plan  $\epsilon_{x'x'}$ , pour une déformation  $\epsilon_{z'z'} = 0.69 \times 10^{-3}$ . Le calcul de l'énergie de transition optique de l'exciton libre A (EA) en fonction de la déformation dans le plan  $\epsilon_{x'x'}$  est tracé en bleu (calcul de EA à partir des valeurs propres de l'hamiltonien de la bande de valence en présences de contraintes<sup>39</sup>). Les droites en pointillées indiquent les valeurs des déformations associées à  $E_A = 3.488 \text{ eV}$  (@16K). (Philippe De Mierry communication privée).

Pour cette valeur de déformation selon  $z'z'$  et cette énergie de transition optique EA, la déformation dans le plan  $x'x'$  et la déformation de cisaillement  $y'z'$  sont **quasi-nulles**. Quant à la déformation dans le plan  $y'y'$ , on obtient  $\epsilon_{y'y'} = \{-1.5 \times 10^{-3}; -2.0 \times 10^{-3}\}$ . D'après notre méthode de détermination des déformations, le film coalescé est donc déformé de façon de compressive principalement selon la direction  $[11-2-3]_{\text{GaN}}$  (Figure IV:27).

## IV.6. Comparaison avec l'état de l'art

Dans ce paragraphe les films semi-polaires issus de ce travail de thèse sont confrontés aux objectifs définis précédemment au chapitre II.3.2.1.

Dans un premier temps un film 3S-PSS sera comparé optiquement par PL avec des échantillons références disponibles au CRHEA, puis dans un second temps les valeurs de densités de défauts mesurées dans ce travail de thèse seront opposées à celles publiées dans la littérature.

Dans le but d'estimer qualitativement la qualité optique des couches réalisées par la méthode de croissance 3S-PSS (13  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) une mesure comparative de photoluminescence a été faite avec un échantillon (0001)<sub>GaN</sub> hétéroépitaxié par EPVOM sur (0001)<sub>saphir</sub> (3 à 4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) et un échantillon commercial (11-22)<sub>GaN</sub> hétéroépitaxié par HVPE sur (1-100)<sub>saphir</sub> (environ 19  $\mu\text{m}$  d'épaisseur). La Figure IV:29 montre la comparaison de la luminescence PL entre les différents échantillons mesurés dans les mêmes conditions expérimentales.

On observe que l'émission du bord de bande des couches (11-22)<sub>GaN</sub> 3S-PSS (en rouge) présentent une largeur à mi-hauteur comparable et une intensité supérieure à celle de l'échantillon de GaN polaire.

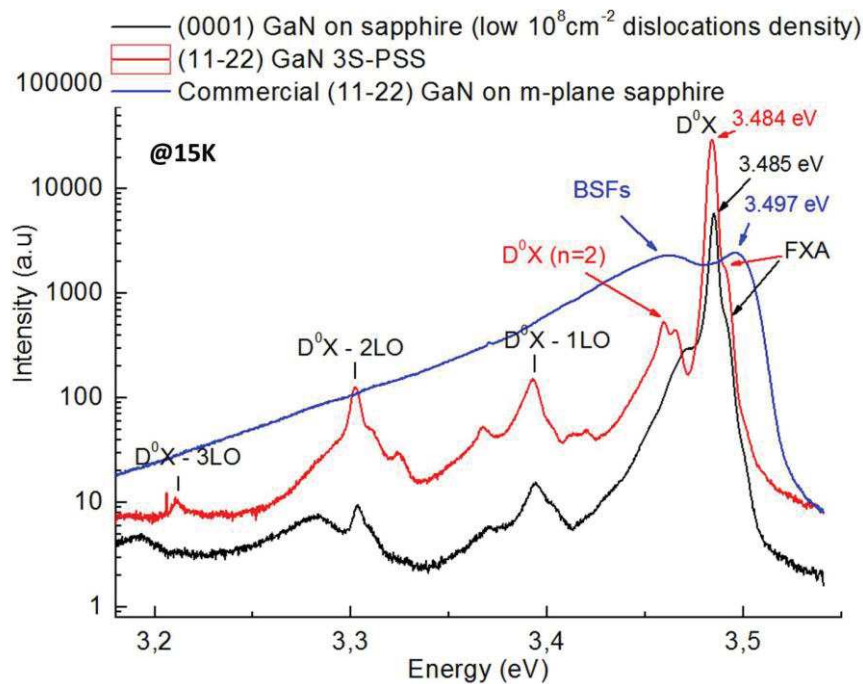


Figure IV:29 : Spectres PL à 15 K. En noir le spectre d'un échantillon de GaN (0001) sur saphir plan-c standard. En bleu le spectre d'un échantillon de GaN (11-22) sur saphir plan-m disponible commercialement. En rouge le spectre d'un échantillon de GaN (11-22) obtenu par la méthode de croissance 3S-PSS (ce travail).

En ce qui concerne l'échantillon (11-22)<sub>GaN</sub> commercial il présente une large bande d'émission autour de 3.45 eV qui est attribuable à la présence de BSFs<sup>2, 7</sup> dans un matériau fortement contraint en

compression. En comparaison, le spectre de l'échantillon (11-22)<sub>GaN</sub> 3S-PSS ne possède pas une luminescence significative que l'on peut associer à l'émission des BSFs.

Par ailleurs il est notable que la position des maxima d'émissions de D<sup>0</sup>X et FX A à 15 K correspondant à ces deux spectres présentent un écart important. L'échantillon commercial semi-polaire à une épaisseur de GaN de 19 μm et émet à 3.497 eV et l'échantillon semi-polaire 3S-PSS une épaisseur de 13 μm et émet à 3.484 eV. La contrainte compressive augmente avec l'épaisseur de la couche et peut expliquer cet écart. Mais au-delà de la différence d'épaisseur, la phase de croissance 3D peut permettre aussi de diminuer la contrainte générée à l'interface de nucléation, en effet les bords libres formés au niveau des cavités triangulaires (voir Figure IV:25(b)) peuvent permettre une relaxation partielle de la contrainte.

Si on confronte maintenant les valeurs de densités de défauts mesurées précédemment par CL et TEM à celles publiées dans la littérature, la Figure IV:30 montre que la méthode de croissance 3S-PSS apporte une amélioration remarquable à la qualité structurale des films de GaN semi-polaires hétéroépitaxiés. Par rapport à l'état de l'art antérieur ce travail a permis de réduire la densité dislocation d'un facteur 2 (Figure IV:30(a)) ainsi que de diminuer drastiquement la densité de BSFs de plus d'un facteur 20 (Figure IV:30(b)), établissant de ce fait l'état de l'art actuel (2015) en terme de qualité structurale du GaN semi-polaire hétéroépitaxié.

Les films semi-polaires obtenus présentent une densité de défauts proche de celle des films polaires épitaxiés sur saphir plan-c et sont donc adaptés à la réalisation de dispositif DELs.

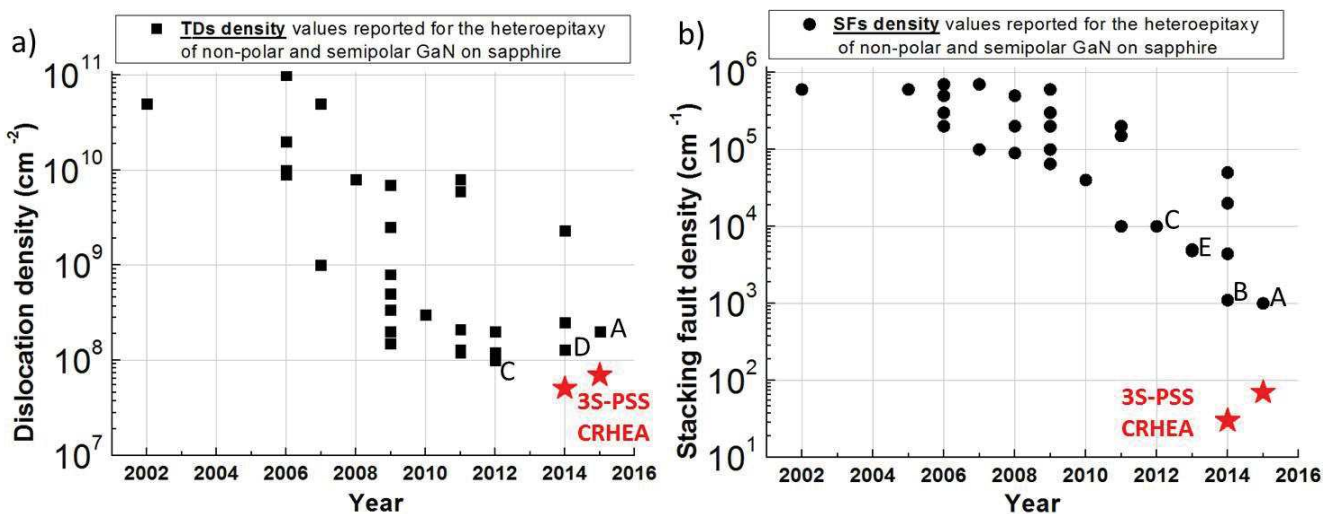


Figure IV:30 : Densités de défauts rapportées dans les publications scientifiques traitant de l'hétéroépitaxie du GaN non/semi-polaire sur saphir (Données mises à jour le 01/08/2015).(a) Densités de dislocations traversantes. (b) Densités de fautes d'empilements. Les résultats issus de ce travail sont représentés par des étoiles rouges <sup>5, 10</sup>. Les valeurs annotées par une lettre correspondent aux références suivantes : A<sup>40</sup>, B<sup>41</sup>, C<sup>42</sup>, D<sup>43</sup>, E<sup>44</sup>.

Les films semi-polaires obtenus présentent une densité de défauts proche de celle des films polaires épitaxiés sur saphir plan-c et sont donc adaptés à la réalisation de dispositif DELs.

Par ailleurs il est notable qu'il est possible d'atteindre des valeurs de densités de défauts similaires sur silicium avec cependant un état de surface significativement détérioré <sup>19</sup>.

On peut aussi comparer les résultats obtenus dans ce travail de thèse avec les valeurs de densités de défauts des substrats utilisés pour l'homoépitaxie du GaN semi-polaire.

Les valeurs de densité de dislocations sont présentés sur la Figure IV:31(a) et les densités de BSFs sur la Figure IV:31(b). On remarque que les valeurs de densités de défauts obtenues permettent de combler partiellement la différence avec les valeurs correspondantes aux substrats découpés obliquement à partir de substrats autosupporté de GaN polaire préalablement épaissis par HVPE <sup>45</sup>.

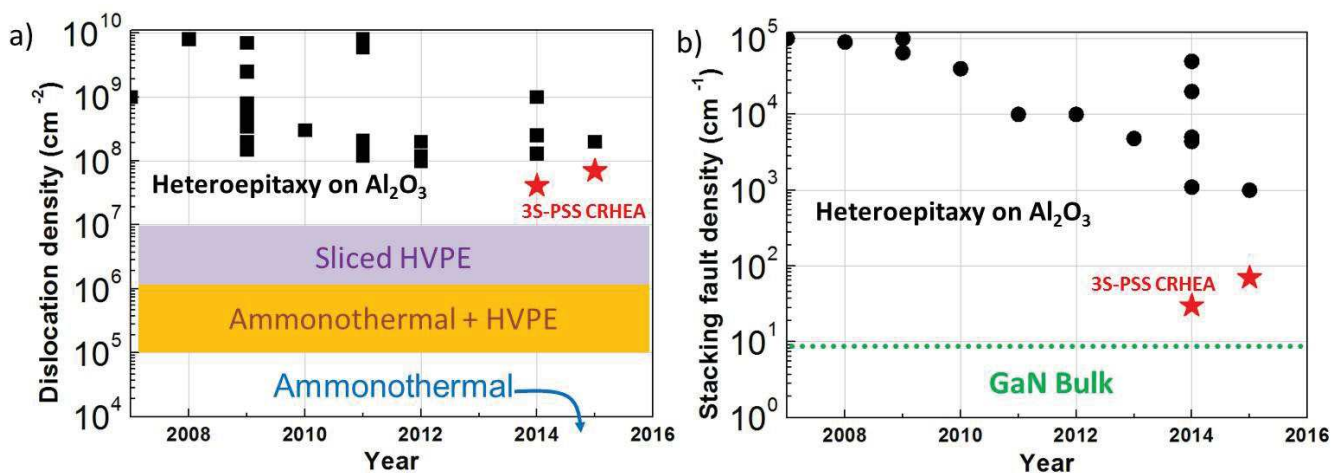


Figure IV:31 : Densité de défauts des différents types de substrats semi-polaires. (a) Densité de dislocations. (b) Densité de BSFs. (Données mises à jour le 01/08/2015)

La densité de fautes d'empilements atteinte est remarquablement faible (< 30 à 70 cm<sup>-1</sup>) mais une meilleure compréhension des mécanismes de coalescence à l'origine de la création de ces BSFs résiduelles sera nécessaire pour réaliser un matériau GaN semi-polaire libre de toute BSFs par hétéroépitaxie.

De plus, à ce jour, il n'est pas établi clairement à partir de quelle densité seuil de BSFs ces dernières sont préjudiciables au fonctionnement de dispositifs performants.

## IV.7. Conclusion

Il a été étudié dans ce chapitre une méthode de croissance (3S-PSS) qui se base sur la nucléation sélective de cristaux de GaN sur saphir structuré. Cette méthode comprend 3 étapes, la nucléation, le chevauchement des cristaux et la coalescence. La première étape a été décrite au chapitre III.

La seconde étape consiste à favoriser la croissance d'une orientation cristallographique par rapport à une autre dans le but de réaliser un chevauchement des cristaux adjacents. Ce chevauchement est

effectué au-dessus de la région qui contient la majorité des défauts issus de la nucléation hétéroépitaxiale.

La troisième étape réside en la coalescence des cristaux 3D. Cette étape induit la formation de cavités allongées dans le matériau au niveau de la zone de chevauchement.

Ces cavités allongées bloquent totalement la propagation des défauts qui les rencontrent. Les défauts émergents à la surface du matériau qui dominent la densité de défauts sont les défauts générés au cours de la coalescence des cristaux 3D. Ils sont constitués principalement par des dislocations de type a et a + c qui se propagent du joint de coalescence vers la surface dans la direction  $[11-20]_{\text{GaN}}$ .

Une étude portant sur la caractérisation optique et structurale des films semi-polaires (11-22)<sub>GaN</sub> réalisés par la méthode 3S-PSS a été effectuée. Les résultats obtenus montrent que l'on peut obtenir pour la première fois par cette méthode des films GaN semi-polaires hétéroépitaxiés sur saphir de qualité similaire aux films de GaN polaire hétéroépitaxiés sur saphir plan-c.

Ce procédé de croissance permet de ce fait d'améliorer significativement l'état de l'art actuel des films hétéroépitaxiés de GaN semi-polaires en termes de densité de défauts.

Il a été montré que la qualité des couches est homogène sur un substrat de taille de diamètre 2 pouces et qu'il était possible d'effectuer un polissage CMP de manière à obtenir une rugosité de surface avec une moyenne quadratique inférieure au nanomètre sur 100  $\mu\text{m}^2$ . De ce fait, les films semi-polaires réalisés sont adaptés au développement de dispositifs optiques tels que des DELs.

## Références

1. 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).
2. Guhne, 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**, 113101–113101 (2007).
3. Sawaki, N. *et al.* Growth and properties of semi-polar GaN on a patterned silicon substrate. *J. Cryst. Growth* **311**, 2867–2874 (2009).
4. Vennéguès, P. Defect reduction methods for III-nitride heteroepitaxial films grown along nonpolar and semipolar orientations. *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 024004 (2012).
5. 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).
6. Caliebe, M. *et al.* Improvements of MOVPE grown (11-22) oriented GaN on pre-structured sapphire substrates using a SiN<sub>x</sub> interlayer and HVPE overgrowth: Improvements of MOVPE grown (11-22) oriented GaN on pre-structured sapphire substrates using a SiN<sub>x</sub> interlayer and HVPE overgrowth. *Phys. Status Solidi C* **11**, 525–529 (2014).
7. 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).
8. 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).
9. Tang, H. *et al.* Properties of carbon-doped GaN. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 757 (2001).
10. 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).
11. Mei, J., Ponce, F. A., Fareed, R. S. Q., Yang, J. W. & Khan, M. A. Dislocation generation at the coalescence of aluminum nitride lateral epitaxy on shallow-grooved sapphire substrates. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 221909 (2007).
12. Huang, C.-N., Shields, P. A., Allsopp, D. W. E. & Trampert, A. Coalescence-induced planar defects in GaN layers grown on ordered arrays of nanorods by metal-organic vapour phase epitaxy. *Philos. Mag.* **93**, 3154–3166 (2013).
13. 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).
14. 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).
15. Xie, J., Chevchenko, S. A., Özgür, U. & Morkoç, H. Defect reduction in GaN epilayers grown by metal-organic chemical vapor deposition with in situ SiN<sub>x</sub> nanonetwork. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 262112 (2007).
16. 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).



17. 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* (2014).
18. Caliebe, M. *et al.* Growth and coalescence studies of (11-22) oriented GaN on pre-structured sapphire substrates using marker layers: Studies of (11-22) oriented GaN using marker layers. *Phys. Status Solidi B* (2015).
19. 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).
20. Wernicke, T., Netzel, C., Weyers, M. & Kneissl, M. Semipolar GaN grown on *m*-plane sapphire using MOVPE. *Phys. Status Solidi C* **5**, 1815–1817 (2008).
21. Hearne, S. *et al.* Stress evolution during metalorganic chemical vapor deposition of GaN. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 356 (1999).
22. 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**, 075308 (2008).
23. Topf, M. *et al.* Residual donors in GaN epitaxial films- A correlation of HALL effect, SIMS and photoluminescence data. *In Materials Science Forum* 1323–1326 (1998).
24. X.S. Nguyen *et al.* Deep level traps in low dislocation density semi-polar n-GaN grown on patterned sapphire substrate by MOCVD. **submitted**,
25. Lang, D. V. Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors. *J. Appl. Phys.* **45**, 3023 (1974).
26. Soh, C. B. *et al.* Assignment of deep levels causing yellow luminescence in GaN. *J. Appl. Phys.* **96**, 1341 (2004).
27. Fang, Z.-Q. *et al.* Evolution of deep centers in GaN grown by hydride vapor phase epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 332 (2001).
28. Zhang, Z. *et al.* Deep traps in nonpolar *m*-plane GaN grown by ammonia-based molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 052114 (2012).
29. Polyakov, A. Y. *et al.* Electrical properties and deep traps spectra in undoped *M*-plane GaN films prepared by standard MOCVD and by selective lateral overgrowth. *J. Cryst. Growth* **311**, 2923–2925 (2009).
30. Arehart, A. R. *et al.* Deep level optical and thermal spectroscopy of traps in n-GaN grown by ammonia molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 112101 (2008).
31. Soh, C. B. *et al.* Identification of deep levels in GaN associated with dislocations. *J. Phys. Condens. Matter* **16**, 6305–6315 (2004).
32. Götz, W. *et al.* Shallow and Deep Level Defects in GaN. *MRS Proc.* **395**, (1995).
33. Zhang, Z., Hurni, C. A., Arehart, A. R., Speck, J. S. & Ringel, S. A. Influence of V/III growth flux ratio on trap states in *m*-plane GaN grown by ammonia-based molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 152104 (2012).
34. Arehart, A. R., Poblenz, C., Speck, J. S. & Ringel, S. A. Effect of nitrogen plasma power on defect levels in Ni/n-GaN Schottky diodes grown by molecular beam epitaxy. *J. Appl. Phys.* **107**, 054518 (2010).
35. Gil, B., Briot, O. & Aulombard, R.-L. Valence-band physics and the optical properties of GaN epilayers grown onto sapphire with wurtzite symmetry. *Phys. Rev. B* **52**, R17028–R17031 (1995).
36. Sheldon, B. W. *et al.* Competition between tensile and compressive stress mechanisms during Volmer-Weber growth of aluminum nitride films. *J. Appl. Phys.* **98**, 043509 (2005).



37. Kriouche. Croissance et propriétés optiques et structurales de nitrures semipolaires (11-22) hétéroépitaxiés sur saphir. (2011).
38. Polian, A., Grimsditch, M. & Grzegory, I. Elastic constants of gallium nitride. *J. Appl. Phys.* **79**, 3343 (1996).
39. Ghosh, S., Waltereit, P., Brandt, O., Grahn, H. T. & Ploog, K. H. Electronic band structure of wurtzite GaN under biaxial strain in the *M* plane investigated with photoreflectance spectroscopy. *Phys. Rev. B* **65**, (2002).
40. Brunner, F. *et al.* Semi-polar (11-22)-GaN templates grown on 100 mm trench-patterned *r*-plane sapphire: Semi-polar (11-22)-GaN templates grown on trench-patterned sapphire. *Phys. Status Solidi B* (2015).
41. Scholz, F. *et al.* Growth and doping of semipolar GaN grown on patterned sapphire substrates. *J. Cryst. Growth* **405**, 97–101 (2014).
42. Leung, B., Sun, Q., Yerino, C. D., Han, J. & Coltrin, M. E. Using the kinetic Wulff plot to design and control nonpolar and semipolar GaN heteroepitaxy. *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 024005 (2012).
43. Furuya, H., Hashimoto, Y., Yamane, K., Okada, N. & Tadamoto, K. Characterization of {11–22} GaN Grown Using Two-Step Growth Technique on Shallowly Etched *r*-Plane Patterned Sapphire Substrates. *J. Cryst. Growth* (2014).
44. Zhu, T. *et al.* Defect Reduction in Semi-Polar (11-22) Gallium Nitride Grown Using Epitaxial Lateral Overgrowth. *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 08JB01 (2013).
45. Amano, H. Progress and Prospect of the Growth of Wide-Band-Gap Group III Nitrides: Development of the Growth Method for Single-Crystal Bulk GaN. *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 050001 (2013).



## Chapitre V

# Mise en œuvre de méthodes de réduction de défauts alternatives pour les films de GaN semi-polaires

<b>V.</b>	<b>MISE EN ŒUVRE DE METHODES DE REDUCTION DE DEFAUTS ALTERNATIVES POUR LES FILMS DE GAN SEMI-POLAIRES .....</b>	<b>179</b>
V.1.	UTILISATION D'UN MASQUAGE $\text{SiN}_x$ IN-SITU .....	179
V.1.1.	<i>Limite de la méthode classique dans les films semi-polaires</i> .....	179
V.1.2.	<i>Croissance sélective successive (SSG)</i> .....	180
V.1.2.1.	Nucléation sélective homoépitaxiale .....	181
V.1.2.2.	Introduction d'une couche LT-GaN .....	182
V.1.2.3.	Gestion des défauts .....	182
V.1.2.4.	Densité de défauts émergents .....	185
V.1.2.5.	Intérêt de la méthode de croissance SSG .....	186
V.2.	MASQUAGE A RAPPORT D'ASPECT ELEVE .....	186
V.2.1.	<i>Concept</i> .....	186
V.2.2.	<i>Masquage et reprise de croissance</i> .....	188
V.2.3.	<i>Auto-séparation du film de GaN semi-polaire</i> .....	191
V.2.3.1.	Observations de l'interface de fracture .....	191
V.2.4.	<i>Comportement des défauts</i> .....	194
V.2.4.1.	Caractérisations optiques .....	194
V.2.4.1.	Observations TEM .....	195
V.3.	REPRISE DE CROISSANCE PAR HVPE DE FILMS SEMI-POLAIRES SUR SAPHIR STRUCTURE .....	197
V.3.1.	<i>Epaississement par HVPE</i> .....	197
V.3.1.1.	Caractérisations optiques et structurales .....	198
V.3.2.	<i>Réalisation de couches autosupportées semi-polaires</i> .....	200
V.3.2.1.	Observation de l'interface de fracture .....	200
V.3.2.2.	Caractérisations optiques et structurales .....	202
V.3.3.	<i>Croissance de cristaux 3D par HVPE sur substrats de saphir rainurés</i> .....	204
V.4.	CONCLUSION .....	208

## V. Mise en œuvre de méthodes de réduction de défauts alternatives pour les films de GaN semi-polaires

Le but de ce chapitre est d'explorer des voies complémentaires ou alternatives à la méthode de croissance 3S-PSS décrite aux chapitres III et IV. L'objectif poursuivi est d'obtenir une amélioration supplémentaire de la qualité des films semi-polaires. Cela peut être une réduction significative des défauts émergents, une diminution de la rugosité de surface ou encore une meilleure répartition des défauts à la surface des couches semi-polaires de GaN hétéroépitaxiés.

Par ailleurs, la réalisation de couches autosupportées semi-polaires à partir de films hétéroépitaxiés séparés de leur substrat hôte est aussi étudiée. L'intérêt de ces couches réside dans le fait qu'elles peuvent permettre d'éviter les inconvénients de l'hétéroépitaxie tels que la génération d'une importante quantité de défauts et la mise en contrainte de la zone active épitaxiée ou encore l'absorption optique du substrat. Aujourd'hui les couches de GaN semi-polaires autosupportées sont obtenues par le découpage de cristaux épais de GaN<sup>1</sup>, ce qui limite la taille des substrats à quelques cm<sup>2</sup> de surface et rend leur coût de fabrication élevé.

Dans ce chapitre une approche alternative est développée. On s'attachera à réduire les défauts émergents en partant de couches hétéroépitaxiées par différents procédés puis de manière complémentaire à obtenir un décollement du GaN de son substrat hôte.

### V.1. Utilisation d'un masquage SiN<sub>x</sub> in-situ

#### V.1.1. Limite de la méthode classique dans les films semi-polaires

L'utilisation d'un masquage in-situ afin de réduire la densité de défauts est un moyen largement utilisé dans la croissance des matériaux nitrures (voir chapitre II 4.1.2). Le masquage SiN<sub>x</sub> permet de créer une couche nano-poreuse qui contribue à former des centres de nucléation nanométriques. Cela favorise une phase de croissance 3D au-dessus de la couche de masquage qui conduit à une courbure d'une partie des dislocations et au blocage d'une partie des BSFs de la couche de départ dans le cas du GaN non/semi-polaire<sup>2, 3, 4</sup>. Cependant il est notable que les densités de défauts initiales (avant masquage) des couches semi-polaires sur lesquelles ont été réalisées ces études sont très élevées ( $D_{BSFs} > 10^6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $DD > 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ). Le traitement a permis dans ce cas une réduction des densités de défauts d'environ un ordre de grandeur.

D'autre part, il a été observé au chapitre IV que la distribution des dislocations était principalement concentrée au niveau des joints de coalescence ce qui conduit à une répartition alignée des dislocations

dans la direction  $[1-100]_{\text{GaN}}$ <sup>5</sup>. Une telle distribution peut potentiellement entraîner une fluctuation locale de la composition des alliages nitrures<sup>6</sup> et de la concentration du dopage<sup>7</sup>. Ces zones défectueuses peuvent aussi être associées avec la présence de points chauds<sup>8</sup> et de courants de fuite dans les dispositifs<sup>9</sup>. Ainsi le passage par une phase de croissance 3D pourrait permettre de rendre la distribution des dislocations plus homogène à la surface des couches semi-polaires obtenues par la méthode 3S-PSS.

Cependant lorsque la technique de nano-masquage  $\text{SiN}_x$  a été mise en œuvre sur des couches semi-polaires présentant de faibles densités de défauts (densité de dislocation :  $7.9 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ , densité de BSFs :  $< 30 \text{ cm}^{-1}$ ) cela a conduit à la création de défauts additionnels.

La Figure V:1 est une image CL panchromatique à 80 K d'un échantillon 3S-PSS coalescé sur lequel a été déposé un masquage  $\text{SiN}_x$  par EPVOM suivi de la croissance de GaN. Cela a permis de favoriser la formation d'îlots 3D de GaN qui ont été ensuite coalescés pour obtenir un film 2D. On remarque qu'une forte densité de BSFs est générée ( $2500 \text{ cm}^{-1}$ ) et que la densité de dislocations a sensiblement augmenté ( $1.1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ). On suggère que des dislocations sont formées durant la coalescence des îlots 3D et que des BSFs supplémentaires sont créées pendant la croissance latérale dans la direction  $[000-1]_{\text{GaN}}$  au-dessus du masque  $\text{SiN}_x$ , comme c'est le cas lors de la croissance ELO<sup>10</sup>.

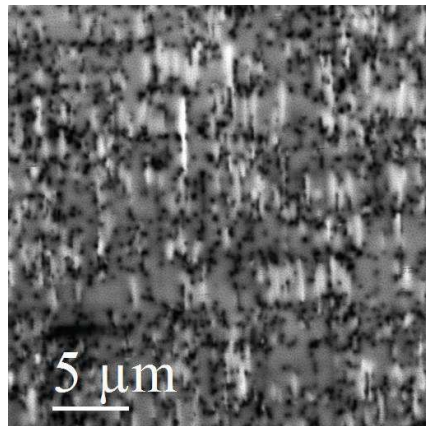


Figure V:1 : Image CL panchromatique à 80 K suite à l'introduction d'une inter-couche  $\text{SiN}_x$ .

Les défauts générés deviennent les défauts émergents majoritaires et dominent la densité de défauts du film semi-polaire. Par conséquent le nano-masquage  $\text{SiN}_x$  n'est pas une méthode de réduction de défaut adaptée aux films de GaN semi-polaires coalescés présentant déjà une faible densité de défauts.

### V.1.2. Croissance sélective successive (SSG)

L'usage d'un nano-masquage  $\text{SiN}_x$  sur une couche 2D s'étant révélé engendrer des défauts supplémentaires, le nano-masquage  $\text{SiN}_x$  a été déposé avant la coalescence des cristaux 3D.

Il a été montré par Caliebe et al.<sup>11</sup> que l'insertion d'une inter-couche  $\text{SiN}_x$  durant la phase 3D de la croissance sélective pouvait améliorer la qualité structurale du matériau.

Dans ce travail de thèse une première croissance sélective à partir du substrat de saphir structuré a été effectuée. La croissance des cristaux de GaN est ensuite poursuivie jusqu'à obtenir un chevauchement complet des cristaux adjacents (voir chapitre IV.2.1). Cela permet de bloquer toutes les BSFs et les dislocations courbées durant la phase de nucléation.

Après chevauchement on obtient un pseudo-substrat de cristaux 3D qui correspondent aux cristaux bleus sur la représentation schématique de la Figure V:2(b).

Les cristaux 3D de GaN sont composés plusieurs facettes de différentes orientations cristallographiques.

### V.1.2.1. Nucléation sélective homoépitaxiale

Pour réaliser le nano-masque, une fine couche de  $\text{SiN}_x$  (quelques monocouches) est déposée sur les cristaux 3D (ligne pointillée jaune sur la Figure V:2(a)) sans interruption de la croissance. Un flux de 50 cc de  $\text{SiH}_4$  (250 ppm) est introduit dans le réacteur EPVOM durant 90 s à  $1080^\circ\text{C}$ <sup>12</sup>.

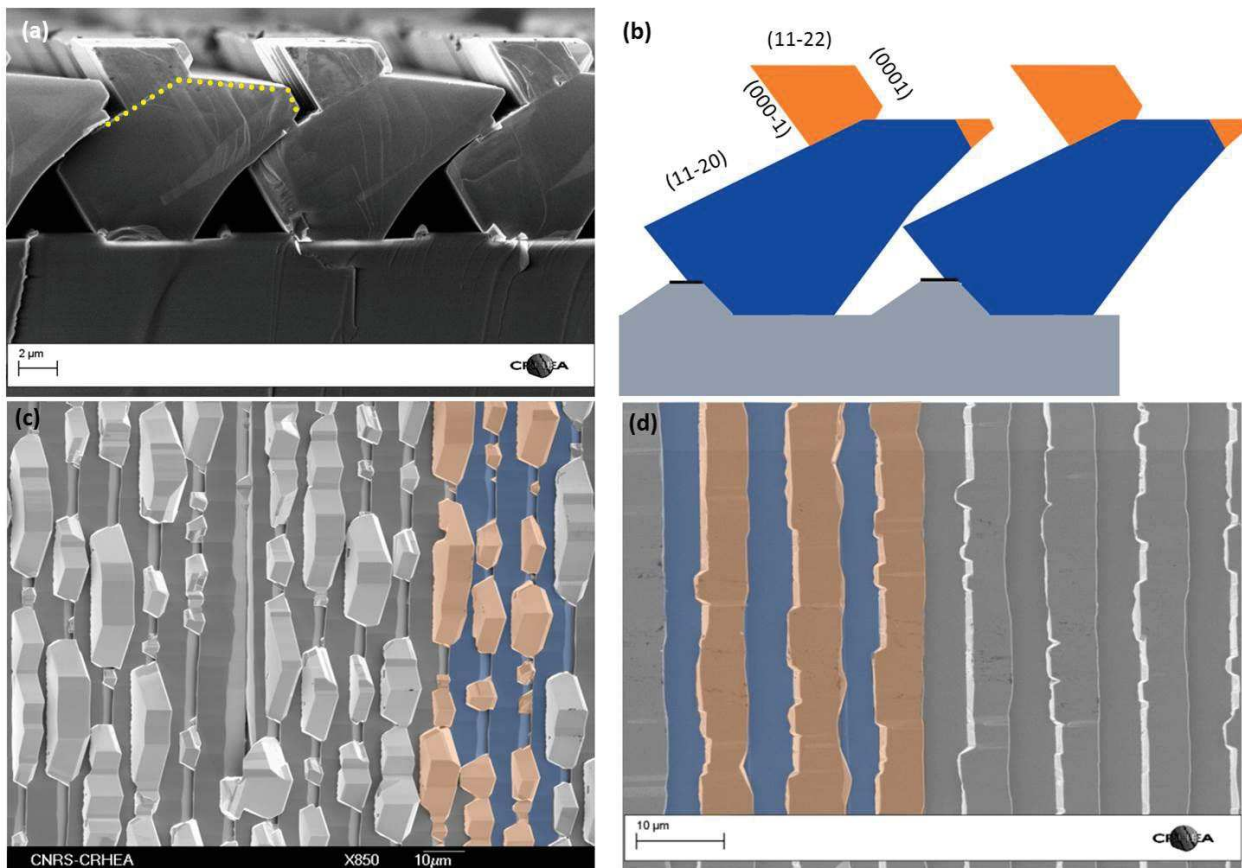


Figure V:2 : (a) Image SEM en section après la seconde croissance sélective (SSG). Le dépôt du nano-masque de  $\text{SiN}_x$  est représenté par des pointillés jaunes (b) Représentation schématique en section de la nucléation durant la SSG. Les cristaux issus de la première croissance sélective sur le saphir sont en bleu et la nucléation sélective homoépitaxiale est coloriée en orange (sur (c) et (d)).<sup>12</sup>

La température est ensuite augmentée jusqu'à atteindre  $1100^\circ\text{C}$  où la croissance du GaN est effectuée à une pression de 800 mbar. En utilisant ces conditions une nucléation sélective du GaN sur les

facettes  $(11-20)_{\text{GaN}}$  et  $(0001)_{\text{GaN}}$  est réalisée (en orange sur la Figure V:2(b)). Aucune nucléation de GaN n'est visible sur la facette  $(11-22)_{\text{GaN}}$ , comme le montre la vue SEM en section (Figure V:2(a)). On présume que la croissance sélective homoépitaxiale se produit sur les facettes qui présentent les plus faibles énergies de surface dans les conditions de croissance utilisées. Cette hypothèse est renforcée par les tracés de Wulff cinétiques obtenus dans des conditions de température et de pression similaires à ceux appliquées durant la nucléation <sup>13</sup>.

En ce qui concerne le mécanisme de croissance sélective, on suggère que le nano-masque  $\text{SiN}_x$  favorise une croissance 3D et que le choix précis des conditions de reprise de croissance du GaN permet d'assurer la sélectivité. Cependant la nucléation sélective homoépitaxiale est irrégulière et ne forme pas des bandes de GaN continues comme le montre la Figure V:2(c).

#### V.1.2.2. Introduction d'une couche LT-GaN

Dans le but d'améliorer l'homogénéité de la nucléation, une couche d'environ 25 nm d'épaisseur de GaN basse température (LT-GaN) a été déposée à 580°C, directement après le dépôt du  $\text{SiN}_x$ . Cette couche est ensuite recuite lors d'une rampe de température jusqu'à atteindre 1100°C. Ce recuit est effectué dans le but de favoriser une migration en phase solide du GaN vers les facettes  $(0001)_{\text{GaN}}$  et  $(11-20)_{\text{GaN}}$ . Une fois la température de 1100°C atteinte, la croissance du GaN est réalisée durant 25 min avec une pression de 800 mbar et un ratio V/III de 4000.

L'ajout d'une couche LT-GaN n'impacte pas la sélectivité mais améliore significativement l'homogénéité de la nucléation. En effet, des bandes continues de GaN  $(11-22)$  sont visibles sur la vue plane SEM de la Figure V:2(d).

Il est supposé que le dépôt de la couche LT-GaN et son recuit de recristallisation permettent d'améliorer le nombre de centres de nucléations sur le nano-masque  $\text{SiN}_x$  conduisant de ce fait à une croissance sélective plus homogène.

En résumé, après une première croissance sélective sur saphir, le dépôt d'un nano-masque de  $\text{SiN}_x$  couplé à l'utilisation de conditions de croissance spécifiques assure la réalisation d'une seconde croissance sélective sur les facettes de GaN favorables. De plus, le dépôt préliminaire d'une couche LT-GaN et son recuit permettent d'avoir une nucléation homogène. Cette méthode de croissance constituée de deux croissances sélective successive (SSG pour « successive selective growth ») permet d'effectuer une croissance sélective homoépitaxiale sans l'utilisation de procédés ex-situ et donc sans interruption de la croissance EPVOM.

#### V.1.2.3. Gestion des défauts

Après la réalisation de la méthode SSG, la croissance est poursuivie dans des conditions qui favorisent une coalescence rapide des cristaux 3D formés ( $T = 1070^\circ\text{C}$  ;  $P = 100$  mbar ;  $V/III = 4000$ ).

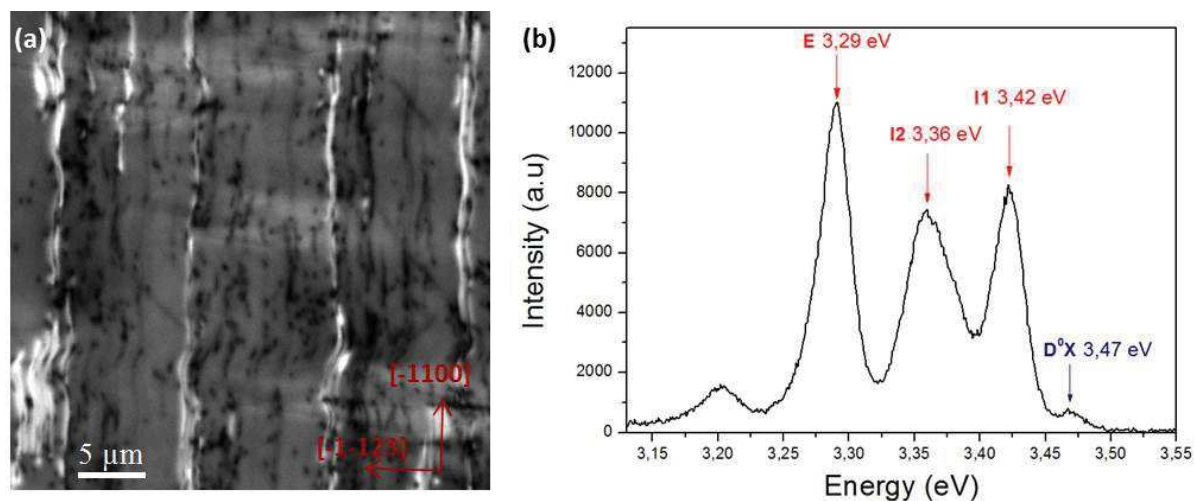


Figure V:3 : (a) Image CL panchromatique en vue plane à 80 K d'une couche de GaN coalescée après SSG. Les lignes brillantes correspondent à l'émission des BSFs. (b) Spectre de luminescence CL mesuré sur une ligne brillante. Les émissions des trois types de BSFs sont visibles. <sup>12</sup>

L'image CL panchromatique à 80 K de la surface coalescée sur la Figure V:3(a) présente des lignes brillantes dans la direction  $[1-100]_{\text{GaN}}$  qui sont espacées de 10 μm (ce qui correspond à la périodicité des joints de coalescence).

La Figure V:3(b) est un spectre CL qui a été mesuré sur une ligne brillante. Trois plans de luminescences sont observés à 3.42 eV, 3.36 eV et 3.29 eV qui peuvent être assignés respectivement aux BSFs de type I1, I2 et E <sup>14</sup>. En dehors des lignes brillantes le spectre de luminescence du matériau est dominé par l'émission de bord de bande du GaN et aucune signature des BSFs n'est visible.

Il a été vu au chapitre IV.2 que les BSFs générées à l'interface de nucléation avec le saphir ainsi que dans la région de croissance  $[000-1]_{\text{GaN}}$  pouvaient être bloquées efficacement par la formation de cavités allongées entre les cristaux adjacents <sup>5</sup>.

Le chevauchement des cristaux adjacents ayant été réalisé ici avant l'étape de dépôt du nano-masque  $\text{SiN}_x$ , les BSFs à l'origine des émissions intenses de la Figure V:3(a) ont été créées durant la seconde croissance sélective.

Une façon de stopper la propagation de ces défauts peut être l'introduction d'une deuxième rangée de cavités allongées au-dessus de la zone de nucléation de la SSG. Dans ce but, après les 25 min de croissance correspondant à la méthode SSG, les conditions de croissance sont changées de manière à favoriser la croissance dans la direction  $[0001]_{\text{GaN}}$  et à réduire la vitesse de croissance dans la direction  $[11-20]_{\text{GaN}}$  (comme au paragraphe IV.2.1).

Le résultat obtenu est un second étage de cristaux 3D qui chevauchent le cristal qui leur est adjacent. Il correspond à la zone en rose sur la Figure V:4(a). Une fois le chevauchement effectué, les conditions de croissance sont modifiées afin de faciliter la coalescence finale des cristaux et obtenir une surface semi-polaire plane.



L'épaisseur totale de la couche de GaN après coalescence est d'environ 18  $\mu\text{m}$ . Les mesures par DRX après coalescence des  $\omega$ -scans en condition symétriques (prises avec une rotation de  $\varphi$  sur 360°) conduisent à une largeur à mi-hauteur moyenne de 410 arcsec.

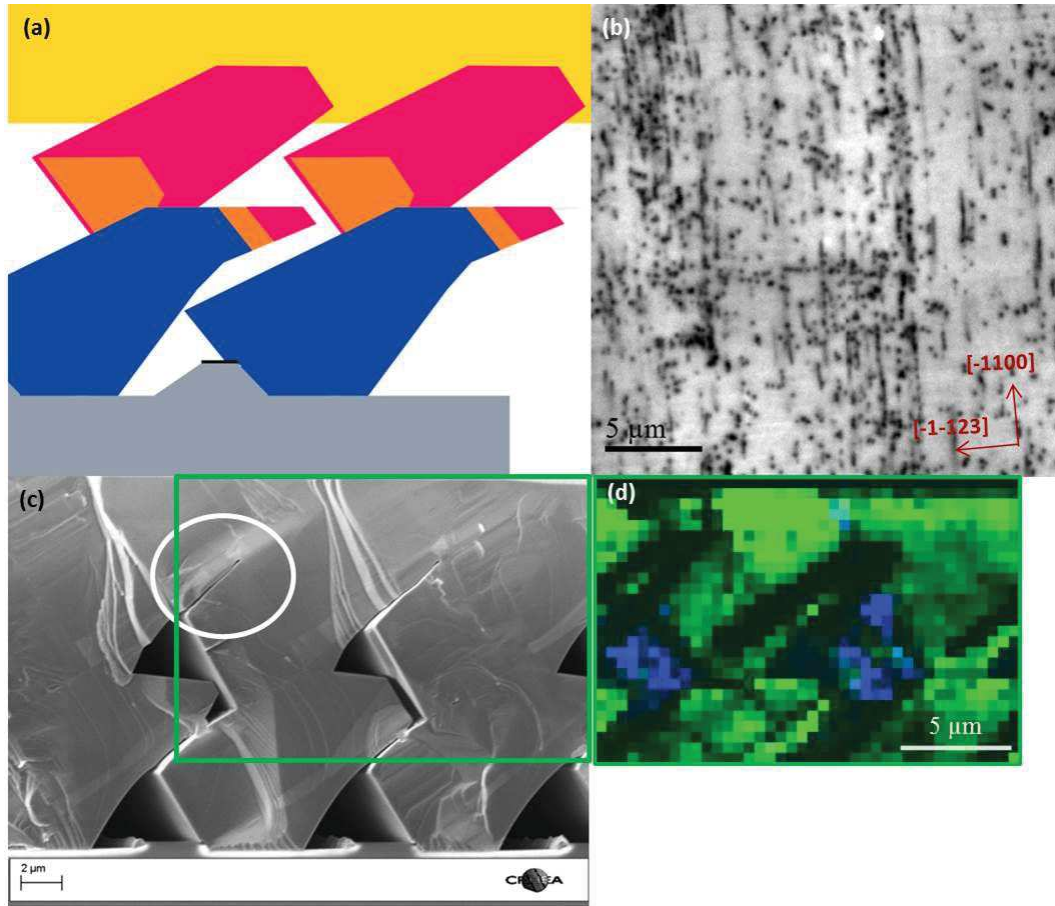


Figure V:4 : (a) Représentation schématique en section de la totalité du procédé de croissance. La nucléation 3D du GaN à partir du substrat de saphir structuré est en bleu. La forme du cristal après la nucléation SSG est en orange. La forme du cristal après le second chevauchement est en rose. Le film de GaN après coalescence est en jaune. (b) Image CL panchromatique à 80 K en vue plane. (c) Image SEM en section après coalescence. Une cavité allongée est entourée en blanc. (d) Cartographie CL monochromatique à 80 K. La CL est collecté sur la gamme de longueurs d'ondes comprises entre 323 nm et 398 nm. Les quatre plans d'énergie correspondants aux émissions caractéristiques détectées ont été superposés. La couleur verte correspond à l'émission à 3.47 eV et la couleur bleu correspond à l'émission des différentes BSFs.<sup>12</sup>

La formation d'une seconde rangée de cavités allongées est confirmée par la vue SEM en section et est mise en évidence sur la Figure V:4(c) par un cercle blanc.

Afin de vérifier l'efficacité de cette seconde rangée de cavités allongées, des mesures CL à 80 K ont été effectuées. Alors que plusieurs lignes lumineuses intenses étaient précédemment visibles sur les images CL panchromatiques en vue plane (Figure V:3(a)), seulement quelques émissions intenses localisées sont maintenant observées (Figure V:4(b)). Cette observation a été confirmée par plusieurs

vues planes CL panchromatiques et démontre l'efficacité de la seconde rangées de cavités allongées pour bloquer la propagation des BSFs générées durant la SSG.

Une cartographie en section à 80 K a été effectuée pour déterminer l'origine des BSFs créées durant la SSG. La superposition des plans d'émissions du bord de bande du GaN (3.47 eV) et ceux des BSFs (3.35 eV, 3.35eV et 3.42 eV) est visible sur la Figure V:4(d). La couleur bleue correspond à la contribution des BSFs et la couleur verte à celle du bord de bande GaN. L'extraction de ces plans de luminescences permet de déterminer la position spatiale de l'émission des BSFs dans la microstructure. Elles sont situées à l'emplacement du germe de la seconde nucléation sélective ce qui vient confirmer que leur création se fait durant les premiers stades de la SSG. Il est notable que la région dont la luminescence est dominée par l'émission des BSFs (en bleu sur la Figure V:4(d)) se trouve confinée sous la cavité allongée, ce qui constitue une preuve supplémentaire du blocage efficace des BSFs par de telles cavités.

Une légère émission liée aux BSFs est cependant observée dans les couches supérieures en raison d'une cavité allongée trop courte. Cela explique la présence sporadique d'émissions intenses associées aux BSFs sur les images CL panchromatique en vue plane.

#### V.1.2.4. Densité de défauts émergents

Grâce à plusieurs images CL panchromatique à 80 K, comme celle de la Figure V:4(b) une densité moyenne de BSFs d'environ  $154 \text{ cm}^{-1}$  a pu être estimée. Cette valeur est environ 5 fois plus élevée que la méthode 3S-PSS présentée au chapitre 4. Elle reste cependant bien plus faible que les autres valeurs rapportées dans les différentes études de croissance de GaN semi-polaire sur saphir structuré et trois ordres de grandeur moins importante que dans les couches 2D réalisées sur saphir plan-m<sup>15, 16</sup>.

Les points noirs visibles sur les images CL panchromatiques (Figure V:4(b)) permettent d'évaluer la répartition et la densité des dislocations émergentes. On observe que leur distribution est moins concentrée sur les joints de coalescence que lors de la croissance 3S-PSS<sup>5</sup> et que lors de la croissance en une étape sur PSS<sup>17</sup>. En effet, on n'observe pas de façon distincte de lignes noires associées à une forte concentration localisée de dislocations sur la Figure V:4(b). Cependant l'ensemble des dislocations semble aligné selon  $[1-100]_{\text{GaN}}$ , ce qui n'est pas surprenant car cela correspond à la direction de rencontre des fronts de coalescence.

La densité de dislocations estimée à partir de différentes images panchromatique est de  $1.2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ . Cette densité est du même ordre de grandeur que celle du GaN (0001) sur saphir plan-c.

Par ailleurs, les densités de défauts obtenus lors de ce travail pourraient être encore réduites car il a été vu que certaines cavités allongées ne sont pas assez longues pour bloquer parfaitement la propagation des défauts. Un chevauchement plus prolongé des cristaux permettrait d'améliorer l'efficacité du

procédé de blocage et d'atteindre des densités de défauts similaires à celle de l'état de l'art obtenues par la méthode 3S-PSS mais avec une meilleure répartition.

#### V.1.2.5. Intérêt de la méthode de croissance SSG

Le procédé de croissance décrit dans le paragraphe V.1.2 constitue une nouvelle façon d'effectuer une croissance sélective homoépitaxiale sur des cristaux 3D présentant différentes facettes cristallographiques. Cela ouvre la voie à la réalisation de microstructures GaN 3D originales.

L'utilisation d'un masque de  $\text{SiN}_x$ , le dépôt d'une couche LT-GaN et son recuit constituent les points clés de la réalisation du procédé SSG. Cependant la génération de nouvelles BSFs durant la nucléation SSG reste un problème.

Néanmoins, le choix adéquat des conditions de croissance permet de bloquer par chevauchement des cristaux la propagation de ces nouveaux défauts et d'améliorer leur répartition.

Il en reste que le procédé de croissance SSG reste à être optimisé, dans l'état actuel il ne permet pas encore d'atteindre les densités de défauts des films 3S-PSS tout en ayant une complexité de mise œuvre supérieure.

L'amélioration de la répartition des points noirs sur la période de coalescence et l'absence de zones de défauts concentrées peut contribuer à une meilleure gestion thermique et une meilleure stabilité électrique des dispositifs réalisés sur les couches SSG.

Par ailleurs, la présence d'une double rangée de cavités triangulaires et de cavités allongées pourraient éventuellement, sous l'effet de la contrainte, faciliter une auto-séparation de la couche de GaN de son substrat lors d'une reprise de croissance par HVPE.

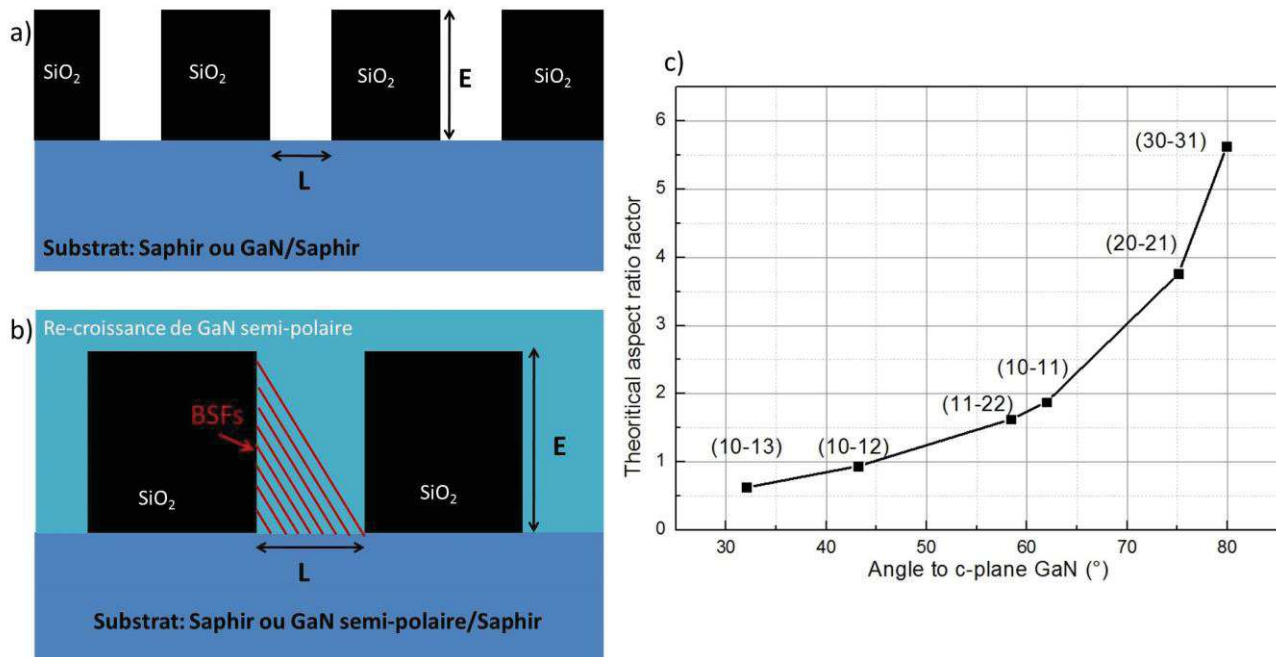
## V.2. Masquage à rapport d'aspect élevé

Une approche pour réduire le nombre de fautes d'empilements traversantes ainsi que les dislocations partielles qui leur sont associées consiste à tirer avantage de l'inclinaison de ces défauts par rapport à l'axe de croissance.

### V.2.1. Concept

Une solution consiste à utiliser un masquage épais et avec des ouvertures suffisamment étroites pour bloquer la propagation des défauts contenus dans les plans  $(0001)_{\text{GaN}}$ .

Une approche similaire a été réalisée pour diminuer le nombre de défauts traversants dans les films de GaAs<sup>18</sup> et d'InP<sup>19</sup> et de Ge<sup>20</sup> hétéroépitaxiés sur silicium. La présence de parois ayant un rapport d'aspect adapté permet de bloquer les défauts obliques par rapport à la direction de croissance. Le GaN semi-polaire hétéroépitaxié rentre dans ce cas de figure.



**Figure V:5 : Représentations schématiques en section (a) du masquage sur un substrat ou pseudo-substrat et (b) du blocage des défauts se propageant obliquement lors de la reprise de croissance. (c) Rapport d'aspect optimal en fonction de l'angle de l'orientation semi-polaire par rapport au plan-c GaN.**

La Figure V:5(a) représente une vue schématique en section d'un pseudo-substrat de GaN semi-polaire sur lequel a été déposé un masque. Le rapport d'aspect  $E/L$  entre l'épaisseur du masque et la largeur des ouvertures doit être suffisamment élevé pour bloquer les défauts contenus dans les plans-c du GaN lors de la reprise de croissance à travers les ouvertures (Figure V:5(b)).

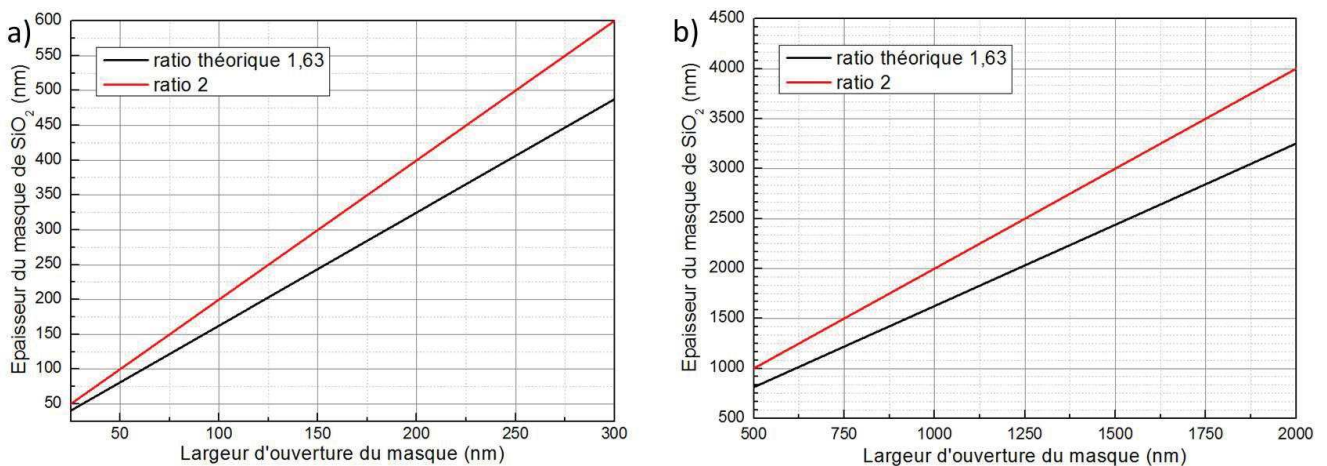
Dans ce travail de thèse sur le GaN semi-polaire, cela va consister à bloquer les défauts de types BSFs et les dislocations partielles associées qui se propagent avec un angle de  $58.4^\circ$  par rapport à la surface  $(11-22)_{\text{GaN}}$ . Mais il est à noter que le rapport d'aspect optimal évolue en fonction l'orientation semi-polaire choisie, comme le montre la Figure V:5(c). Plus l'angle entre la surface semi-polaire et le plan  $(0001)_{\text{GaN}}$  est faible moins le rapport d'aspect nécessaire au blocage des défauts contenus dans les plans basaux est grand, ce qui facilite la réalisation expérimentale du masquage. En effet un rapport d'aspect supérieur à 1.5 est difficile à obtenir sur un substrat autre que le silicium où il est possible de réaliser un oxyde thermique.

Dans le cas du GaN  $(11-22)$  les bandes du masque doivent être déposées parallèlement à la direction  $[1-100]_{\text{GaN}}$  pour avoir un blocage optimal des BSFs <sup>21</sup>.

La Figure V:6(a) représente l'épaisseur de masque nécessaire en fonction de la largeur d'ouverture pour bloquer totalement les BSFs pour des largeurs d'ouvertures de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. La Figure V:6(b) donne la même information mais pour une ouverture autour de  $1 \mu\text{m}$ .

Le masquage a été réalisé à travers une collaboration avec la centrale de technologie du laboratoire CNRS-IEMN (Lille). Cette collaboration a été conduite par Isabelle Roch-Jeune (IEMN) et Virginie Brändli (CRHEA).

La lithographie électronique (e-beam) a été utilisée pour effectuer des ouvertures étroites de 100 nm espacées de 3  $\mu\text{m}$ . L'orientation semi-polaire utilisée étant (11-22)<sub>GaN</sub>, il a été choisi d'utiliser un masque ayant un rapport E/L = 2 pour compenser de légères déviations des procédés de lithographie et de gravure. L'avantage de cette approche par rapport au procédé 3S-PSS (chapitre IV) est qu'il est possible de réduire d'un facteur 2 l'épaisseur du film déposé tout en ayant une coalescence complète. Un des principaux bénéfices potentiels de la réduction de l'épaisseur de GaN est une réduction de la courbure des pseudo-substrats <sup>22</sup>.



**Figure V:6 : Epaisseur du masque en fonction de la largeur d'ouverture dans le cas du GaN (11-22). (a) Pour des largeurs de l'ordre de la centaine de nanomètres. (b) Pour des largeurs de l'ordre du micron.**

De plus, l'utilisation de faibles largeurs d'ouvertures peut aussi permettre la réalisation de films autosupportés de GaN semi-polaires par auto-séparation durant le refroidissement en raison de la large différence de coefficient de dilatation thermique entre le saphir et le GaN. Il a été précédemment observé par Chao et al. <sup>23</sup> que l'introduction d'une zone mécaniquement faible pouvait entraîner une fracture du matériau au refroidissement après une croissance HVPE.

Par ailleurs, une approche complémentaire qui utilise des ouvertures de 1  $\mu\text{m}$  est en cours de réalisation par l'IEMN.

## V.2.2. Masquage et reprise de croissance

Le procédé de masquage à rapport d'aspect élevé a été effectué sur un tremplin de GaN (11-22) d'environ 2  $\mu\text{m}$  déposé sur saphir plan-m.

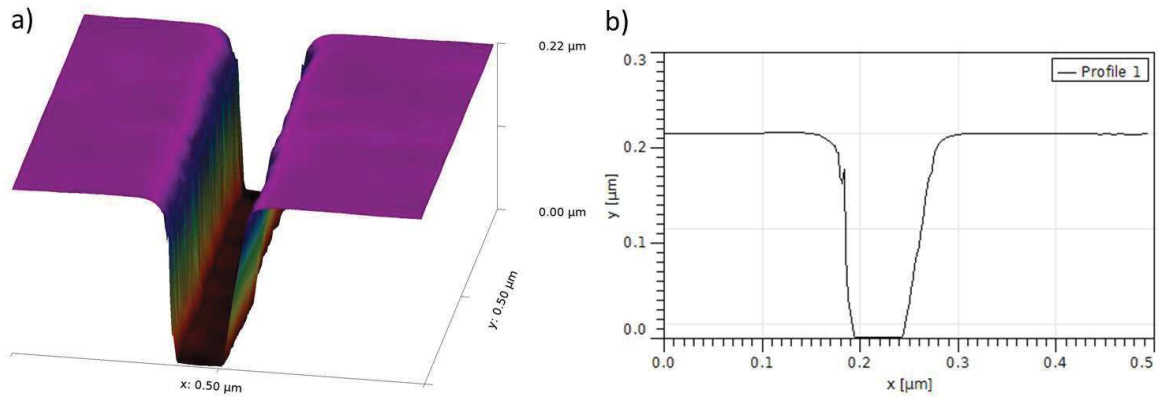


Figure V:7 : (a) Image AFM topologique 3D de l'ouverture du masque à rapport d'aspect de 2. (b) Profil de l'ouverture.

Pour limiter la durée d'écriture le masquage a été réalisé sur une surface de 0.7 cm x 0.7 cm. Après optimisation, le procédé de masquage qui a été développé à l'IEMN, conduit à l'obtention de flancs de gravure abrupts avec un rapport E/L supérieur à 2 comme visible sur la Figure V:7.

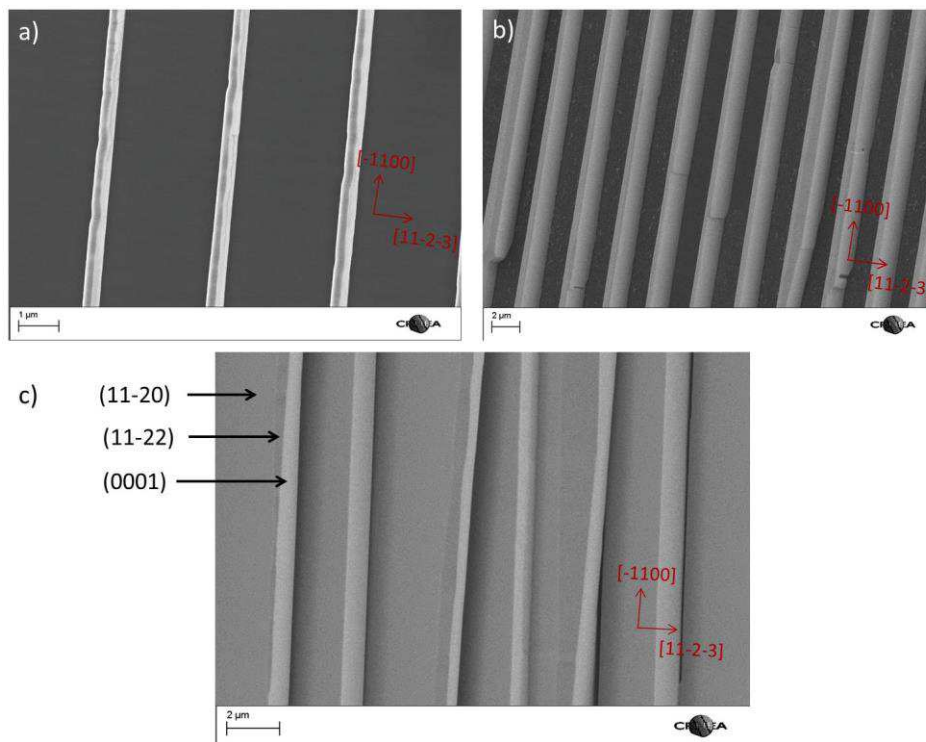


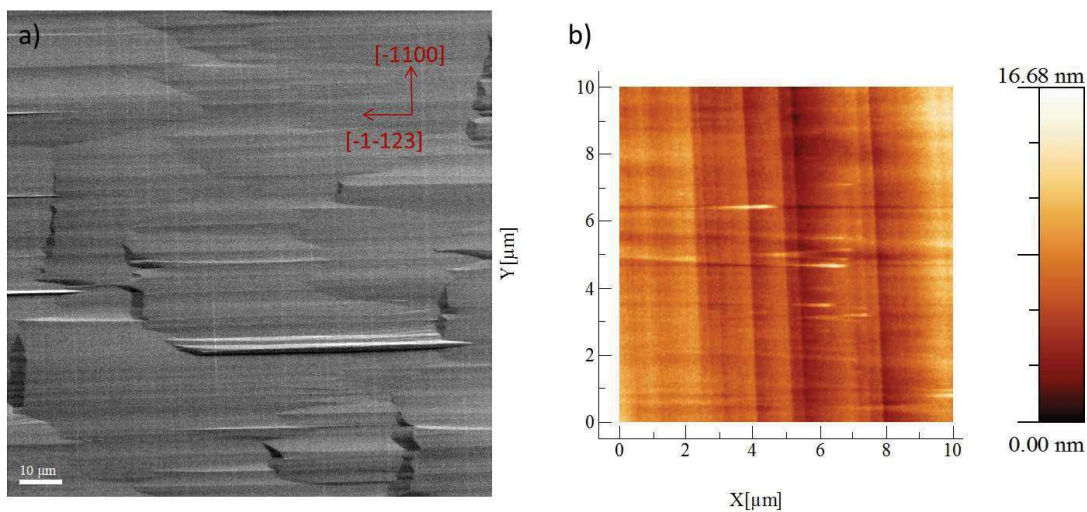
Figure V:8 : Images SEM en vue plane. (a) Après 5 min de croissance. (b) Après 40 min de croissance. (c) Après 90 min de croissance dans des conditions favorisant le chevauchement des cristaux. Les différentes facettes GaN présentes sont indiquées.

La croissance du GaN est initiée à 1060°C avec une pression de 250 mbar. Des flux de 1 cc.min<sup>-1</sup> de TMG et de 1 L.min<sup>-1</sup> de NH<sub>3</sub> sont introduits dans le réacteur, ce qui correspond à un ratio V/III de 5000. Il est notable que de faibles flux de réactifs précurseurs sont nécessaires afin d'assurer la

sélectivité et l'homogénéité de la nucléation du GaN lors de la reprise de croissance dans les ouvertures de 100 nm.

La Figure V:8(a) est une image SEM en vue plane après 5 min de croissance et la Figure V:8(b) est une image SEM en vue plane après 40 min de croissance. La nucléation dans les ouvertures du masque est homogène et conduit à la formation de bandes de GaN.

Les conditions de croissance sont ensuite changées pour favoriser la croissance dans la direction  $[0001]_{\text{GaN}}$  et bloquer la croissance dans la direction  $[000-1]_{\text{GaN}}$ . En effet, cette dernière pourrait engendrer la création de BSFs<sup>24</sup>. Pour ce faire la température est augmentée à 1100°C avec un ratio V/III de 500 et la pression dans le réacteur est diminuée à 70 mbar. On observe sur la Figure V:8(c) qu'après 90 min de croissance un chevauchement partiel des cristaux adjacents est réalisé.



**Figure V:9 : (a) Image SEM en vue plane après coalescence (prise en configuration CL). (b) Image AFM topologique.**

Cependant le faible flux de  $\text{NH}_3$  utilisé entraîne certaines inhomogénéités de croissance (probablement dues à l'instabilité du flux incident des précurseurs réactifs) menant à des différences de morphologies entre les cristaux. Ces différences peuvent par la suite dégrader la topologie de la surface lors de la coalescence.

De ce fait, le chevauchement n'est volontairement pas poursuivi et des conditions de croissance favorisant la coalescence sont appliquées. La température est diminuée à 1050°C et le ratio V/III est augmenté à 2500 durant 60 min.

La surface après coalescence imagée par SEM est visible sur la Figure V:9(a). La présence rugosité en « pointe de flèche » est caractéristique de conditions de coalescence non optimisées<sup>25</sup>. La topologie de la surface est visible sur le scan AFM de la Figure V:9(b) (RMS : 15 nm +/- 10 nm). Les mesures DRX mettent en évidence une FWHM moyenne des mesures en condition symétrique de  $\omega$  qui est d'environ 500 arcsec.

### V.2.3. Auto-séparation du film de GaN semi-polaire

Le film de SiN précédemment utilisé (dépôt PECVD) se dégrade durant la croissance la haute température du GaN ( $>1050^{\circ}\text{C}$ ) rendant difficile les reprises d'épitaxie et empêchant la mise en contrainte du GaN qui pourrait conduire à une auto-séparation du film de GaN du substrat. Pour éviter cela, il a été choisi de déposer le SiN par pulvérisation cathodique (PC).

Lors du refroidissement de l'échantillon après coalescence par EPVOM, on observe alors directement une auto-séparation du film de GaN.

Une couche d'environ  $10\ \mu\text{m}$  d'épaisseur de GaN est séparée de la couche tremplin comme on peut le voir sur la Figure V:10(a) et Figure V:10(b). Ce film présente une courbure concave représentée schématiquement en insert.

Le film semi-polaire autosupporté est ensuite reporté sur une pastille adhésive flexible et conductrice (Figure V:10(c) et Figure V:10(d)) afin de faciliter sa caractérisation.

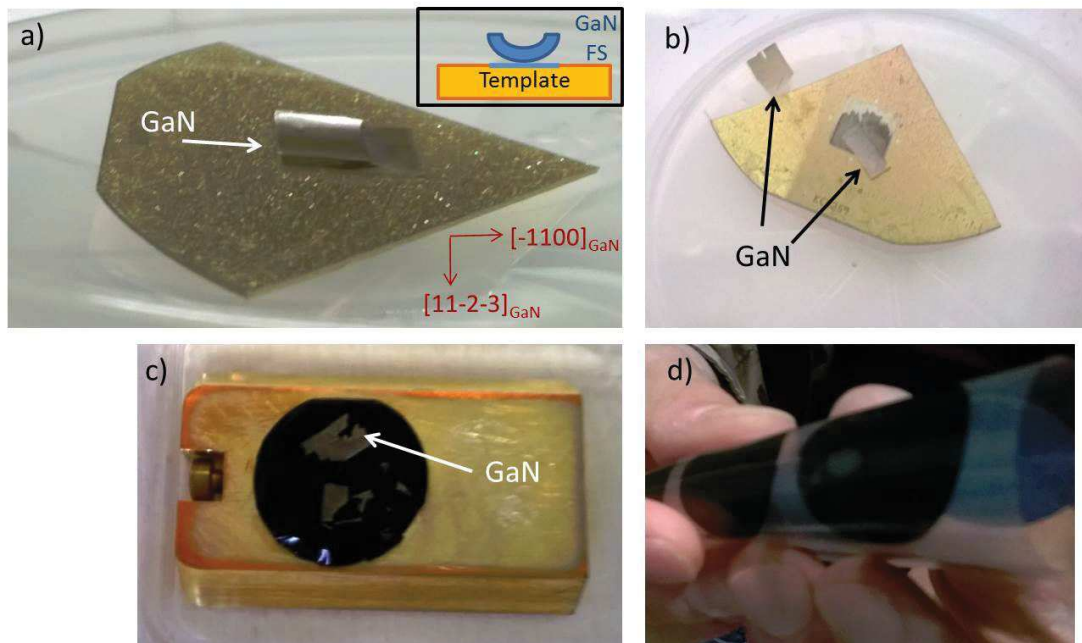


Figure V:10 : (a) et (b) Photographies de l'échantillon après refroidissement. En insert est représenté schématiquement le film autosupporté. (c) Films de GaN semi-polaire reporté sur une pastille adhésive. (d) Photographie de la pastille adhésive flexible.

#### V.2.3.1. Observations de l'interface de fracture

Dans le but de situer exactement la position où la séparation s'est produite, des observations SEM et EDX ont été réalisées après la rupture.

La Figure V:11(a) est une image SEM de la surface du film de GaN du côté du détachement (face arrière). La cartographie EDX effectuée au même endroit montre la présence d'éléments gallium (Figure V:11(b)) et silicium (Figure V:11(c)). On distingue des bandes de GaN espacées de  $3\ \mu\text{m}$  avec



la présence de bandes de masquage SiN qui sont situées entre celle de GaN, la séparation s'est donc déroulée sous le masque de SiN.

Plus précisément la zone de rupture semble être située dans les premières dizaines de nanomètres de la couche tremplin de  $(11-22)_{\text{GaN}}$  se trouvant à la base des bandes de nucléation qui sont définies par le masque à fort rapport d'aspect.

Pour expliquer cette séparation, on peut faire une analogie avec le cas de la croissance sélective de nano-fils de GaN par homoépitaxie. Hugues et al. <sup>26</sup> ont montré la présence d'un maximum de contrainte compressive dans le GaN au niveau du bord du masque à hauteur de la zone de nucléation du pilier de GaN (voir figure 4 (c) de la référence <sup>26</sup>). La répartition des contraintes dans le matériau durant la croissance est similaire à ce travail si on observe l'échantillon selon la direction  $[1-100]_{\text{GaN}}$ . La position des zones de plus fortes contraintes compressives correspond dans ce cas à l'interface de rupture observée, à savoir la base des bandes de nucléation. La mise en contrainte qui conduit à la rupture s'effectue lors du refroidissement final. En effet la large différence de coefficients de dilation thermique entre le saphir et le GaN induit une importante contrainte compressive dans le GaN. La rupture du GaN au niveau de la base des bandes permet de diminuer significativement cette contrainte. Ce type d'auto-séparation du GaN au refroidissement par l'introduction de régions faibles mécaniquement a déjà été rapporté dans le cas de nano-fils de GaN coalescés par HVPE <sup>23</sup>.

Par ailleurs, ici la rupture est probablement aussi facilitée par la faible zone de contact (100 nm d'interface de contact tous les 3  $\mu\text{m}$ ) des bandes de GaN définies par le masque avec la couche tremplin de GaN semi-polaire.

De cette manière on a réussi à obtenir un film autosupporté par EPVOM par auto-séparation, sans utiliser de reprise de croissance par HVPE et donc sans avoir à déposer plusieurs centaines de microns de GaN.

Il est clairement visible sur la Figure V:10(a) que le film de GaN présente une courbure concave dans la direction  $[11-2-3]_{\text{GaN}}$ . La courbure concave du film autosupporté peut s'expliquer par la relaxation de la différence de contrainte qui est présente avant la séparation entre la partie supérieure et la partie inférieure de la couche de GaN.

La partie inférieure en contact avec la couche tremplin de GaN sur saphir est contrainte de manière compressive. On peut supposer que cette contrainte est relaxée par la présence de surfaces libres durant la phase de croissance 3D.

Lors de la coalescence des cristaux 3D, le GaN subit une déformation extensive <sup>27</sup>. Cela conduit à un état final de la contrainte dans la couche continue supérieure qui est de type extensif. En effet dans les films de GaN qui ne se sont pas séparés, le maximum d'émission du bord de bande GaN à 80K est situé à environ 3.455 eV juste après coalescence. Le bord de bande du GaN relaxé étant situé autour de 3.470 eV à 80K. (La non-séparation du film dans ce cas est probablement due à l'utilisation du SiN

PECVD qui se fracture lors de la croissance à haute température, ce qui peut entraîner la relaxation prématurée de la contrainte au niveau des parois des ouvertures du masque, prévenant de ce fait la séparation du film.)

Lorsque le film se sépare de la couche tremplin de GaN sur saphir au refroidissement, les différents états de contraintes tendent à retourner à la valeur du paramètre relaxé. La contrainte compressive de la couche inférieure est relaxée par un élargissement de la maille du GaN dans la direction  $[11-2-3]_{\text{GaN}}$  et la couche supérieure est relaxée par un raccourcissement la maille atomique dans la direction  $[11-2-3]_{\text{GaN}}$ . Cela contribue à créer un gradient de contrainte qui conduit à la courbure concave du film de GaN semi-polaire selon  $[11-2-3]_{\text{GaN}}$  lors de sa séparation.

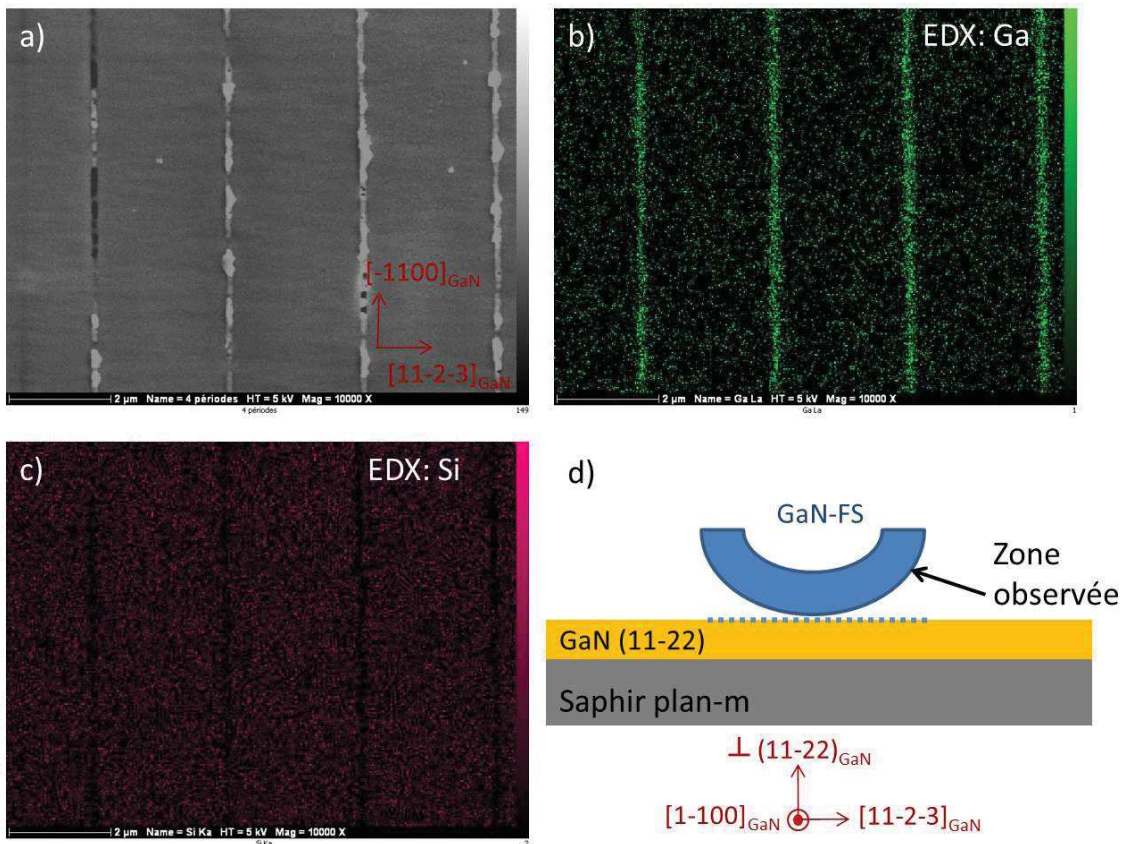


Figure V:11 : (a) Image SEM en vue plane de l'interface de rupture du film de GaN semi-polaire autosupporté. (b) Cartographie EDX de l'élément gallium. (c) Cartographie EDX de l'élément silicium. (d) Représentation schématique mettant en évidence la zone observée.

On note qu'il n'y a pas de courbure dans la direction  $[1-100]_{\text{GaN}}$ . Il s'agit de la direction des lignes d'ouvertures du masque où des bandes de GaN sont formées durant les premiers instants de la nucléation. Par conséquent, il n'y a pas de front de coalescence dans cette direction durant la phase de croissance 3D et donc pas de changement de contrainte à la coalescence.

## V.2.4. Comportement des défauts

### V.2.4.1. Caractérisations optiques

La qualité structurale des films a été étudiée à l'échelle locale par cathodoluminescence (Figure V:12(a)). La densité moyenne des BSFs est de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  et la densité moyenne de dislocations est de  $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ . La densité de dislocations émergentes semble dominée par les dislocations formées aux joints de coalescence qui se situent de manière périodique approximativement tous les  $3 \mu\text{m}$ .

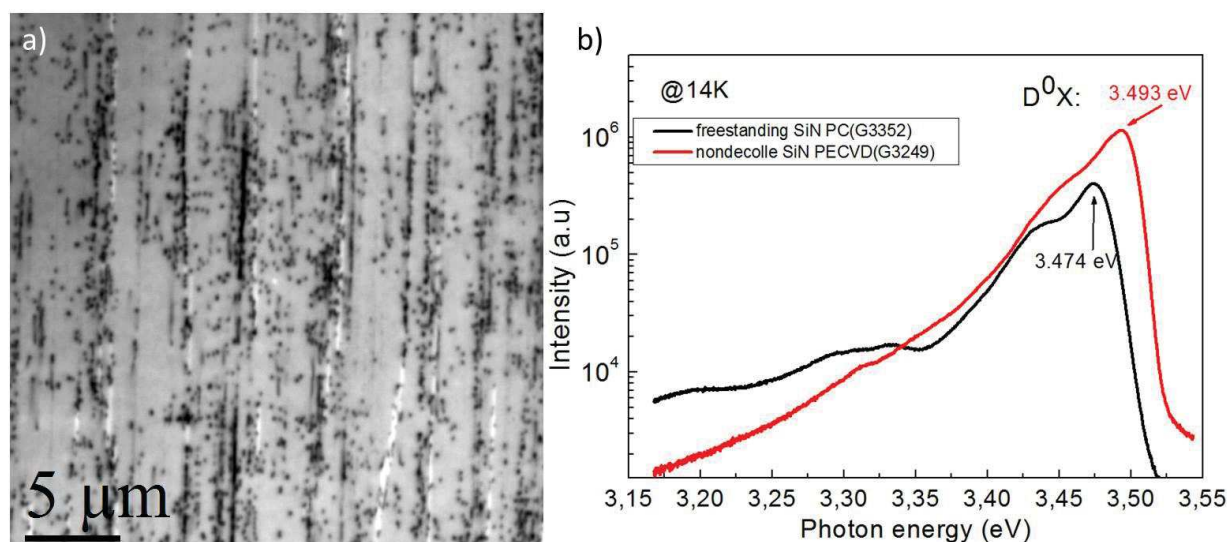


Figure V:12 : (a) Image CL panchromatique en vue plane à 80 K (échantillon non-décollé). (b) Spectres PL à 14K. En rouge, un échantillon GaN semi-polaire ne s'étant pas décollé et qui a été obtenu avec un masque de SiN PECVD. En noir, un échantillon GaN semi-polaire autosupporté et qui a été obtenu avec un masque de SiN PC.

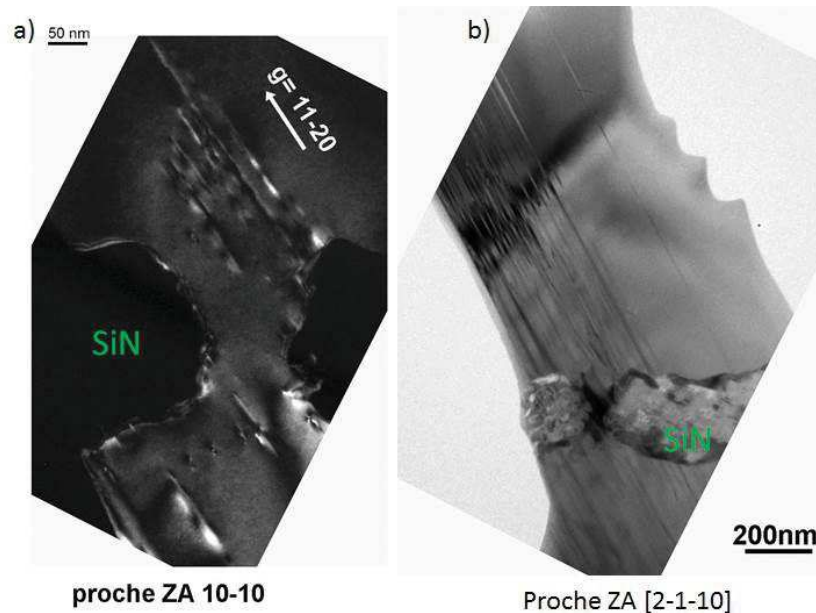
Pour avoir une idée à plus grande échelle des propriétés optiques, des mesures PL à 14 K ont été effectuées (Figure V:12(b)). Les spectres de luminescence des échantillons e-beam non-décollés (en rouge) et autosupportés (en noir) ont été comparés. Les deux spectres présentent une FWHM importante (environ  $38 \text{ meV}$ ) au niveau de l'émission de bord de bande ce qui est caractéristique d'un dopage résiduel de type n élevé (environ  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Ce fort dopage résiduel est probablement lié à une contamination en provenance du masque SiN.

Les deux spectres présentent un épaulement similaire autour de  $3.42 \text{ eV}$  qui indique clairement la présence de BSFs émergentes de type II dans les deux types d'échantillons.

Le pic de luminescence  $D^0X$  GaN de l'échantillon non-décollé est situé à  $3.493 \text{ eV}$  ce qui dénote une forte contrainte compressive du film de GaN. L'échantillon autosupporté possède quant à lui une luminescence  $D^0X$  à  $3.474 \text{ eV}$ , l'état de contrainte global dans le film de GaN après séparation est donc relaxé.

### V.2.4.1. Observations TEM

Pour clarifier la provenance des défauts émergents, une étude par TEM a été conduite. Pour des raisons techniques, la préparation TEM est uniquement possible à partir d'échantillons non-décollés. La Figure V:13(a) représente une vue en section de la zone à haut ratio d'aspect où les dislocations sont en contraste. On remarque que le masque SiN bloque la propagation des dislocations qui proviennent de la couche tremplin  $(11\text{-}22)_{\text{GaN}} // (1\text{-}100)_{\text{saphir}}$  possédant une densité de défaut élevée. Cependant de nouvelles dislocations sont générées au contact des parois du masque de SiN. La Figure V:13(b) où les BSFs sont en contraste vient confirmer cela et précise le fait que la zone de création des BSFs est située autour de la zone d'ouverture, plus précisément à l'interface avec le SiN. On suppose que ces défauts sont dus aux importantes aspérités du masque ou à une contamination chimique qui pourraient être causés par le procédé de gravure utilisé (gravure RIE sous  $\text{CHF}_3\text{-CF}_6$  suivis d'un plasma  $\text{O}_2$ ).



**Figure V:13 :** Images TEM en section au niveau de l'ouverture à rapport d'aspect élevé. (a) Les dislocations sont en contraste. (b) Les BSFs sont en contraste.

La section de l'ensemble de la microstructure a ensuite été observée afin d'étudier la propagation des défauts traversants. D'après la Figure V:14, les dislocations se propageant dans les plans  $(0001)_{\text{GaN}}$  sont en partie bloquées au niveau du joint de coalescence avec le cristal adjacent, l'encadré bleu montre qu'il en est de même pour les BSFs. Ce blocage a été permis par les conditions de croissances choisies durant la phase de croissance 3D qui induisent une croissance latérale asymétrique<sup>28</sup>.

Les défauts sont probablement bloqués de façon non exhaustive par ce procédé au vu des mesures optiques ce travail (Figure V:12) et des résultats sur l'AS-ELO obtenus précédemment<sup>29, 30</sup>. L'introduction d'une cavité allongée reste le moyen le plus efficace pour bloquer définitivement la propagation de ce type défauts<sup>5, 12</sup>.

En ce qui concerne les dislocations émergentes, on observe que celles qui vont dominer majoritairement la densité surfacique sont les dislocations contenues dans le joint de coalescence (flèches rouge sur la Figure V:14).

Une solution consisterait donc à agrandir la période de masquage utilisée afin de réduire le nombre de joints de coalescence. L'amélioration du procédé de masquage à haut ratio d'aspect devrait quant à lui permettre d'éviter la génération de défauts au niveau du SiN et donc autoriser une coalescence rapide du film semi-polaire.

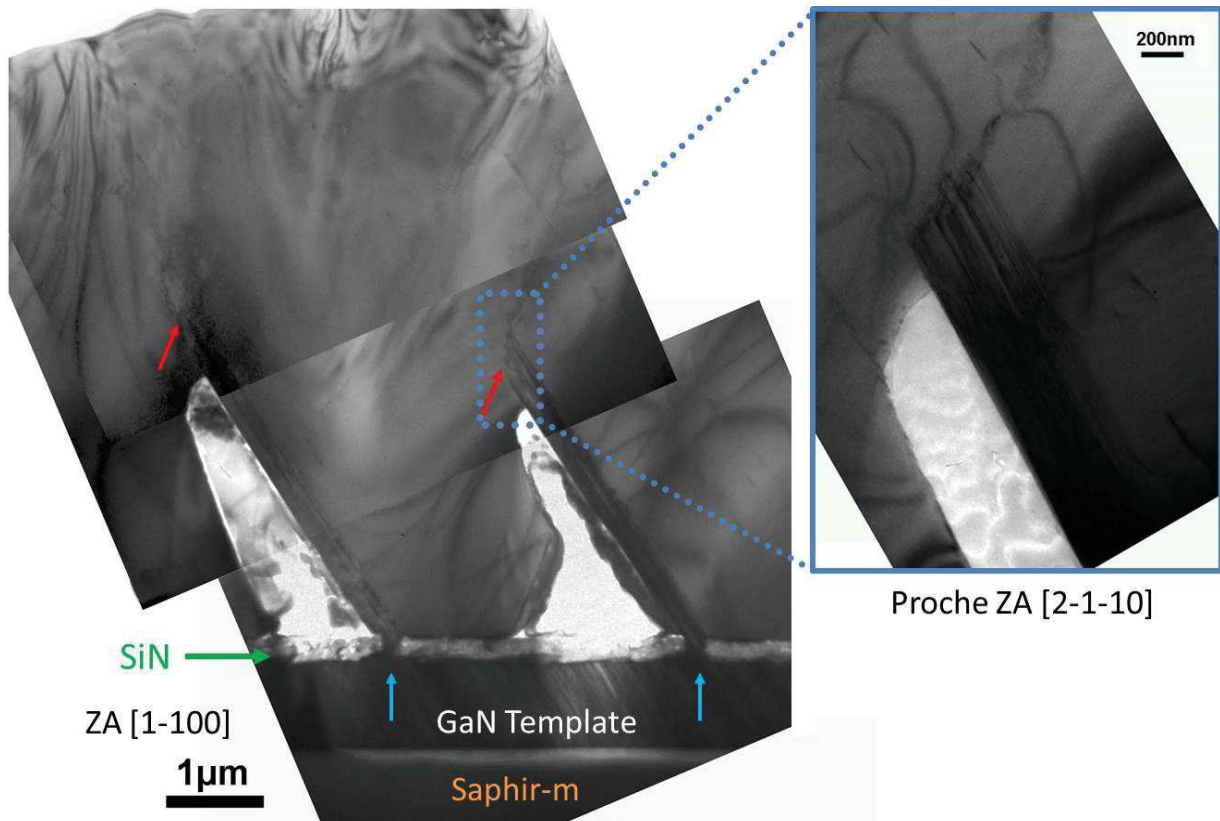


Figure V:14 : Image TEM en section illustrant le comportement des dislocations contenues dans la microstructure. L'encadré bleu correspond à la mise en contraste des BSFs au niveau de d'un joint de coalescence. Les flèches bleues et rouges signalent respectivement les ouvertures du masque et les joints de coalescence.

En conclusion, il a été développé dans ce paragraphe pour la première fois dans le GaN semi-polaire un masquage à ratio d'aspect élevé. Cependant des défauts sont régénérés à l'interface GaN/SiN au niveau des ouvertures. Ces travaux préliminaires montrent que cette méthode de gestion des défauts pourrait constituer, après optimisation, une méthode de choix pour obtenir des films semi-polaires de haute qualité sur de grandes surfaces.

### V.3. Reprise de croissance par HVPE de films semi-polaires sur saphir structuré

La méthode de croissance d'épitaxie en phase vapeur aux hydrures (HVPE) permet d'atteindre des vitesses de croissance très élevée (plusieurs dizaines de micromètres par heures) qui permettent de réaliser des couches épaisses de GaN<sup>31</sup>. L'épaississement rapide de la couche entraîne une augmentation de la probabilité d'interaction des dislocations avec des défauts tels que des impuretés ou d'autres dislocations pouvant mener à leur courbure ou leur annihilation. Dans le cas de la croissance de GaN semi-polaire, cette méthode s'est montrée relativement efficace pour réduire la densité de dislocations, bien que l'effet en soit nettement moins prononcé que pour l'orientation (0001)<sub>GaN</sub><sup>32,33</sup>.

Par ailleurs Furuya et al.<sup>34</sup> ont rapporté la réalisation de substrats de GaN semi-polaires autosupportés par auto-séparation à partir de reprise de croissance de films GaN semi-polaires sur saphir structuré. Ceci constitue une voie particulièrement intéressante pour obtenir des substrats autosupportés de GaN semi-polaires sur de grandes surfaces (2'' et plus) et de bonne qualité structurale (densité de dislocations < 3 x 10<sup>7</sup> cm<sup>-2</sup>). Cependant la croissance du GaN sur saphir structuré a été effectuée dans leur cas en une seule étape de croissance<sup>35</sup>. Ainsi les défauts tels que les BSFs et les dislocations partielles associées peuvent se propager à travers la microstructure du film. En effet, de par leur nature, les BSFs ne peuvent pas être courbées durant la croissance HVPE, ainsi leur densité restera élevée dans les films épaissis obtenus.

Par conséquent la reprise de croissance par HVPE à partir de films 3S-PSS peut potentiellement permettre de diminuer la densité de dislocations tout en ayant une faible densité de BSFs traversantes. Les croissances HVPE présentées dans ce travail de thèse ont été réalisées à l'EPFL en collaboration avec Denis Martin (EPFL-Lausanne).

#### V.3.1. Épaississement par HVPE

Afin d'étudier l'intérêt d'un épaississement final par HVPE en lieu et place de l'étape de coalescence des cristaux, une reprise de croissance par HVPE a été effectuée directement à partir de cristaux se chevauchant. Ces cristaux ont préalablement épitaxiées par EPVOM (Figure V:15(a)). Les conditions de croissances HVPE utilisées sont choisies dans le but de ralentir la vitesse de croissance du plan (11-22)<sub>GaN</sub> par rapport aux vitesses de croissance des plans (0001)<sub>GaN</sub> et (11-20)<sub>GaN</sub>. Ceci a pour objectif d'obtenir une rugosité de surface la plus faible possible. La pression du réacteur HVPE est maintenue à 970 mbar, la température à 1050°C, le flux d'ammoniac à 1.2 L.min<sup>-1</sup>, le flux d'hydrogène à 2.5 L.min<sup>-1</sup> et le flux de HCl à 16 cc.min<sup>-1</sup> durant 2h.

Dans ces conditions une vitesse de croissance de 19 μm.h<sup>-1</sup> est atteinte, le film réalisé est observable en section sur la Figure V:15(b).

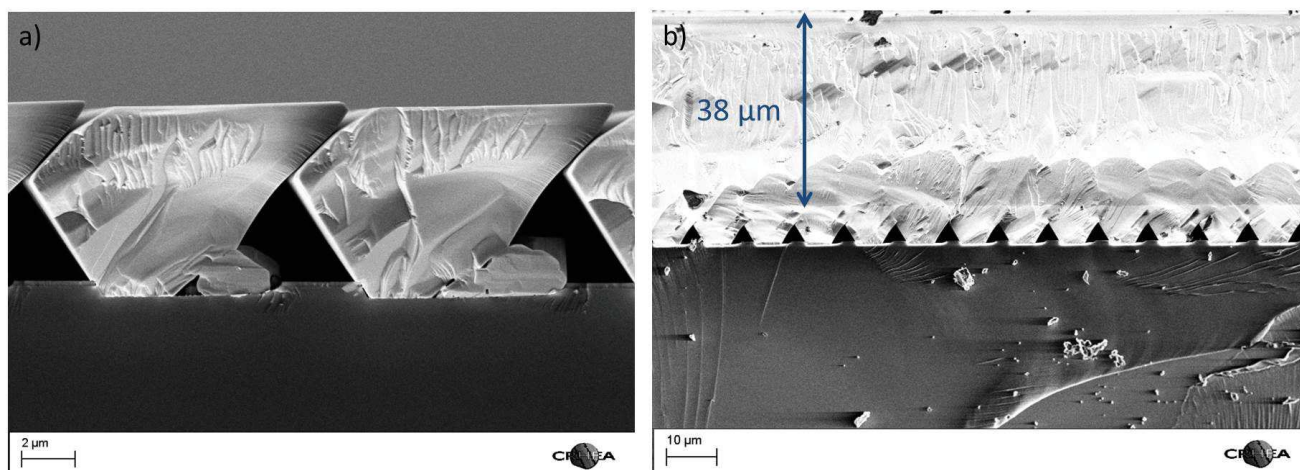


Figure V:15 : (a) Image SEM en section après chevauchement des cristaux et avant la croissance HVPE. (b) Image SEM en section après 2h de croissance HVPE.

### V.3.1.1. Caractérisations optiques et structurales

La topologie de surface est visible sur la Figure V:16(a). La rugosité quadratique moyenne est de  $2.5 \pm 0.5$  nm ce qui représente une amélioration d'un facteur 3 de la rugosité par rapport aux couches 3S-PSS coalescées par EPVOM. Cette valeur de rugosité est intéressante dans la mesure où on atteint une valeur inférieure à l'épaisseur des puits quantiques constituant la zone active des dispositifs optiques et donc le polissage de la surface n'est plus une nécessité.

On observe sur le spectre PL à 14 K (Figure V:16(b)), l'émission une large émission de bord de bande (FWHM  $\approx 30$  meV) due à un fort dopage résiduel de type n ( $\approx 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ )<sup>36</sup>.

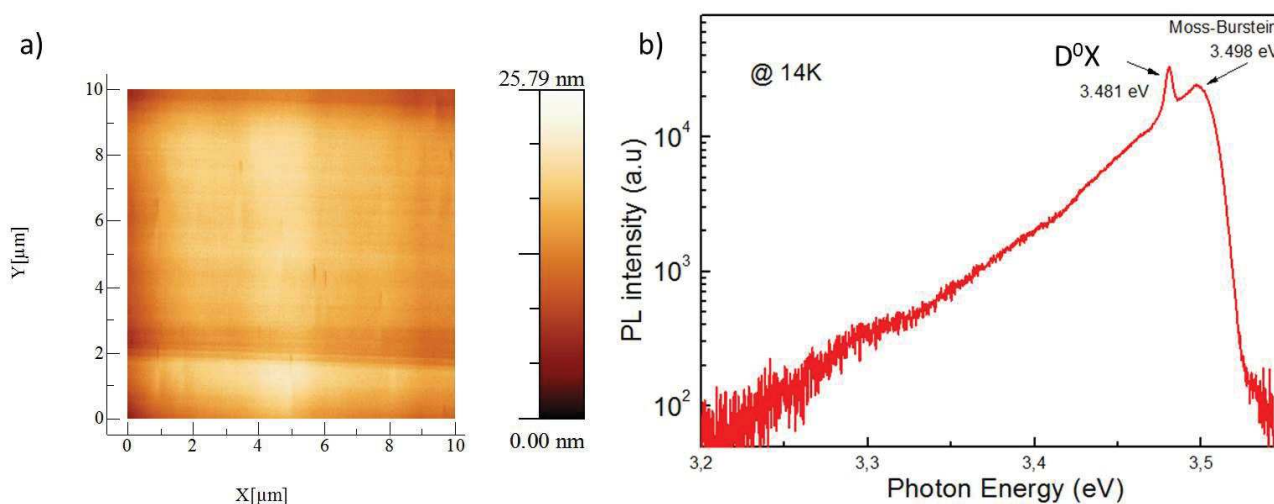
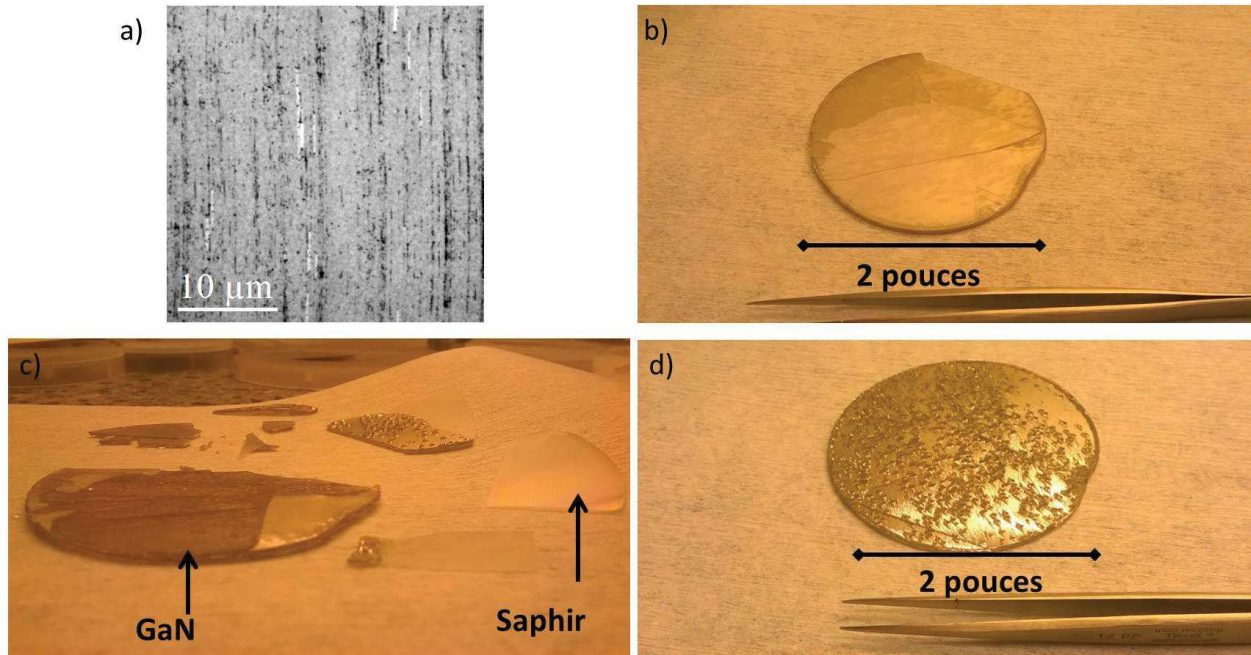


Figure V:16 : (a) Image AFM de la topologie de surface ( $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ , scan AFM selon  $[1-100]_{\text{GaN}}$ ). (b) Spectre PL à 14 K.

Le pic d'émission de  $D^0X$  est discernable à 3.481 eV. On observe par ailleurs une bande de luminescence dont le maximum d'émission se situe à plus haute énergie (3.498 eV), cela correspond à

l'effet Burstein-Moss. Le fort dopage résiduel rompt la sélection en  $k$  et les électrons qui peuplent la bande de conduction peuvent alors se recombinaer à des énergies plus élevées.

En ce qui concerne la densité de défauts émergents, une étude des films semi-polaires obtenus a été conduite par CL afin de l'estimer. La Figure V:17 montre La densité de dislocations moyenne de  $1.03 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  et une densité de BSFs de  $260 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figure V:17 :** Image CL panchromatique à 80 K en vue plane ( $32 \mu\text{m} \times 32 \mu\text{m}$ ) après coalescence par HVPE et la croissance de  $38 \mu\text{m}$  d'épaisseur de GaN semi-polaire. (b) Photographie après environ  $500 \mu\text{m}$  de reprise de croissance HVPE sur un film de GaN semi-polaire 3S-PSS. En face arrière, on observe un décollement du saphir. (c) face arrière après avoir enlevé le saphir qui s'est séparé. (d) face avant du GaN.

Ainsi la coalescence par HVPE et la réalisation d'un épaissement de  $38 \mu\text{m}$  de GaN dans des conditions de croissance qui stabilisent le développement du plan supérieur  $(11\text{-}22)_{\text{GaN}}$  conduisent à une légère augmentation des densités de défauts par rapport au procédé 3S-PSS.

Il est supposé ici que les conditions de croissances utilisées pour la coalescence ne courbent pas les dislocations de manière groupée à la coalescence dans la direction  $[11\text{-}20]_{\text{GaN}}$  mais favorisent leur dispersion en surface. En conséquence il y a moins de chance que les dislocations s'annihilent entre elles lorsqu'elles vont se propager au-dessus du joint de coalescence, mais cependant leur distribution est plus homogène en surface par rapport à la coalescence par EPVOM (voir chapitre IV). Par ailleurs le fait d'obtenir directement par épitaxie une surface présentant une faible rugosité représente une avancée non-négligeable et peut s'accommoder d'une légère augmentation du nombre de défauts.



### V.3.2. Réalisation de couches autosupportées semi-polaires

La qualité structurale des films de GaN a un impact important sur les dispositifs optiques. Cependant les substrats autosupportés de GaN semi-polaires sont onéreux et de petites tailles. La raison à cela est que ces substrats sont obtenus par la découpe inclinée de cristaux épais de GaN polaires. Afin de réduire les coûts de fabrication, l'utilisation de l'hétéroépitaxie permet de réaliser des films de GaN sur de grandes surfaces. Différentes techniques ont été développées pour décoller les couches de GaN de leur substrat hôte de saphir, comme par exemple l'utilisation de laser lift-off<sup>37</sup>, la gravure chimique sélective de cavités présentes dans la microstructure<sup>38</sup> ou encore l'introduction d'une couche sacrificielle épitaxiée<sup>39</sup>. Mais ces méthodes sont difficiles à mettre en œuvre et peuvent dégrader la couche de GaN. Par conséquent, on préférera obtenir une auto-séparation qui est une solution à faible coût et ne nécessitant pas d'étapes technologiques supplémentaires.

L'auto-séparation du GaN peut être induite par la contrainte thermique lors du refroidissement, ce phénomène a été largement étudié dans le cas du GaN polaire<sup>40, 41</sup>. En ce qui concerne le GaN semi-polaire cette méthode s'est révélée particulièrement efficace lorsque les films semi-polaires sont obtenus à partir de substrats structurés. Il a été montré que l'auto-séparation est facilitée lorsque les facettes (0001)<sub>saphir</sub>, où se produit la croissance sélective, étaient de petites tailles<sup>34</sup>. Ceci convient parfaitement au processus de gravure chimique par voie humide développé durant ce travail de thèse qui conduit à des facettes de saphir de quelques centaines de nanomètres. On peut donc espérer que la réduction de la surface de nucléation facilite le détachement de la couche de GaN du substrat de saphir.

Il est aussi possible d'utiliser des conditions de croissance qui favorisent le développement du cristal selon la direction  $\perp$  (11-22)<sub>GaN</sub>. Pour cela la pression du réacteur HVPE est maintenue à 400 mbar, la température à 1015°C, le flux d'ammoniac à 1.2 L.min<sup>-1</sup>, le flux d'hydrogène à 1.5 L.min<sup>-1</sup> et le flux de HCl à 30 cc.min<sup>-1</sup> durant 2h. La vitesse de croissance obtenue est d'environ 50  $\mu\text{m.h}^{-1}$ , ce qui permet d'épitaxier plus de 500  $\mu\text{m}$  en 10 h.

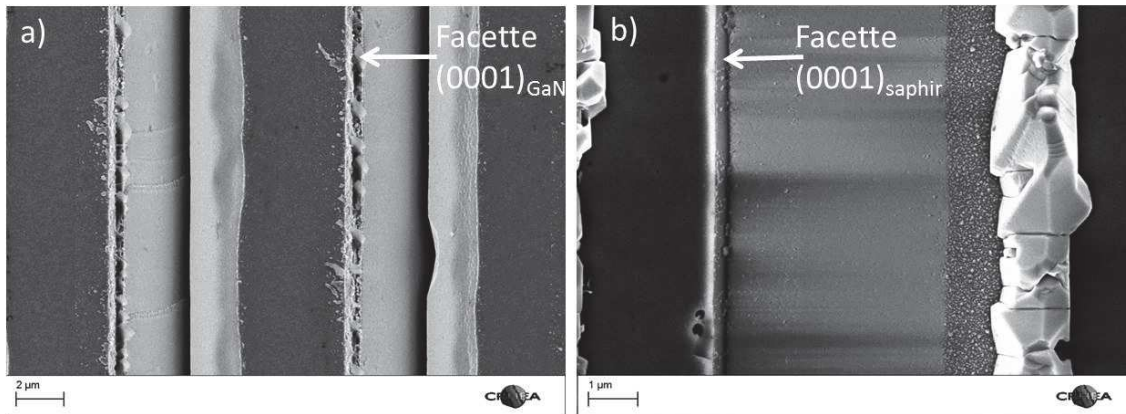
Après refroidissement, on observe une séparation de la couche de GaN semi-polaire du substrat hôte de saphir. Les morceaux de saphir peuvent facilement être enlevés et un substrat de GaN semi-polaire autosupporté est obtenu (Figure V:17(d)).

Une fissure dans le GaN a entraîné le clivage d'une partie du substrat comme on peut le voir sur la Figure V:17(b). La surface présente une rugosité importante, la raison à cela est l'importante vitesse de croissance du plan (11-22)<sub>GaN</sub> par rapport aux autres plans cristallographiques dans les conditions de croissance utilisées.

#### V.3.2.1. Observation de l'interface de fracture

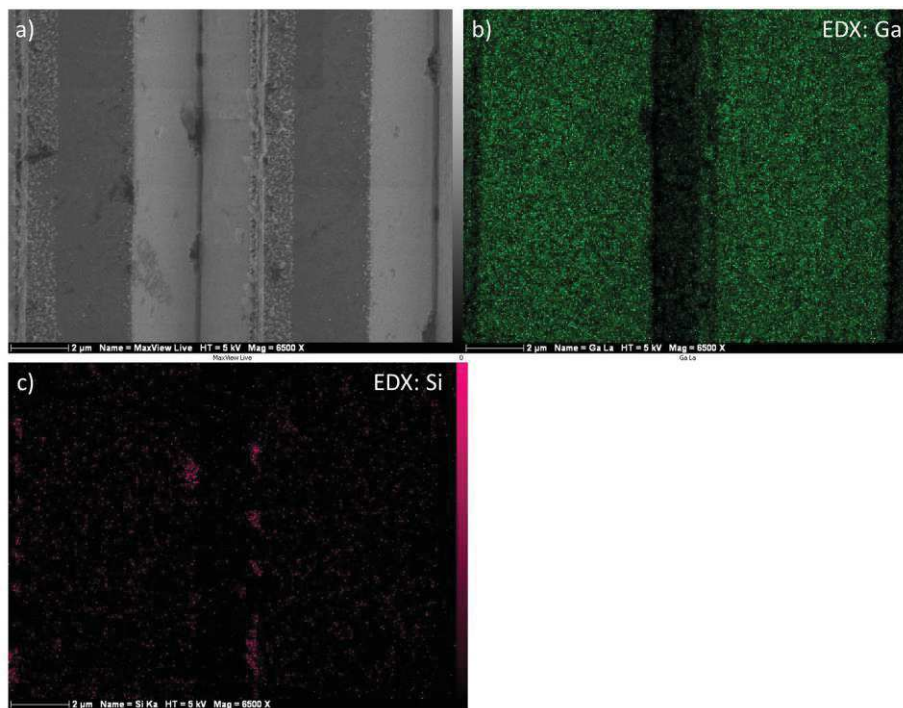


La zone de séparation a été étudiée par microscopie à balayage. La rupture intervient à l'interface entre le substrat de saphir structuré et le GaN. On obtient un film de GaN semi-polaire autosupporté dont l'interface de rupture est visible sur la Figure V:18(a) et un substrat de saphir structuré avec des résidus de GaN (Figure V:18(b)).



**Figure V:18 : Images SEM des interfaces de séparation. (a) Côté GaN semi-polaire autosupporté. (b) Côté saphir structuré.**

Dans le but d'identifier clairement la position de l'interface de séparation des analyses par EDX ont été effectuées. Les observations EDX à l'interface de séparation du côté du film de GaN autosupporté montre que celle-ci est composée essentiellement de GaN (Figure V:19(b)) et de quelques résidus de SiO<sub>2</sub> qui proviennent de parties du masque qui ont été arrachées à la séparation (Figure V:19(c)).



**Figure V:19 : (a) Image SEM de l'interface de séparation du film de GaN semi-polaire autosupporté. (b) Cartographie EDX de l'élément gallium. (c) Cartographie EDX de l'élément silicium.**

L'interface du côté du substrat de saphir structuré présente quant à elle différents types d'éléments chimiques. La présence de silicium contenu dans les bandes de masque de  $\text{SiO}_2$  est clairement mise en évidence (Figure V:20(b)). On identifie aussi la présence de GaN non-polaire parasite qui s'est développé sur la facette  $\{1-101\}_{\text{saphir}}$  (Figure V:20(c)). Enfin la détection d'aluminium appartenant au saphir sur la Figure V:20(d) montre que la couche tampon LT-GaN s'est séparée avec le film autoporté semi-polaire.

On peut donc affirmer qu'au refroidissement la séparation est réalisée au niveau de la couche de nucléation tampon LT-GaN en contact avec le film semi-polaire coalescé.

De plus il est potentiellement envisageable, si l'on peut enlever les résidus et les cristaux parasites de GaN présent sur le saphir structuré avec un nettoyage au KOH, que le saphir structuré pourrait être réutilisable pour réaliser une autre croissance sélective de type 3S-PSS.

De plus un polissage du côté GaN de l'interface de séparation permettra de d'obtenir un substrat massif d'orientation  $(11-2-2)_{\text{GaN}}$ .

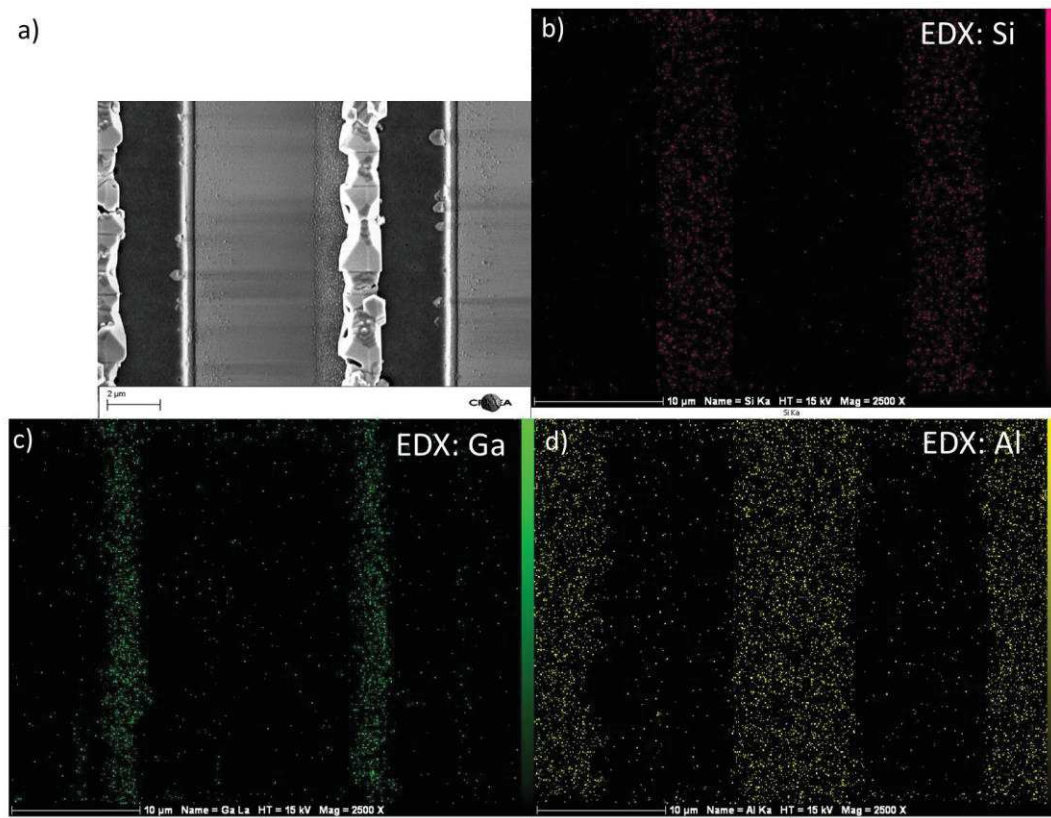
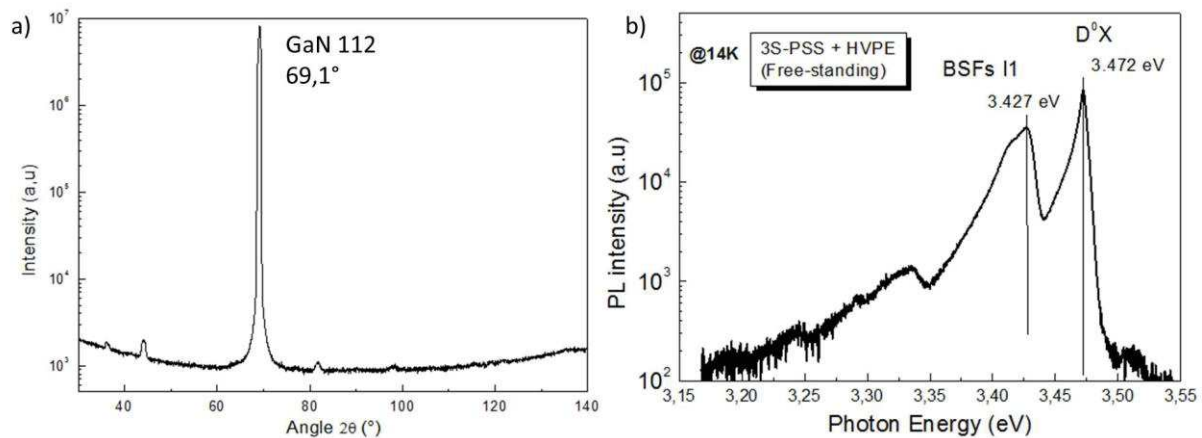


Figure V:20 : (a) Image SEM de l'interface de séparation du substrat de saphir structuré. (b) Cartographie EDX de l'élément silicium. (c) Cartographie EDX de l'élément gallium. (d) Cartographie EDX de l'élément aluminium.

### V.3.2.2. Caractérisations optiques et structurales

L'orientation des plans cristallins du substrat de GaN autoporté a été vérifiée par un scan DRX  $2\theta$ . Comme on peut le voir sur la Figure V:21(a), la croissance est restée monocristalline et l'orientation semi-polaire  $(11-22)_{\text{GaN}}$  initiale a été conservée lors de la reprise de croissance par HVPE.

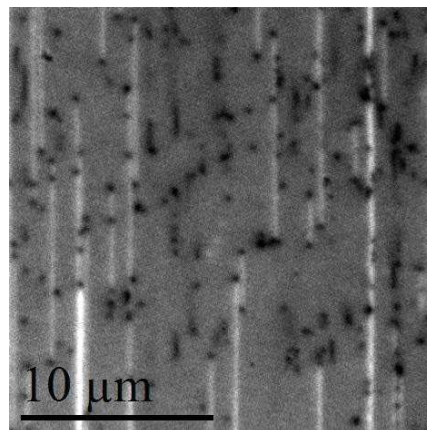


**Figure V:21 : (a) Mesure DRX  $2\theta-\omega$  d'un film de GaN HVPE autosupporté (échelle logarithmique) (b) Spectre PL à 14 K d'un film de GaN HVPE autosupporté.**

Le spectre de photoluminescence à 14 K montre la présence de BSFs de type II alors que ce pic de luminescence caractéristique (autour de 3.42 eV) n'était pas présent au niveau de la couche de départ 3S-PSS.

La présence d'une énergie d'émission de D<sup>0</sup>X à 3.472 eV confirme que le film semi-polaire après la séparation est relaxé.

Les observations CL confirment une densité importante de BSFs (Figure V:22), d'environ  $2900 \text{ cm}^{-1}$ , dont la majorité sont de type II. Par conséquent des BSFs ont été générées durant la croissance HVPE. La densité moyenne de dislocations a quant à elle été estimée à  $2.7 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ .



**Figure V:22: Image CL panchromatique à 80 K en vue plane ( $22 \mu\text{m} \times 22 \mu\text{m}$ ) après environ  $500 \mu\text{m}$  de croissance HVPE et auto séparation.**

Les paramètres d'épitaxie utilisés ont tendance à favoriser la vitesse de croissance du plan  $(11\text{-}22)_{\text{GaN}}$  et à entrainer une croissance 3D du GaN. Cette phase de croissance 3D permet de réduire sensiblement la densité de dislocation (d'environ  $7.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$  à  $2.7 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$  après reprise HVPE), mais elle entraine probablement la génération de BSFs lors de la croissance du GaN dans la direction  $[000\text{-}1]$ . Il est notable que ces BSFs sont particulièrement longues. En effet, elles mesurent de plusieurs microns à

plusieurs dizaines de microns de long. Les dislocations partielles qui terminent ces BSFs sont aussi clairement observables à chaque extrémité des segments de luminescence intense. Ainsi en raison de la longueur relativement importante des BSFs, peu de dislocations partielles sont créées. Cela conduit à une diminution de la densité totale de dislocations émergentes après 500  $\mu\text{m}$  de croissance.

Ainsi la reprise de croissance par HVPE des trempins 3S-PSS permet d'obtenir des couches semi-polaires autosupportées ou des pseudo-substrats possédant une faible rugosité de surface, en fonction des conditions de croissance utilisées. Cependant dans le cas de films de GaN épais, elle est source d'une importante génération de BSFs.

L'influence des BSFs sur le transport électrique des porteurs de charges lorsqu'elles sont présentes dans une densité relativement importante tout en étant associée à une densité de dislocation relativement faible a été peu étudiée. Il reste donc à déterminer quelle est leur influence exacte sur le fonctionnement des dispositifs optiques à 300 K pour évaluer les potentielles applications de ces substrats autosupportés.

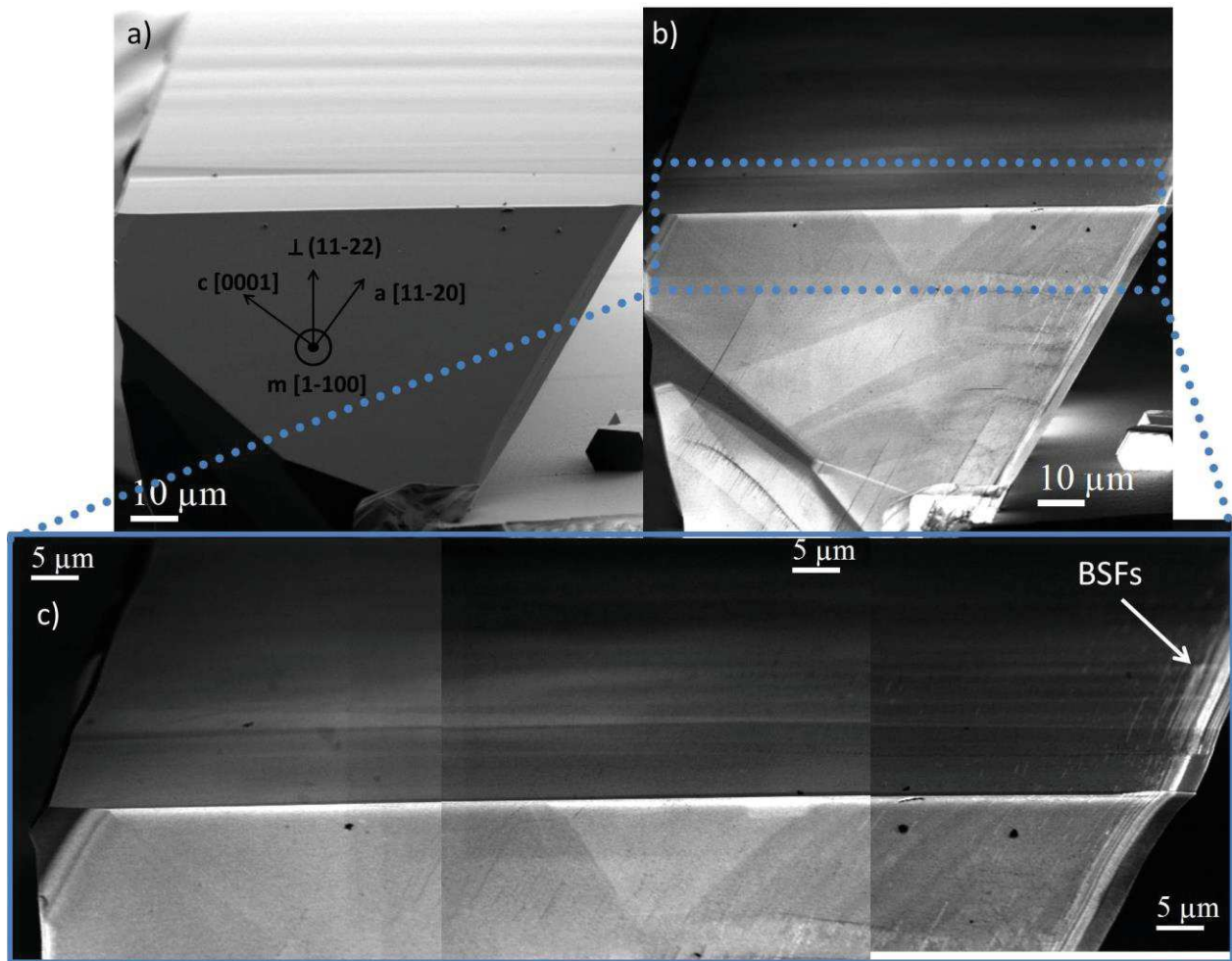
### **V.3.3. Croissance de cristaux 3D par HVPE sur substrats de saphir rainurés**

Il a été montré au paragraphe précédent que l'on pouvait atteindre une densité de dislocations traversantes d'environ  $2.7 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$  en réalisant une reprise de croissance épaisse par HVPE de couches semi-polaires 2D obtenues avec la méthode 3S-PSS. Ceci constitue une valeur encore trop élevée pour réaliser des dispositifs de type diode laser (DLs) où une densité de dislocations maximale de quelques  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  est requise.

Une solution alternative pour diminuer drastiquement la densité de dislocations émergentes est d'éviter la coalescence en développant des cristaux 3D de grande taille. Pour ce faire les cristaux de GaN réalisés à partir de substrats de saphir structurés au chapitre III.5.1 ont été placés dans un réacteur HVPE pour faire une reprise de croissance.

Le choix des conditions de croissance a été adapté dans le but de stabiliser la facette supérieure semi-polaire  $(11\text{-}22)_{\text{GaN}}$ .

Concrètement, il est préférable de ralentir la vitesse de croissance du plan  $(11\text{-}22)_{\text{GaN}}$  par rapport aux vitesses de croissance des plans  $(0001)_{\text{GaN}}$  et  $(11\text{-}20)_{\text{GaN}}$  pour obtenir une facette  $(11\text{-}22)_{\text{GaN}}$  utilisable qui soit la plus large possible. Pour ce faire, la pression du réacteur HVPE est maintenue à 970 mbar, la température à 1050°C, le flux d'ammoniac à 1.2 L.min<sup>-1</sup>, le flux d'hydrogène à 2.5 L.min<sup>-1</sup> et le flux de HCl à 16 cc.min<sup>-1</sup>.



**Figure V:23 :** (a) Image SEM en section inclinée d'un cristal de GaN après 1h de reprise de croissance par HVPE. Les directions cristallographiques du GaN sont indiquées (b) Image CL panchromatique à 80 K en section inclinée. (c) Juxtaposition panoramique d'images CL panchromatique à 80 K.

Après 1h de de reprise de croissance par HVPE on obtient une bande de cristal de GaN qui possède une facette supérieure  $(11-22)_{\text{GaN}}$  d'une largeur d'environ  $100 \mu\text{m}$  (Figure V:23(a)).

Les images CL panchromatiques à 80 K en section montrent qu'une importante densité de BSFs a été générée durant la croissance dans la direction  $[000-1]_{\text{GaN}}$  (Figure V:23(b)). Ces BSFs se propagent ensuite à travers le cristal.

En surface, la Figure V:23(c) montre la présence de quelques BSFs provenant de la zone de nucléation en plus de celles situées dans la région de croissance  $[000-1]_{\text{GaN}}$ . La largeur de la zone contenant les BSFs est estimée à  $40 \mu\text{m}$ .

Des mesures AFM  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  de la surface  $(11-22)_{\text{GaN}}$  montrent une faible rugosité de surface (RMS :  $1.5\text{nm} \pm 0.5 \text{nm}$ ) à cette échelle (Figure V:24).

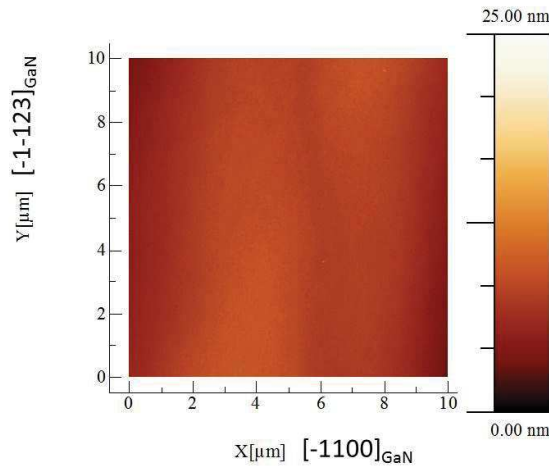


Figure V:24 : Mesure AFM 10 μm x 10 μm effectuée sur la facette plane (11-22) d'un cristal de GaN.

Une juxtaposition panoramique des images CL prises en vue plane a été réalisée sur toute la largeur d'un cristal de GaN (Figure V:25(b)) qui mesure environ 200 μm (après 2h de croissance HVPE dans les mêmes conditions que précédemment). L'évolution de la densité de dislocations en fonction de la largeur du cristal a donc pu être estimée.

On observe que la plupart des dislocations émergentes sont situées à l'aplomb de la zone de nucléation et dans la région de croissance  $[000-1]_{\text{GaN}}$ .

Après 80 μm de croissance dans la direction  $[-1-123]_{\text{GaN}}$  la densité de dislocation devient inférieure  $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ . Par conséquent une bande d'environ 120 μm de largeur de matériau semi-polaire d'excellente qualité cristalline est disponible pour la réalisation d'applications telles que des LEDs mais aussi des LDs.

Il a été réalisé ici pour la première fois par hétéroépitaxie un cristal GaN semi-polaire de grande taille qui présente les mêmes densités de défauts qu'un substrat massif obtenu par découpe inclinée.

De plus, il est intéressant de relever que des mesures AFM effectuées sur la largeur du cristal montrent que la rugosité de surface est indépendante de la densité de défauts.

Par ailleurs, il est notable que des cristaux parasites de GaN sont présents sur le flanc de gravure opposé et limitent la taille du cristal. Ainsi avec l'optimisation de la structuration du saphir, ces travaux montrent qu'il est potentiellement envisageable de réaliser des cristaux de GaN d'excellente qualité d'une largeur supérieure au millimètre. De tels cristaux pourraient servir de plateforme d'épitaxie à bas coût pour des dispositifs de haute performance.

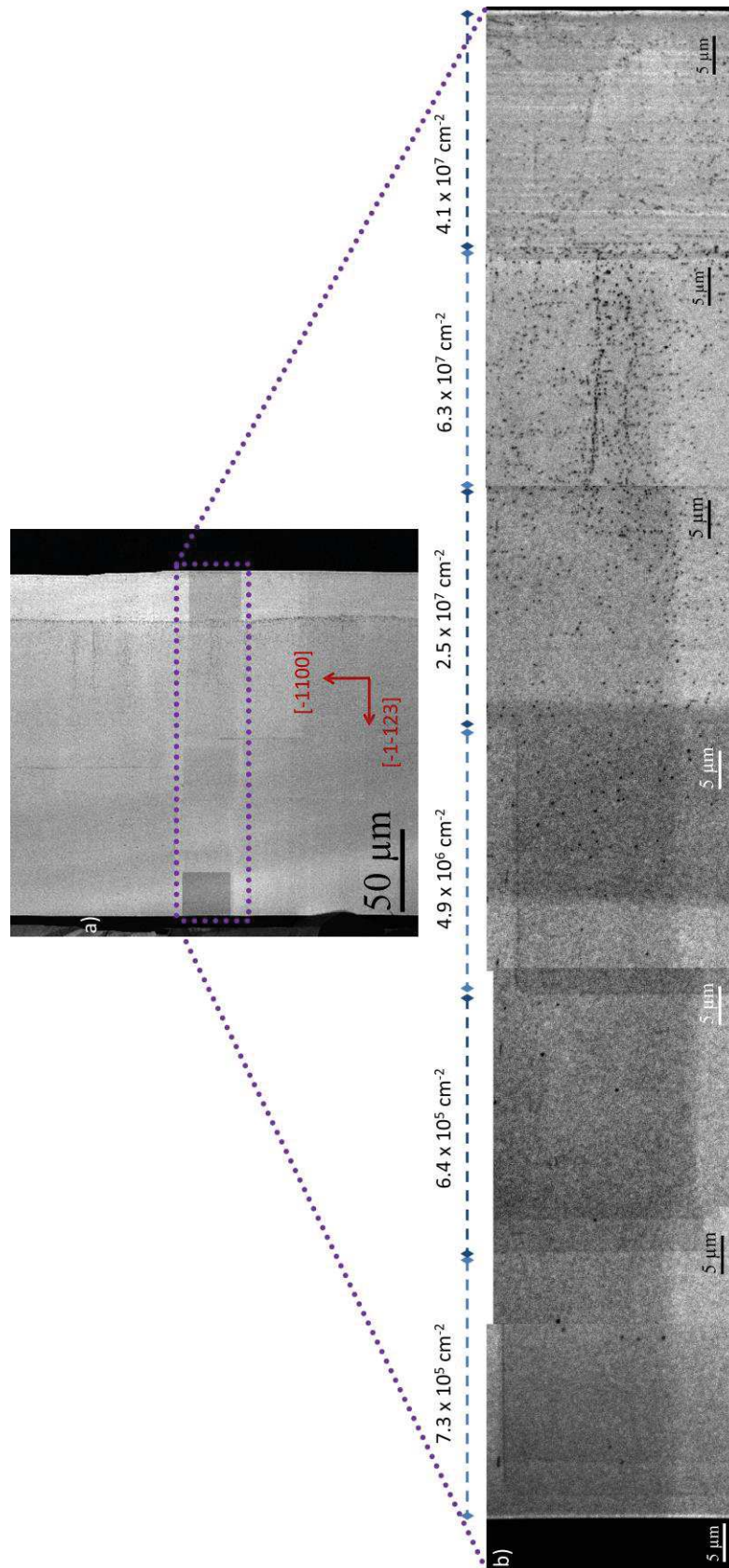


Figure V:25 : (a) Image CL panchromatique en vue plane à 300 K après 2h de reprise de croissance HVPE. (b) Juxtaposition panoramique d'images CL à 300 K. La densité de dislocations de chaque zone est indiquée.



## V.4. Conclusion

Dans ce chapitre l'étude de différentes méthodes alternatives ou complémentaires à la croissance sélective sur saphir structuré a été présentée. Un récapitulatif des résultats obtenus en terme de densité de défauts est visible dans le Tableau V-1.

Défauts Méthodes	Dislocations émergentes (cm <sup>-2</sup> )	BSFs (cm <sup>-1</sup> )
<b>3S-PSS pour référence</b> <sup>5</sup>	5.1 x 10 <sup>7</sup>	< 30
<b>Inter-couche SiN<sub>x</sub> simple</b> <sup>12</sup>	1.1 x 10 <sup>8</sup>	2500
<b>SSG</b> <sup>12</sup>	1.2 x 10 <sup>8</sup>	154
<b>Masque rapport d'aspect élevé</b>	1.5 x 10 <sup>8</sup>	1000
<b>Reprise HVPE</b>		
<b>Sur 3S-PSS, 38µm</b>	1.0 x 10 <sup>8</sup>	260
<b>Sur 3S-PSS, autosupporté</b>	2.7 x 10 <sup>7</sup>	2900
<b>Sur cristaux 3D (saphir rainuré)</b>	< 5 x 10 <sup>6</sup> sur 50%	0

Tableau V-1 : Récapitulatif des densités de défauts obtenues par différentes méthodes de gestion des défauts

Les recherches portant sur l'utilisation d'une inter-couche SiN<sub>x</sub> ont conduit au développement de la croissance sélective successive (SSG). Cette méthode permet de réaliser une croissance sélective homoépitaxiale à partir de cristaux de GaN 3D. Cependant elle est source de nouveaux défauts qui doivent être gérés par une seconde étape de chevauchement des cristaux adjacents. L'optimisation des conditions de croissance reste à être développée afin de réaliser des films de GaN semi-polaires d'une qualité cristalline supérieure à ceux obtenus par la méthode 3S-PSS.

Une technique de gestion des défauts se basant sur l'utilisation d'un masque à rapport d'aspect élevé a été étudiée. Les résultats préliminaires sont prometteurs mais nécessitent encore un effort d'optimisation du procédé de masquage et des conditions d'épitaxie pour réaliser des films semi-polaires libres de toutes BSFs.

Des reprises de croissance par HVPE ont été effectuées sur des cristaux de GaN préalablement nucléés par EPVOM.

La reprise de croissance dans des conditions qui favorisent la stabilité du plan (11-22)<sub>GaN</sub> permet de réaliser des films semi-polaires d'environ 50 µm d'épaisseur avec une faible rugosité de surface mais conduit à une légère augmentation de la densité de défauts.

La reprise de croissance dans des conditions qui permettent d'avoir une vitesse de croissance élevée du plan  $(11\text{-}22)_{\text{GaN}}$  entraîne une phase de croissance 3D. Cela augmente la rugosité de surface et la densité de BSFs mais réduit la densité de dislocations.

Enfin la reprise de croissance par HVPE de cristaux 3D précédemment nucléés par EPVOM à partir de saphir structuré sur de grande périodes (1.5 mm) a permis de réaliser des cristaux de GaN qui possèdent une facette supérieure semi-polaire  $(11\text{-}22)_{\text{GaN}}$  d'une largeur supérieure à 200  $\mu\text{m}$ . Plus de la moitié de la largeur des bandes de cristaux est libre de toute BSFs et présente une très faible densité de dislocations émergentes ( $< 5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ) qui est compatible avec la réalisation de dispositifs lasers. Du GaN semi-polaire hétéroépitaxié de qualité semblable au GaN obtenu par homoépitaxie a ainsi été démontré.

Enfin concernant l'auto-séparation induite par la contrainte, le masquage à rapport d'aspect élevé a permis d'obtenir des films de GaN semi-polaires  $(11\text{-}22)$  autosupportés qui ont pu être reportés sur des substrats flexibles.

D'une autre manière, la reprise de croissance épaisse par HVPE (environ 500  $\mu\text{m}$ ) sur un film 3S-PSS a conduit à la réalisation de substrats  $(11\text{-}22)_{\text{GaN}}$  autosupportés de grandes surfaces. Un travail de développement est cependant nécessaire pour éviter le phénomène de crack au refroidissement dans le but d'obtenir des substrats entiers de diamètre 2 pouces et plus.

## Références

1. Fujito, K., Kubo, S. & Fujimura, I. Development of bulk GaN crystals and nonpolar/semipolar substrates by HVPE. *MRS Bull.* **34**, 313–317 (2009).
2. 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).
3. Chakraborty, A. *et al.* Defect reduction in nonpolar a-plane GaN films using in situ SiN<sub>x</sub> nanomask. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 041903–041903 (2006).
4. Arroyo Rojas Dasilva, Y. *et al.* Defect structure in heteroepitaxial semipolar (11-22) (Ga, Al)N. *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 355802 (2010).
5. 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).
6. Chakraborty, A. *et al.* Properties of nonpolar a-plane InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> multiple quantum wells grown on lateral epitaxially overgrown a-plane GaN. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 031901 (2005).
7. Kim, H., Rho, H., Jang, L.-W. & Lee, I.-H. Effect of Si doping on epitaxial lateral overgrowth of GaN: A spatially resolved micro-Raman scattering study. *Curr. Appl. Phys.* **13**, 267–270 (2013).
8. Mion, C., Muth, J. F., Preble, E. A. & Hanser, D. Thermal conductivity, dislocation density and GaN device design. *Superlattices Microstruct.* **40**, 338–342 (2006).
9. Kozodoy, P. *et al.* Electrical characterization of GaN p-n junctions with and without threading dislocations. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 975 (1998).
10. Vennéguès, P. Defect reduction methods for III-nitride heteroepitaxial films grown along nonpolar and semipolar orientations. *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 024004 (2012).
11. Caliebe, M. *et al.* Improvements of MOVPE grown (11-22) oriented GaN on pre-structured sapphire substrates using a SiN<sub>x</sub> interlayer and HVPE overgrowth: Improvements of MOVPE grown (11-22) oriented GaN on pre-structured sapphire substrates using a SiN<sub>x</sub> interlayer and HVPE overgrowth. *Phys. Status Solidi C* **11**, 525–529 (2014).
12. Tendille, F., Hugues, M., Vennéguès, P., Teisseire, M. & De Mierry, P. Successive selective growth of semipolar (11-22) GaN on patterned sapphire substrate. *Semicond. Sci. Technol.* **30**, 065001 (2015).
13. Bryant, B. N., Hirai, A., Young, E. C., Nakamura, S. & Speck, J. S. Quasi-Equilibrium Crystal Shapes and Kinetic Wulff Plots for Gallium Nitride Grown by Hydride Vapor Phase Epitaxy. *J. Cryst. Growth* (2013).
14. Lähnemann, J. *et al.* Luminescence associated with stacking faults in GaN. *J. Phys. Appl. Phys.* **47**, 423001 (2014).
15. Scholz, F. *et al.* Growth and doping of semipolar GaN grown on patterned sapphire substrates. *J. Cryst. Growth* **405**, 97–101 (2014).
16. Baker, T. J. *et al.* Characterization of planar semipolar gallium nitride films on spinel substrates. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L920–L922 (2005).
17. Okada, N. & Tadatomo, K. Characterization and growth mechanism of nonpolar and semipolar GaN layers grown on patterned sapphire substrates. *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 024003 (2012).



18. Li, J. Z. *et al.* Defect reduction of GaAs epitaxy on Si (001) using selective aspect ratio trapping. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 021114 (2007).
19. Merckling, C. *et al.* Heteroepitaxy of InP on Si(001) by selective-area metal organic vapor-phase epitaxy in sub-50 nm width trenches: The role of the nucleation layer and the recess engineering. *J. Appl. Phys.* **115**, 023710 (2014).
20. 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).
21. 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).
22. Stoney, G. G. The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis. *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **82**, 172–175 (1909).
23. Chao, C. L. *et al.* Freestanding high quality GaN substrate by associated GaN nanorods self-separated hydride vapor-phase epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 051905 (2009).
24. Guhne, 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**, 113101–113101 (2007).
25. Caliebe, M. *et al.* Growth and coalescence studies of (11-22) oriented GaN on pre-structured sapphire substrates using marker layers: Studies of (11-22) oriented GaN using marker layers. *Phys. Status Solidi B* (2015).
26. Hugues, M. *et al.* Strain evolution in GaN nanowires: From free-surface objects to coalesced templates. *J. Appl. Phys.* **114**, 084307 (2013).
27. Nix, W. D. & Clemens, B. M. Crystallite coalescence: A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films. *J. Mater. Res.* **14**, 3467–3473 (1999).
28. 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).
29. 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).
30. Lacroix, B., Chauvat, M. P., Ruterana, P., Nataf, G. & de Mierry, P. Efficient blocking of planar defects by prismatic stacking faults in semipolar (11-22)-GaN layers on m-sapphire by epitaxial lateral overgrowth. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 121916 (2011).
31. Molnar, R. J., Götz, W., Romano, L. T. & Johnson, N. M. Growth of gallium nitride by hydride vapor-phase epitaxy. *J. Cryst. Growth* **178**, 147–156 (1997).
32. Yamane, K. *et al.* Reduction in Dislocation Density of Semipolar GaN Layers on Patterned Sapphire Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy. *Appl. Phys. Express* **5**, 095503 (2012).
33. Hashimoto, Y. *et al.* Epitaxial lateral overgrowth of thick semipolar {11-22} GaN by hydride vapor phase epitaxy. *Phys. Status Solidi C* **11**, 549–552 (2014).
34. Furuya, H., Yamane, K., Okada, N. & Tadatomo, K. Self-Separation of Large Freestanding Semipolar {11-22} GaN Films Using *r*-Plane Patterned Sapphire Substrates. *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 08JA09 (2013).
35. 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).

36. Leroux, M. *et al.* Luminescence and reflectivity studies of undoped, n- and p-doped GaN on (0001) sapphire. *Mater. Sci. Eng. B* **50**, 97–104 (1997).
37. Kelly, M. K. *et al.* Large Free-Standing GaN Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy and Laser-Induced Lift-off. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L217–L219 (1999).
38. Jeon, D.-W. *et al.* Chemical lift-off of (11–22) semipolar GaN using periodic triangular cavities. *J. Cryst. Growth* **338**, 134–138 (2012).
39. Rogers, D. J. *et al.* Use of ZnO thin films as sacrificial templates for metal organic vapor phase epitaxy and chemical lift-off of GaN. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 071120 (2007).
40. Lipski, F., Wunderer, T., Schwaiger, S. & Scholz, F. Fabrication of freestanding 2"-GaN wafers by hydride vapour phase epitaxy and self-separation during cooldown. *Phys. Status Solidi A* **207**, 1287–1291 (2010).
41. Yamane, K., Ueno, M., Furuya, H., Okada, N. & Tadatomo, K. Successful natural stress-induced separation of hydride vapor phase epitaxy-grown GaN layers on sapphire substrates. *J. Cryst. Growth* **358**, 1–4 (2012).

## Chapitre VI

# Épitaxie et caractérisations d'hétérostructures InGaN/GaN semi-polaires pour l'émission de lumière dans le vert

<b>VI. ÉPITAXIE ET CARACTERISATIONS D'HETEROSTRUCTURES INGAN/GAN SEMI-POLAIRES POUR L'EMISSION DE LUMIERE DANS LE VERT.....</b>	<b>215</b>
VI.1. CONTEXTE ET OBJECTIF .....	215
VI.2. ETUDE D'EMPILEMENTS POLAIRES ET SEMI-POLAIRES DE 10 PUIITS QUANTIQUE INGAN/GAN EN FONCTION DE L'ÉPAISSEUR D'INGAN .....	215
VI.2.1. <i>Description de l'empilement</i> .....	215
VI.2.2. <i>Propriétés optiques</i> .....	216
VI.3. ETUDE D'EMPILEMENTS DE 10 PUIITS QUANTIQUE INGAN/GAN EN FONCTION DU FLUX DE TMG ....	219
VI.3.1. <i>Description de l'empilement</i> .....	219
VI.3.2. <i>Caractérisations optiques et structurales</i> .....	220
VI.3.2.1. Mesures de photoluminescences .....	220
VI.3.2.2. Rendement quantique interne .....	222
VI.3.2.3. Observations par microscopie électronique à transmission (TEM) .....	223
VI.3.2.4. Etude optique par cathodoluminescence (CL).....	225
VI.3.2.5. Observation de l'interface de reprise de croissance.....	226
VI.4. ETUDE D'UN PUIT QUANTIQUE UNIQUE INGAN/GAN.....	227
VI.4.1. <i>Description de l'empilement</i> .....	227
VI.4.2. <i>Propriétés optiques</i> .....	228
VI.4.3. <i>Caractérisation par électroluminescence d'une structure DEL</i> .....	229
VI.4.3.1. Description de l'empilement .....	229
VI.4.3.2. Mesures d'électroluminescence (EL) .....	229
VI.5. CONCLUSION .....	230

## **VI. Épitaxie et caractérisations d'hétérostructures InGaN/GaN semi-polaires pour l'émission de lumière dans le vert**

### **VI.1. Contexte et objectif**

Dans le cadre du projet européen NEWLED (<http://www.newled-fp7.eu/>), le laboratoire CRHEA est impliqué dans le développement et la caractérisation de LEDs émettant de manière intense dans la région verte du spectre lumineux. L'utilisation d'orientations semi-polaires constitue une piste intéressante pour obtenir une émission intense dans le vert ( $\lambda > 500\text{nm}$ ) en raison de la forte diminution des effets de polarisation qui sont présents dans les hétérostructures (Al,In,Ga)N (voir chapitre I.2).

De ce fait les pseudo-substrats  $(11\text{-}22)_{\text{GaN}}$  obtenus par la méthode 3S-PSS, et dont le développement a été décrit au chapitre 4, ont été utilisés pour réaliser des puits quantiques InGaN/GaN qui constituent la zone active des dispositifs optiques.

Ce chapitre a pour objectif d'établir les conditions de croissance optimales des puits quantiques  $(11\text{-}22)_{\text{InGaN/GaN}}$  ainsi que d'observer leur propriétés optiques. Ces puits seront comparés à des structures semi-polaires réalisées sur des trempins commerciaux possédant des densités de défauts importantes et à des structures polaires co-épitaxiées ou bien à des structures références externes au CRHEA proches de l'état de l'art.

Les travaux présentés dans ce chapitre ont impliqué la collaboration de plusieurs personnes du CRHEA : Les pseudo-substrats  $(11\text{-}22)_{\text{GaN}}$  et l'épitaxie des puits quantiques semi-polaires InGaN/GaN ont été réalisés par P. De Mierry et F. Tendille. Les caractérisations optiques des hétérostructures ont été conduites par L. Kappei et M. Leroux. Les observations TEM ont été effectuées par M. Korytov (CEMES) et P. Vennéguès. La coordination du projet a quant à elle été assurée par J. Zúñiga-Pérez.

### **VI.2. Etude d'empilements polaires et semi-polaires de 10 puits quantiques InGaN/GaN en fonction de l'épaisseur d'InGaN**

#### **VI.2.1. Description de l'empilement**

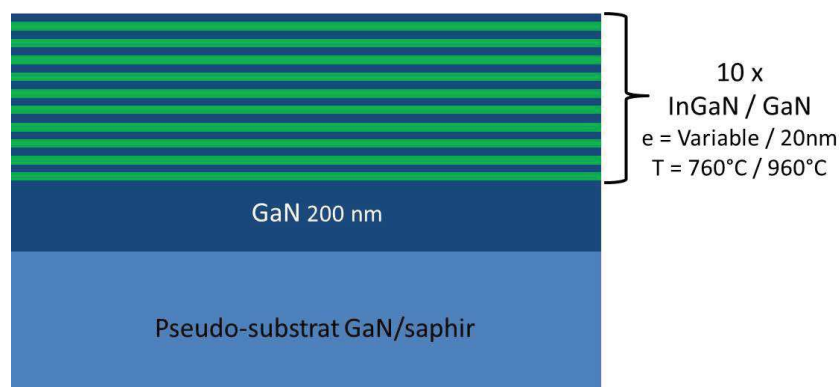
Dans l'étude qui suit, les puits quantiques semi-polaires réalisés seront comparés à des puits quantiques polaires (trempin GaN sur saphir avec une densité de dislocations  $1 \text{ à } 2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ) et à des puits quantiques semi-polaires épitaxiés sur des pseudo-substrats commerciaux présentant une



densité de défauts élevée (densité de dislocations : quelques  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  ; densité de BSFs : quelques  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ). Cette approche a pour but d'évaluer à la fois les propriétés optiques de l'orientation semi-polaire  $(11\text{-}22)_{\text{GaN}}$  comparativement à l'orientation polaire  $(0001)_{\text{GaN}}$  et d'étudier l'influence de la densité de défauts sur les hétérostructures semi-polaires. Pour cela des pseudo-substrats de GaN  $(0001)$  et  $(11\text{-}22)$  commerciaux sur saphir ont été co-chargés lors de chaque épitaxie avec un pseudo-substrat 3S-PSS.

Les structures présentées dans ce paragraphe ont été réalisées dans le réacteur EPVOM à géométrie verticale et fabriqué au CRHEA.

La recette d'épitaxie de l'empilement est ici optimisée pour obtenir une émission dans le vert dans le cas d'une hétérostructure  $(0001)_{\text{GaN}}$  afin d'identifier les voies d'optimisations à suivre ultérieurement pour le développement des structures semi-polaires. Les paramètres de croissance optimaux diffèrent sensiblement de ceux idéaux pour le cas du GaN semi-polaire. Cela explique que dans ce paragraphe VI.2 les puits semi-polaires n'émettent pas à une longueur d'onde supérieure à 460 nm.



**Figure VI:1 : Représentation schématique de l'hétérostructure étudiée. Les épaisseurs et températures (thermocouple) sont indiquées. EPVOM utilisée : réacteur vertical 1x2'' fabriqué au CRHEA.**

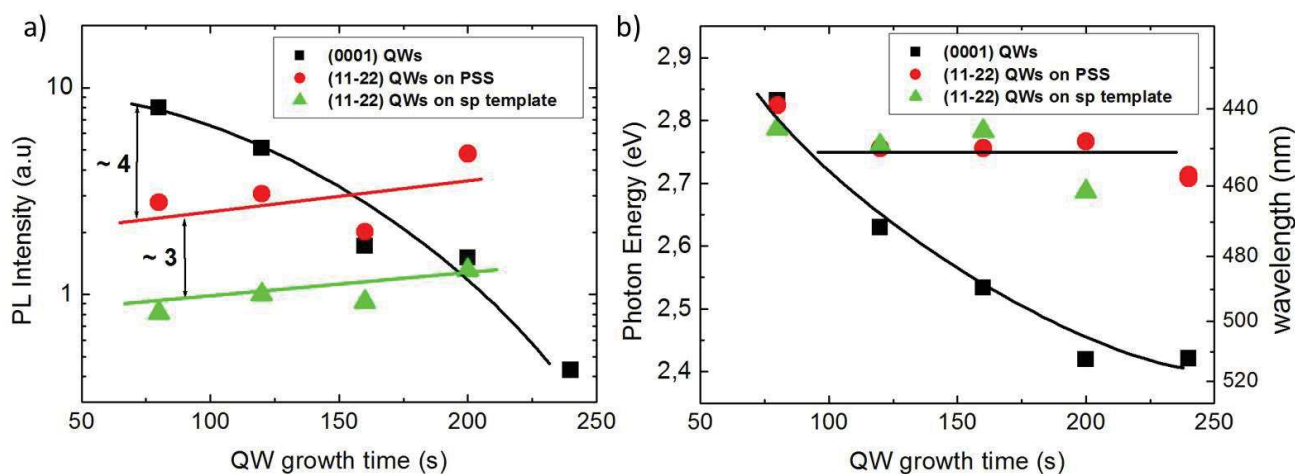
La structure épitaxiale est représentée sur la Figure VI:1, il s'agit de 10 puits quantiques InGaN / GaN. La barrière de GaN est d'environ 20 nm et la durée d'épitaxie de la couche d'InGaN varie entre 80 s, 120 s, 160 s, 200 s et 240 s.

## VI.2.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des trois types d'échantillons réalisés dans les mêmes conditions de croissance ont été étudiées en fonction de l'épaisseur des puits quantiques d'InGaN tout en gardant les autres paramètres constants. Les hétérostructures réalisées ont été étudiées par photoluminescence (PL) à 300 K avec une excitation laser à 244 nm.

En ce qui concerne les structures  $(0001)_{\text{GaN}}$ , la Figure VI:2(a) montre que lorsque l'épaisseur des puits quantiques augmente, l'intensité PL diminue rapidement. La Figure VI:2(b) permet de distinguer clairement que l'énergie d'émission des puits quantiques polaires est décalée vers les plus faibles énergies lorsque la largeur du puit augmente, ce qui est caractéristique de l'effet Stark confiné

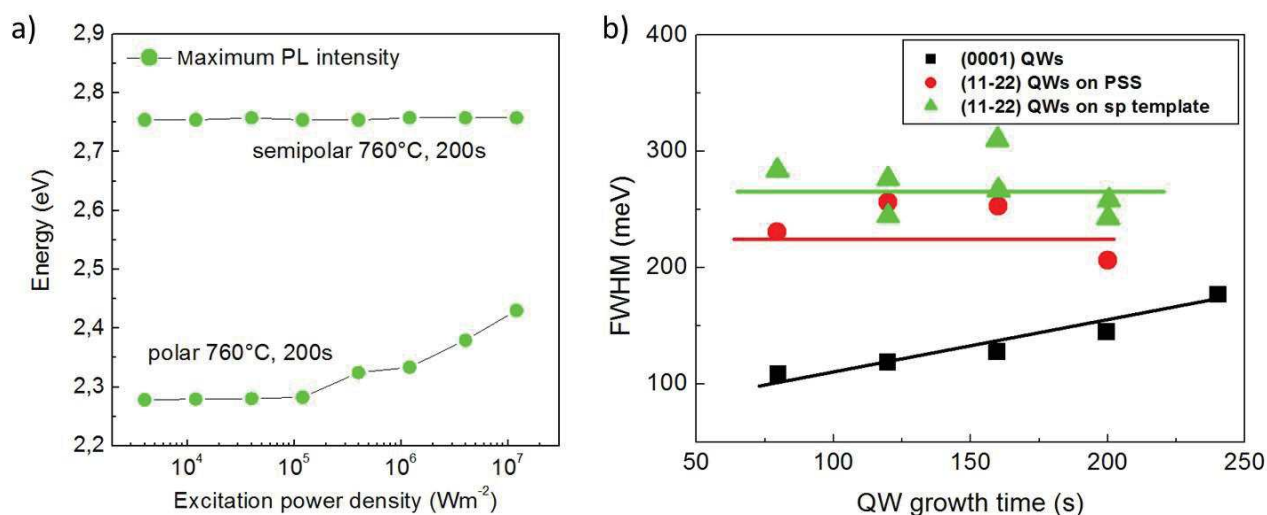
quantique (QCSE). L'apparition de cet effet s'accompagne également d'une diminution de l'intensité d'émission due à l'augmentation progressive de la séparation spatiale des porteurs de charges dans les puits quantiques<sup>1</sup>.



**Figure VI:2 :** Comparaison des propriétés optiques de échantillons (0001)<sub>GaN</sub> (noir), (11-22)<sub>GaN</sub> 3S-PSS (rouge) et (11-22)<sub>GaN</sub> tremplin commercial (vert). (a) Intensité PL en fonction de l'épaisseur de la couche d'InGaN des puits quantiques. (b) Energie des photons émis en fonction de l'épaisseur de la couche d'InGaN des puits quantiques. Le type de pseudo-substrat utilisé est indiqué. Mesures @300 K avec une excitation optique @244 nm.

Dans le cas des structures semi-polaires (11-22)<sub>GaN</sub> l'intensité d'émission s'accroît légèrement et l'énergie d'émission des photons reste constante avec l'augmentation de l'épaisseur des puits ce qui dénote une influence faible de l'effet Stark confiné quantique sur les propriétés optiques de cette série de puits quantiques InGaN/GaN. Ceci est la conséquence directe de la réduction de la différence de polarisation piézoélectrique aux interfaces InGaN/GaN inhérente à l'usage d'orientations semi-polaires<sup>2</sup>.

Il est intéressant de noter que pour des faibles épaisseurs de puits quantiques les structures polaires présentent une intensité d'émission nettement supérieure aux structures semi-polaires mais que la tendance s'inverse pour des puits plus épais lorsque de QCSE devient important. Cependant des mesures de PL résonantes avec une excitation à 406 nm montrent une intensité d'émission similaire pour les structures polaires et semi-polaires dans les puits fins. Ceci laisse à penser que l'origine de l'écart d'intensité lorsque les puits fins sont excités à 244 nm se situe au niveau des barrières de GaN. Une contamination de type oxygène est suspectée d'en être la cause, en raison de sa facilité d'incorporation sur les surfaces {11-22}<sub>GaN</sub><sup>3</sup>. Les mesures SIMS tendent à confirmer cela : les films de GaN semi-polaires du réacteur vertical « homemade » présentent une concentration d'oxygène de  $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  et une concentration de silicium de  $1.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . (Les films polaires ne sont pas affectés par cette contamination).



**Figure VI:3 :** (a) Evolution de l'énergie du maximum d'intensité PL des puits quantiques en fonction de la puissance d'excitation. (b) Largeur à mi-hauteur du pic d'émission des puits quantiques en fonction de l'épaisseur de la couche InGaN. Mesures @300 K avec une excitation optique @244 nm.

La Figure VI:3(a) vient confirmer les observations précédentes portant sur la réduction du QCSE. En effet lorsqu'on augmente la puissance d'excitation des puits quantiques les structures polaires font montre d'un décalage vers les plus hautes énergies d'émission alors que les structures semi-polaires ont une énergie d'émission constante. Le décalage observé est dû à un écrantage des champs de polarisation par les porteurs de charges photo-générés ce qui modifie la structure de bande des puits quantiques et vient réduire le QCSE<sup>1,4</sup>. Les faibles effets de polarisation dans les puits quantiques semi-polaires se traduisent par une absence de ce décalage vers le bleu à forte excitation.

On remarque sur la Figure VI:3(b) que les structures semi-polaires possèdent une largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic d'émission liée aux puits d'InGaN nettement supérieure à celle des structures polaires. La diminution de la densité de défauts semble légèrement réduire le phénomène. Cependant la FWHM des puits semi-polaires reste constante avec l'accroissement de l'épaisseur des puits quantiques contrairement aux puits polaires.

Dans le cas de l'InGaN polaire l'augmentation de la FWHM peut s'expliquer par la présence de fluctuations de composition en indium et/ou de fluctuations d'épaisseur (élargissement inhomogène) dans les puits quantiques larges, phénomène exacerbé par la présence d'un fort champ électrique interne<sup>5,6</sup>. Les fluctuations deviennent de plus en plus importantes à mesure de l'épaississement, et évidemment le QCSE est d'autant plus élevé lorsque l'épaisseur des puits quantiques augmente.

Dans le cas du (11-22)<sub>InGaN</sub> étudié ici, on n'observe pas d'augmentation progressive de la FWHM avec l'épaisseur et les observations à l'échelle locale par CL n'ont pas mis en évidence des variations à l'échelle micrométrique de l'émission des puits quantiques. En conséquence, la recherche de la cause de l'importante FWHM dans les puits InGaN/GaN (11-22) nécessite l'utilisation de l'imagerie TEM pour étudier à l'échelle nanométrique la présence d'éventuelles variations dans l'empilement InGaN/GaN.

## VI.3. Etude d'empilements de 10 puits quantique InGaN/GaN en fonction du flux de TMG

### VI.3.1. Description de l'empilement

Cette étude a été réalisée dans le réacteur EPVOM de capacité 3x2'' « close coupled showerhead » de marque Thomas Swan. L'utilisation de ce réacteur permet de limiter la contamination de type d'oxygène par rapport à l'étude précédente. Les mesures SIMS montrent que les films de GaN semi-polaires issus du réacteur Thomas Swan ont des concentrations de  $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  pour l'oxygène et inférieure à  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  pour le silicium.

Dans ce paragraphe VI.3, les conditions de croissance ont été optimisées pour une émission intense des puits semi-polaires dans le vert. Au paragraphe VI.2 précédent, on a observé une vitesse de croissance des couches d'InGaN semi-polaires moins élevée et requérant une température d'épitaxie plus basse que dans les couches polaires. Ces conditions sont fortement inadaptées à l'orientation  $(0001)_{\text{InGaN}}$ . Aussi pour la comparaison des structures polaires / semi-polaires, des puits quantiques références  $(0001)$  ont été utilisés. Ces structures servent de références communes aux membres du projet NEWLED et présentent des performances similaires à celle de la Figure 5 de la référence <sup>7</sup>. Elles possèdent un rendement quantique interne (IQE) à 300 K de 73% (@440 nm), 73% (@506 nm) et 56% (@530 nm).

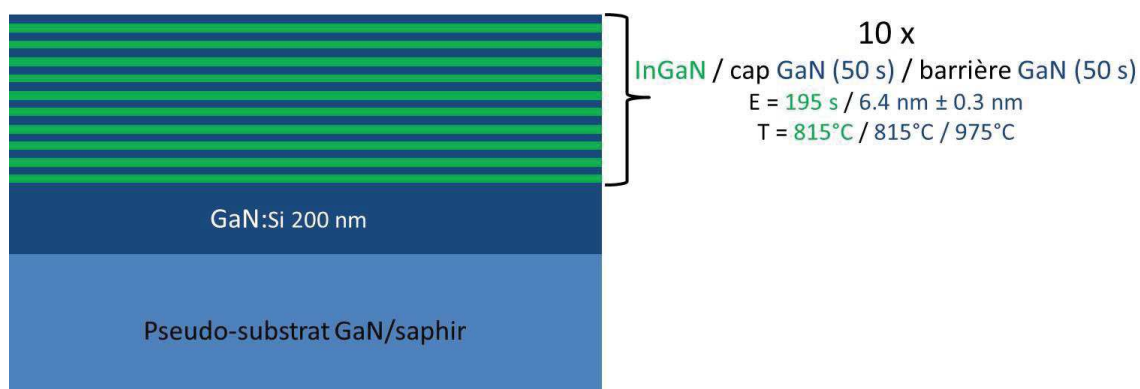


Figure VI:4 : Représentation schématique de l'hétérostructure étudiée (10 puits quantiques). Les épaisseurs et températures (thermocouple) sont indiquées. EPVOM utilisée : réacteur CCS 3x2'' Thomas Swann.

La structure épitaxiale est représentée sur la Figure VI:4, il s'agit de 10 puits quantiques InGaN / GaN. L'ensemble cap et barrière GaN est de  $6.4 \text{ nm} \pm 0.4 \text{ nm}$  (mesures TEM) et la durée d'épitaxie de la couche d'InGaN est fixé à 195 s. Les flux de  $\text{NH}_3$  et de TMI sont gardés constants à respectivement 8 slm et  $54 \mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$  et la pression du réacteur est de 300 Torr.

Le paramètre qui varie dans cette série de puits quantiques est le flux de TMG appliqué durant la croissance de la couche d'InGaN. Sa valeur est comprise entre  $2.9 \mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $6.7 \mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Enfin une structure DEL a aussi été réalisée. La série de 10 puits quantiques a été insérée entre une couche épaisse de  $1 \mu\text{m}$  de GaN:Si et une couche dopée de type p composée d'une couche barrière à électron (EBL) de  $5 \text{ nm}$  d'AlGaN :Mg et de  $150 \text{ nm}$  de GaN :Mg, toutes deux épitaxiées à  $1075^\circ\text{C}$ .

Un pseudo-substrat de GaN (11-22) commercial sur saphir a été co-chargé lors de chaque épitaxie avec un pseudo-substrat (11-22) 3S-PSS.

### VI.3.2. Caractérisations optiques et structurales

Les mesures PL ont été effectuées avec pour source d'excitation une diode laser émettant à  $406 \text{ nm}$  avec  $67 \text{ mW}$  de puissance de sortie.

La largeur des puits d'InGaN ( $L_w$ ) et de l'ensemble cap-barrière de GaN ( $L_b$ ) ont été mesurés grâce à des scans DRX  $\omega$ -2 $\theta$  et des mesures directes en section par TEM. Le Tableau VI-1 récapitule les propriétés optiques et structurales des empilements semi-polaires  $(11\text{-}22)_{\text{GaN}}$  réalisés.

Paramètre Echantillon	Flux de TMG ( $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ )	Largeur de la barrière, $L_b$ (nm)	Largeur du puit InGaN, $L_w$ (nm)	Position du pic PL (nm)	FWHM (nm)	IQE (%)
A1	2.9	$6.2 \pm 0.3$	$2.1 \pm 0.3$	465	35	11.7
B1 (DEL)	3.8	$6.3 \pm 0.3$	$3.2 \pm 0.3$	490	50	16.9
A2	4.3	$6.4 \pm 0.3$	$3.4 \pm 0.3$	497	49	25.3
A3	5.7	$6.6 \pm 0.3$	$4.6 \pm 0.3$	535	61	23.3
A4	6.7	N/A	(5.4)	520-557	N/A	3.4

Tableau VI-1 : Caractéristiques PL et épaisseur des barrières et des puits quantiques déterminés par des mesures TEM en section et des mesures DRX. <sup>8</sup>

#### VI.3.2.1. Mesures de photoluminescences

Il est notable que le pic d'émission PL est significativement décalé vers des longueurs d'ondes plus élevées quand le flux de TMG est augmenté. Les spectres PL des empilements semi-polaires mesurés à température ambiante sont visibles sur la Figure VI:5(a).

On remarque que le l'échantillon A4, qui présente le flux de TMG le plus élevé, fait montre de deux larges bandes d'émissions probablement associées à deux différentes compositions d'indium dans les puits d'InGaN. De plus, la chute importante de l'intensité d'émission PL suggère que des défauts non-radiatifs ont été créés conjointement avec la réalisation de puits contenant une quantité élevée d'indium.

La largeur des puits quantiques d'InGaN qui est déterminée par l'association de mesures DRX et TEM a été rapportée en fonction du flux de TMG utilisé sur la Figure VI:5(b). Une relation linéaire entre  $L_w$  et le flux de TMG est clairement mise en évidence.

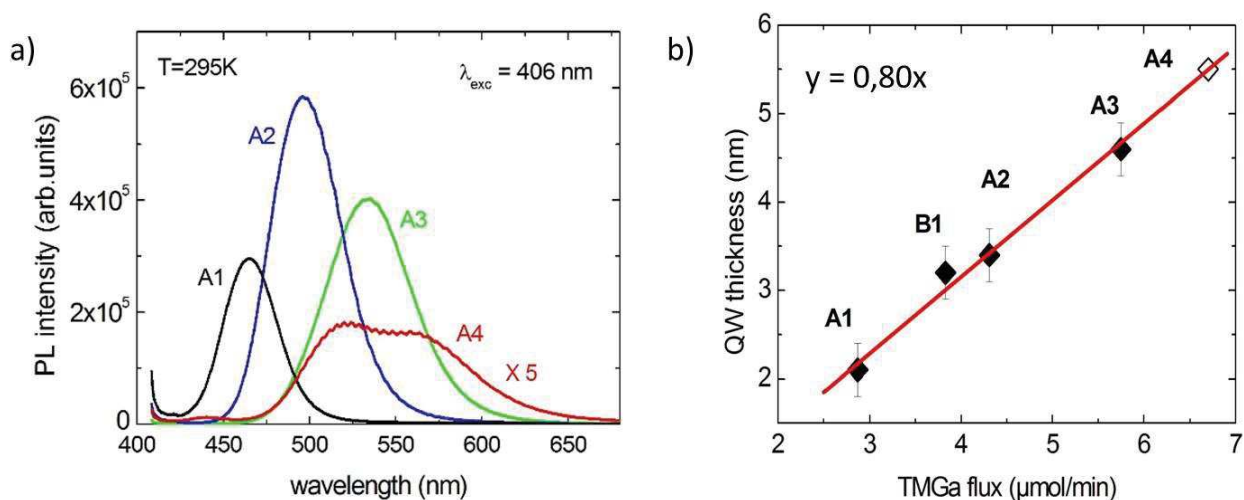


Figure VI:5 : (a) Spectres PL de la série de puits quantiques épitaxiés à 815°C avec différents flux de TMG. (b) Variation de l'épaisseur des puits quantique ( $L_w$ ) en fonction du flux de TMG appliqué (le point A4 est extrapolé à partir de la régression linéaire).<sup>8</sup>

La position du pic d'émission en fonction de  $L_w$  est représenté sur la Figure VI:6(a) pour les valeurs expérimentales de la série de puits quantiques étudiée (points noirs) et dans le cas théorique où uniquement l'épaisseur des puits varie (ligne rouge) (l'énergie d'émission est calculée pour des puits  $\text{In}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{N}$  libres de contraintes et de polarisation).

On observe un décalage de l'émission vers les plus faibles énergies qui s'écarte du modèle théorique. Les valeurs expérimentales paraissent suivre quant à elles une relation linéaire avec le flux de TMG utilisé (ligne bleue). On remarque que le confinement quantique influence l'énergie d'émission pour des puits quantiques d'épaisseurs inférieures à 4 nm, alors que pour des puits plus épais le comportement de luminescence semble plutôt associé à une augmentation de la concentration d'indium. Effectivement il a précédemment été rapporté que la vitesse de croissance des puits, autrement dit le flux de TMG, pouvait augmenter l'incorporation d'indium dans les couches InGaN (0001)<sup>9</sup> et donc augmenter la longueur d'onde d'émission des puits quantiques. Un phénomène similaire se produit ici avec des couches d'InGaN (11-22).

Ainsi si on considère que le QCSE est faible (paragraphe VI.2.2) dans l'orientation (11-22) et que ces puits sont partiellement relaxés (hypothèse qui sera confirmé par la suite par des observations CL et TEM) on peut attribuer l'évolution de la courbe de tendance bleue à une augmentation de l'incorporation d'indium.

### VI.3.2.2. Rendement quantique interne

Le rendement quantique interne (IQE) de la série d'empilements semi-polaires a été mesuré de deux manières différentes.

Tout d'abord en effectuant simplement le rapport d'intensités intégrés du signal PL à température ambiante sur le signal PL à basse température (16 K) :  $IQE = I^{RT}/I^{16K}$ . Il est supposé ici que l'IQE des puits est de 100% à  $T = 16$  K, ce qui peut être confirmé par la saturation de l'intensité du signal PL à basse température ainsi que la saturation de l'intensité PL normalisée sous forte puissance d'excitation<sup>10</sup>.

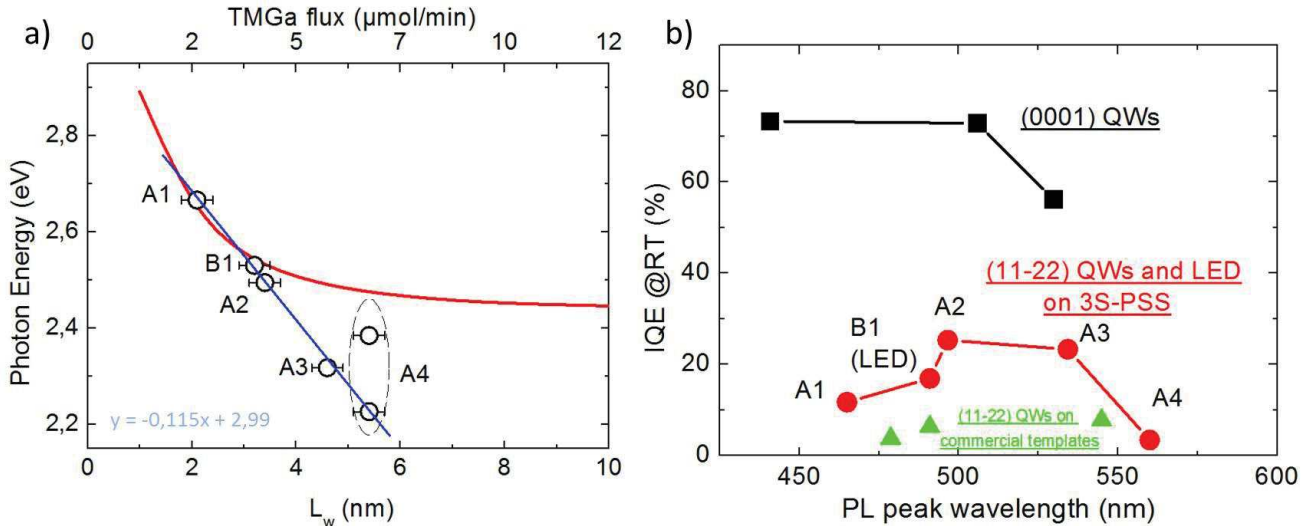


Figure VI:6 : (a) Energie d'émission des puits quantiques en fonction de la largeur de puit et du flux de TMG appliqué. La ligne rouge représente la modélisation du décalage d'émission due au confinement quantique d'un puit  $In_{0,25}Ga_{0,75}N$  libre de contrainte et de polarisation. La ligne bleue est la courbe de tendance des valeurs expérimentales. (b) IQE @300k des puits quantiques références polaires (noir) ainsi que réalisés sur un tremplin semi-polaire 3S-PSS (rouge) et commercial (Vert).

De façon complémentaire des échantillons références  $(0001)_{GaN}$  dont l'IQE (@300 K) a été déterminé par la méthode précédente ont été utilisés. L'IQE des structures références obtenue est de 73% (@440 nm), 73% (@506 nm) et 56% (@530 nm). Ensuite Les IQE des échantillons  $(11-22)_{GaN}$  ont été déterminés à partir de l'équation suivante :

$$(1) \quad IQE^{RT} = \frac{I^{RT}}{I_{ref}^{RT}} \cdot \frac{N_{ref}^{QW}}{N^{QW}} \cdot IQE_{ref}^{RT}$$

Où  $I^{RT}$  est l'intensité intégrée du signal PL des échantillons semi-polaires A1 à A4,  $I_{ref}^{RT}$  est l'intensité intégrée du signal PL des échantillons références  $(0001)_{GaN}$  qui correspondent à la longueur d'onde d'émission des échantillons A1 à A4.  $N^{QW}$  et  $N_{ref}^{QW}$  sont le nombre de puits quantiques des échantillons. Les mesures d'IQE des puits  $(11-22)_{GaN}$  épitaxiés sur des pseudo-substrats 3S-PSS donnent des résultats similaires avec les deux méthodes de calcul. (Rapport  $I^{RT}/I^{16K}$  et comparaison avec échantillons de référence).

Les valeurs d'IQE des puits semi-polaires et des puits références polaires sont visibles sur la Figure VI:6(b). Les valeurs maximales d'IQE mesurées sont de 25.3% @497 nm et de 23.3% @535 nm, ce qui vient confirmer que les conditions de croissance employées sont mieux optimisées pour obtenir une émission intense dans la région verte plutôt que dans la région bleue du spectre lumineux.

Nishinaka et al.<sup>11</sup> ont récemment rapporté des IQE de 31% @480 nm et de 16% @530 nm en mesurant le rapport  $I^{RT}/I^{13K}$  sur des puits quantiques  $(11-22)_{\text{GaN}}$  épitaxiés sur des substrats massifs à faible densité de défauts (DD autour de  $10^6 \text{ cm}^{-2}$ ) qui ont été découpés à partir de cristaux épais de GaN. Les IQEs mesurés dans l'étude présentée dans ce chapitre confirme la bonne qualité des pseudo-substrats  $(11-22)_{\text{GaN}}$  réalisés par la méthode 3S-PSS en vue d'applications optiques.

### VI.3.2.3. Observations par microscopie électronique à transmission (TEM)

L'empilement de l'échantillon B1 (structure DEL) a été analysé en section par TEM en réalisant des images en champs sombre proche de l'axe de zone  $[1-100]_{\text{GaN}}$  avec les vecteurs de diffractions  $g = (11-20)_{\text{GaN}}$  et  $g = (0002)_{\text{GaN}}$  (Figure VI:7(a) et Figure VI:7(b)).

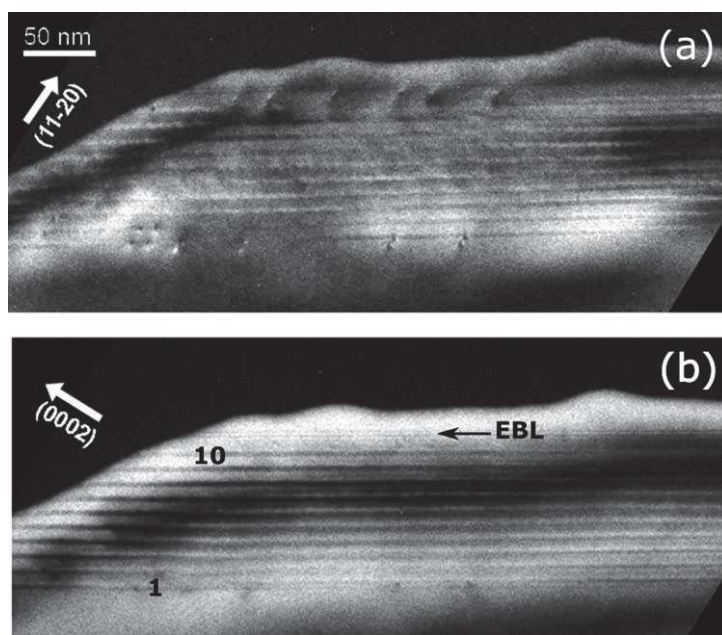


Figure VI:7 : Images TEM en champ sombre vues en section selon l'axe de zone  $[1-100]_{\text{GaN}}$ . (a)  $g = (11-20)_{\text{GaN}}$ . (b)  $g = (0002)_{\text{GaN}}$ . La couche supérieure de GaN:Mg a été partiellement enlevée durant l'amincissement ionique.<sup>8</sup>

Pour  $g = (11-20)_{\text{GaN}}$ , on observe distinctement la présence de dislocations de rattrapage de désaccord paramétrique (« misfit dislocations » MDs) qui se propagent dans la direction  $[1-100]_{\text{GaN}}$ . Ces MDs sont principalement situées à l'interface entre la couche GaN:Si et le premier puits quantique d'InGaN. Cependant quelques MDs sont aussi présentes au niveau du second et du troisième puits quantique. On remarque que ces dislocations ne sont pas visibles lorsque  $g = (0002)_{\text{GaN}}$ , cela indique qu'elles sont de type-a.



Des MDs se forment facilement dans les hétérostructures semi-polaires, telle que l'orientation  $(11-22)_{\text{GaN}}$ , lorsque la contrainte accumulée devient trop élevée pour être accommodée par une déformation élastique de l'empilement<sup>12, 13</sup>. En effet, contrairement aux empilements de nitrures polaires où le plan basal ne peut pas être utilisé comme plan de glissement pour les dislocations, dans le cas semi-polaire ce plan de glissement est disponible (voir chapitre I.3.2). Ainsi la formation de MDs par le glissement de dislocations traversantes préexistantes dans le plan  $(0001)_{\text{GaN}}$  peut permettre d'agir en tant que mécanisme de relaxation de la contrainte présente dans l'empilement semi-polaire. Dans le cas présent, pour l'orientation  $(11-22)_{\text{GaN}}$ , la relaxation se produit préférentiellement selon la direction  $[-1-123]_{\text{GaN}}$  via un glissement dans le plan basal<sup>14</sup>.

Cette relaxation par glissement de dislocations entraîne la formation d'un réseau unidimensionnel de MDs localisées dans le plan semi-polaire  $(11-22)_{\text{GaN}}$  et se propageant dans la direction  $[1-100]_{\text{GaN}}$ <sup>15</sup>. Il est par ailleurs notable que des MDs sont aussi présentes dans la région située au-dessus du dernier puits quantique (Figure VI:7(a)), ce qui montre une relaxation de la contrainte extensive dans la couche GaN:Mg.

Enfin il est à noter que la présence de MDs à hauteur du premier puits quantique a été mise en évidence dans au moins tous les empilements semi-polaires de la série étudiée dans ce paragraphe VI.3 qui émettent au-delà de 500nm.

Des mesures HR-TEM réalisées selon l'axe de zone  $[-1-123]_{\text{GaN}}$  ont permis grâce à l'utilisation de la méthode d'analyse géométrique de phase (GPA) d'estimer la composition d'indium dans les puits quantiques d'InGaN à partir des déformations des plans  $(01-11)_{\text{GaN}}$  observées.

Les valeurs de la fraction molaire en indium des puits 1, 5, 6, 7, 8, 9 et 10 de l'échantillon B1 ont été calculées sur la Figure VI:8 dans le cas où les puits d'InGaN sont épitaxiés de façon cohérente sur le GaN (cas bi-axial) et dans le cas où la contrainte est totalement relaxée selon la direction  $[-1-123]_{\text{GaN}}$  (cas uni-axial).

Il est visible sur la Figure VI:8 que la concentration d'indium dans les puits quantiques est fortement corrélée à l'état de contrainte dans le plan.

Les observations TEM effectuées, qui ont directement mis évidence la présence d'un réseau 1D de MDs, suggèrent que les puits sont dans le cas uni-axial (en rouge). Dans ce cadre, la composition en indium des 5 derniers puits d'InGaN est estimée à 25 %, ce qui est en accord avec le report de la mesure de l'énergie d'émission de l'échantillon B1 sur la Figure VI:6(a) qui se trouve au niveau de la courbe théorique calculée pour un puits quantique  $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$  relaxé et libre de champs de polarisations.

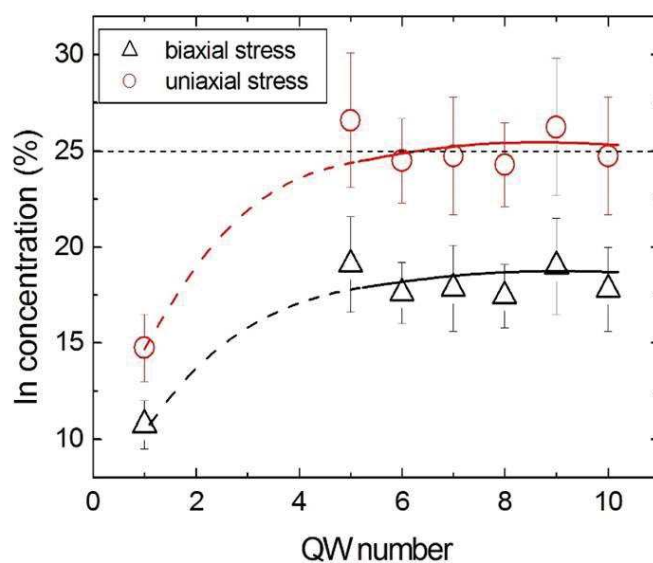


Figure VI:8 : Concentrations d'indium dans les puits quantiques 1, 5, 6, 7, 8, 9 et 10 de l'échantillon B1 estimées à partir de la déformation des plans  $(01-11)_{\text{GaN}}$  mesurées par HR-TEM. <sup>8</sup>

Les mesures TEM montrent par ailleurs que le premier puits d'InGaN possède une concentration d'indium plus faible et une épaisseur inférieure (autour de 2.7 nm) par rapport aux autres puits quantiques (environ 25% et 3.2 nm).

Il est supposé que la croissance du premier puits se fait dans les conditions de contraintes bi-axiales. Lors de la croissance des puits suivants, l'énergie élastique augmente progressivement dans l'empilement jusqu'à l'apparition de la relaxation qui se fait sous la forme de MDs créées dans les puits sous-jacents.

#### VI.3.2.4. Etude optique par cathodoluminescence (CL)

L'échantillon A1 a été excité par CL à 80 K à différentes tension d'accélération du faisceau d'électrons, les spectres CL récoltés sont présentés sur la Figure VI:9. Avec l'augmentation de la tension, la profondeur et le volume d'excitation augmentent à l'intérieur de la structure <sup>16</sup>.

À 2 kV, le spectre CL possède un seul pic d'émission à 453 nm correspondant aux puits quantiques InGaN/GaN.

Lorsqu'on augmente la tension d'excitation, l'intensité du pic à 453 nm augmente et une nouvelle émission est détectée à 412 nm. Ce pic à 412 nm est associé à l'émission du premier puit quantique qui a une concentration d'indium et une épaisseur moins élevée que les autres puits quantiques de l'empilement. À 10 kV, on détecte les émissions de bord de bande et de bande jaune liées au pseudo-substrat de GaN.

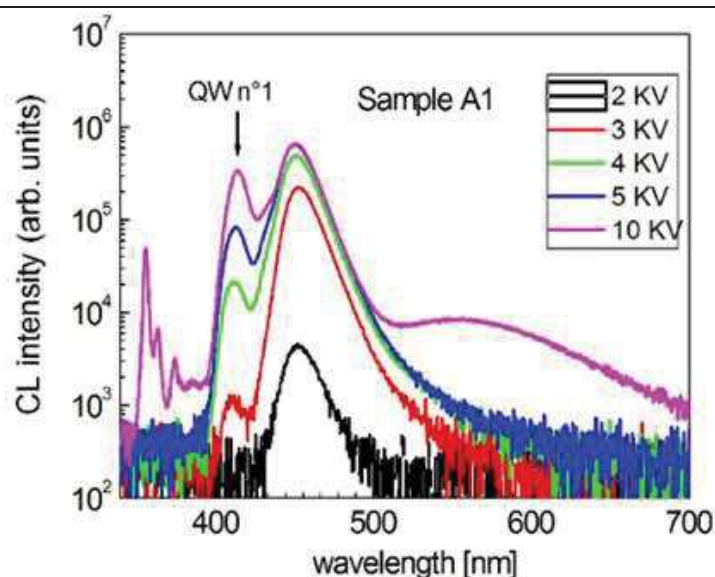


Figure VI:9 : Spectre CL à 80 K de l'échantillon A1 à différentes tensions d'accélération du faisceau d'électrons. <sup>8</sup>

### VI.3.2.5. Observation de l'interface de reprise de croissance

Les images TEM en section et les images CL panchromatiques en vue plane ont mis en évidence la présence de dislocations se propageant dans la direction  $[1-100]_{\text{GaN}}$ . La Figure VI:10(a), qui est une image TEM en champ sombre de l'interface GaN:Si / GaN 3S-PSS de l'échantillon B1, permet d'observer des dislocations en contraste de type a+c (elles sont aussi visibles dans champ sombre  $(0002)$ ) qui semblent confinés dans le plan  $(11-22)_{\text{GaN}}$ . L'analyse EDX-TEM n'a pas permis de déceler la nature d'éventuelles impuretés au niveau de cette fine interface de reprise de croissance. Il est supposé que le procédé de polissage final ou les conditions de reprise de croissance soient la cause de ces dislocations d'interface.

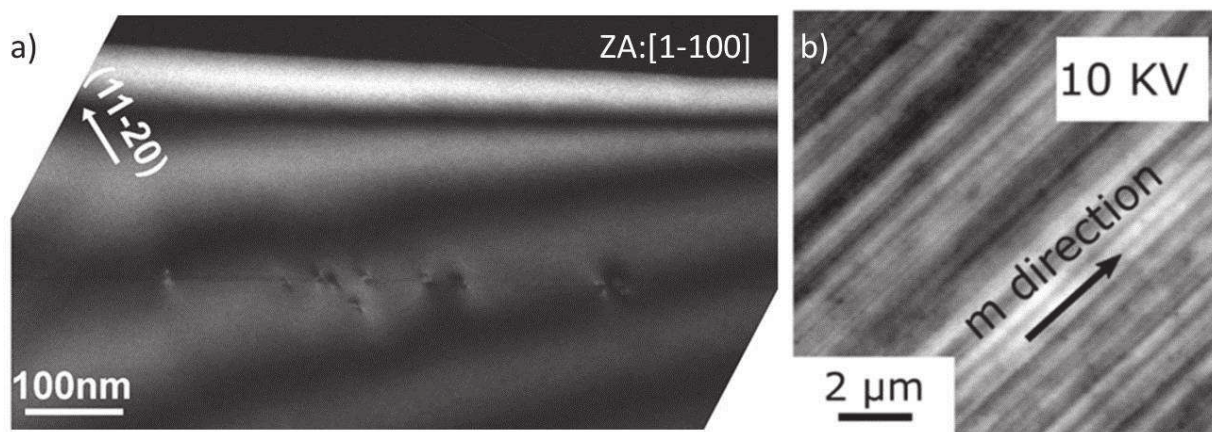


Figure VI:10 : Image TEM (champ sombre) en section selon l'axe de zone  $[1-100]_{\text{GaN}}$  avec  $g = (11-20)_{\text{GaN}}$ . (b) Image CL panchromatique à 80 K en vue plane avec une tension d'accélération du faisceau d'électrons de 10 kV.

L'observation par CL à 10 kV, visible sur la Figure VI:10(b), permet d'exciter la structure jusqu'à l'interface de reprise de croissance et montre la présence de lignes noires selon  $[1-100]_{\text{GaN}}$ . Ceci confirme la direction de propagation de ces dislocations. On observe ici à la fois les dislocations d'interface GaN:Si / GaN 3S-PSS et les MDs formées au niveau des premiers puits quantiques qui se propagent dans la même direction. Les images CL ne nous permettent pas de séparer la contribution des dislocations d'interface GaN / GaN de celles provenant de l'interface GaN / InGaN.

Par ailleurs, il est notable qu'il n'y a pas de croisements de lignes noires qui pourraient être attribués aux glissements supplémentaires de dislocations dans les plans prismatiques permettant de relaxer la déformation dans la direction  $[1-100]_{\text{GaN}}$ <sup>13</sup>. En conséquence la Figure VI:10(b) semble confirmer la validité du modèle uni-axial.

De plus, les images CL panchromatiques ne paraissent pas montrer une augmentation importante de la densité de dislocations après l'épitaxie des puits d'InGaN ce qui semble confirmer que ces dislocations sont soit confinées dans le plan d'interface, ou soit, elles ont glissées dans les plans basaux à partir de dislocations préexistantes.

## VI.4. Etude d'un puits quantique unique InGaN/GaN

Il a été vu au paragraphe VI.3 que l'empilement semi-polaire relaxait les contraintes par l'introduction de MDs au niveau des premiers puits. Pour éviter ce phénomène, un puits quantique unique a été réalisé afin de limiter l'accumulation de la contrainte dans l'hétérostructure.

### VI.4.1. Description de l'empilement

De la même manière qu'au paragraphe VI.3, les conditions de croissance sont optimisées pour obtenir une émission intense dans le vert en utilisant une orientation GaN (11-22). L'empilement est décrit par la Figure VI:11, les paramètres de croissance ne variant pas sont indiqués.



Figure VI:11 : Représentation schématique de l'hétérostructure étudiée (puits quantique unique). Les épaisseurs et températures (thermocouple) de référence sont indiquées. EPVOM utilisée : réacteur CCS 3x2'' Thomas Swann.

Dans cette étude le flux de TMG est gardé constant et l'influence de la variation de la température d'épitaxie et de l'épaisseur du puit d'InGaN sont étudiées. L'objectif étant d'identifier les paramètres de croissance les plus favorables à une émission intense dans le vert.

## VI.4.2. Propriétés optiques

Le Tableau VI-2 récapitule les caractéristiques optiques déterminées par PL des empilements semi-polaires à puits quantique unique InGaN. La structure Tn461 correspond aux paramètres de croissance qui ont été optimisés dans le paragraphe précédent pour obtenir une émission intense dans le vert (27.45 % IQE @511 nm).

On observe qu'une baisse de 10 °C de la température d'épitaxie de la couche d'InGaN permet d'augmenter la longueur d'onde d'émission de 15 nm, pour atteindre 526 nm, sans baisse significative de l'IQE (Tn462).

<b>Paramètre</b> <b>Echantillon</b>	<b>Température thermocouple du puit (°C)</b>	<b>Durée de croissance du puit (s)</b>	<b>Longueur d'onde d'émission (nm)</b>	<b>IQE (<math>I^{RT}/I^{15K}</math>) (%)</b>
<b>Tn461</b>	785	195	511	27.45
<b>Tn462</b>	775	195	526	26.5
<b>Tn464</b>	785	290	526	23.5
<b>Tn459</b>	805	195	444	63.0

Tableau VI-2 : Caractéristiques de croissance et PL des puits semi-polaires.

Une augmentation de l'épaisseur du puit de 50% (Tn464) permet quant à elle d'obtenir la même longueur d'onde d'émission que l'échantillon Tn462 (526 nm) mais avec une diminution de l'IQE à 23.5 %. Ainsi il est préférable de diminuer la température plutôt que d'élargir le puit pour décaler l'émission vers les plus hautes longueurs d'ondes.

Enfin une augmentation de la température de 20°C (Tn459) permet de se placer dans des conditions de croissance conduisant à une émission intense dans le bleu (63% d'IQE à @444 nm).

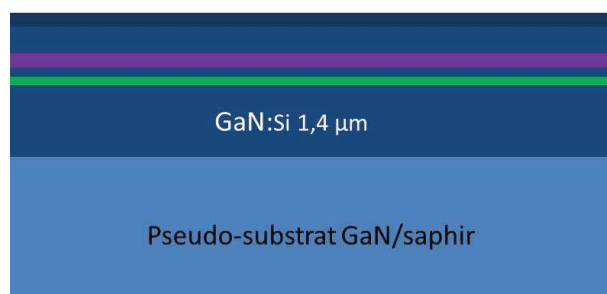
Le fait d'avoir un seul puits augmente sensiblement les IQE, en particulier dans la région bleue du spectre lumineux. On suppose que cela est dû à l'absence de formation de MDs à l'interface InGaN / GaN:Si. Des études de caractérisations structurales sont en cours de réalisation afin de vérifier cela.

### VI.4.3. Caractérisation par électroluminescence d'une structure DEL

Des mesures sous injection de courant ont été effectuées afin d'évaluer les performances d'une DEL incorporant une zone active développée à partir des études précédentes.

#### VI.4.3.1. Description de l'empilement

Les conditions de croissance de la zone active ont été ajustées pour obtenir une émission intense dans le vert en s'appuyant sur les observations précédemment réalisées.



**Dopage P:** ( $T = 1080^\circ\text{C}$  et  $T_{\text{recuit}} = 850^\circ\text{C}$ )  
 GaN:Mg++ : Flux  $\text{Cp}_2\text{Mg} = 475 \text{ cc}$   
 GaN:Mg:  $T = 1080^\circ\text{C}$  et Flux  $\text{Cp}_2\text{Mg} = 110 \text{ cc}$

**EBL:** ( $T = 1080^\circ\text{C}$ )  
 AlGaIn nid 14,5 s + AlGaIn:Mg 14,5 s

**Puit quantique unique:**  
 InGaN (195s)/ cap GaN (50 s)/ barrière GaN (80 s)  
 Flux TMG =  $2.0 \text{ cc.min}^{-1} / 2.0 + 18 \text{ cc.min}^{-1}$   
 Température =  $775^\circ\text{C} / 775^\circ\text{C} / 975^\circ\text{C}$

Figure VI:12 : Représentation schématique de la structure DEL étudiée (un seul puits quantique). Les épaisseurs et températures (thermocouple) sont indiquées. EPVOM utilisée : réacteur CCS 3x2'' Thomas Swann.

Au-dessus de la zone active InGaN/GaN, une couche barrière à électrons en AlGaIn de 5 nm est déposée, suivie de 150 nm de GaN:Mg de type p.

#### VI.4.3.2. Mesures d'électroluminescence (EL)

Les contacts utilisés pour les mesures EL ont été réalisés à partir de billes d'indium.

La Figure VI:13(a) montre que la structure DEL a une longueur d'onde d'électroluminescence située à environ 520 nm. La FWHM du pic d'émission est de 45 nm (environ 210 meV), ce qui est similaire aux valeurs précédemment mesurées par photoluminescence (Figure VI:3(b)).

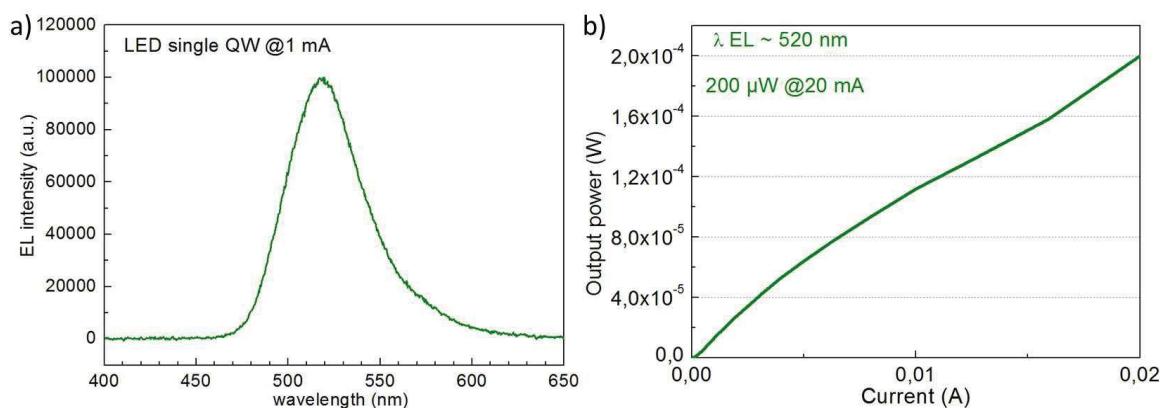


Figure VI:13 : (a) Spectre d'électroluminescence d'une DEL composé d'un puits quantique unique InGaN/GaN. (b) Puissance de sortie optique en fonction du courant injecté dans la DEL.

En ce qui concerne la puissance optique émise, la Figure VI:13(b) met en évidence qu'elle est de 200  $\mu\text{W}$  à 20 mA. Ce résultat est un facteur 9 moins élevé que les structures polaires de références NEWLED à des longueurs d'ondes équivalentes et mesurées dans les mêmes conditions expérimentales. Différents facteurs peuvent expliquer cela:

D'une part la qualité structurale du puits quantique a pu être affectée par le dépôt et le recuit d'activation de la couche de type p. En effet, les mesures de photoluminescence de la structure avec une excitation laser @406 nm démontrent une baisse de l'IQE du puits quantique après le dépôt de la partie type p. (L'IQE du puits quantique est d'environ 5% alors que l'échantillon Tn462 (paragraphe VI.4.2) possédant une zone active quasi-identique à une IQE de 26.5%.)

De plus, les conditions d'épitaxie de la couche p  $(11\text{-}22)_{\text{GaN}}$  sont significativement différentes comparées à celles de la couche p  $(0001)_{\text{GaN}}$ <sup>17</sup>. Par rapport au cas polaire, la température de croissance du GaN :Mg semi-polaire est située ici 80 °C en dessous, sous peine d'encourir une dégradation de la zone active. Par ailleurs, les conditions permettant une génération optimale des trous n'ont pas été clairement définies. Ainsi une étude systématique de l'influence des paramètres de croissance sur le dopage de type p pourrait permettre de réaliser des progrès importants.

Enfin le dépôt des contacts n'a pas non plus été optimisé, ce qui, couplé à la mauvaise qualité du GaN :Mg, conduit à la réduction de l'injection de porteurs dans la zone active de la DEL.

Malgré cela, il est à noter que la DEL présentée ici possède une puissance de sortie optique supérieure d'un facteur 5 (pour un courant de 10 mA : 112  $\mu\text{W}$  @520 nm contre 20  $\mu\text{W}$  @500 nm<sup>18</sup> et 45  $\mu\text{W}$  @470 nm<sup>19</sup>) à un résultat récent portant sur des DELs vertes<sup>18</sup> réalisées sur des pseudo-substrats semi-polaires  $(11\text{-}22)_{\text{GaN}}$  de qualité proche<sup>20</sup> à ceux utilisés dans cette étude. Par conséquent, cela montre qu'il existe une réelle marge de progression sur l'optimisation et le développement des structures DEL semi-polaires.

## VI.5. Conclusion

Il a été présenté à travers ce chapitre un travail de recherche collaboratif s'inscrivant dans le projet européen NEWLED.

L'étude ici développée a eu pour objectif d'optimiser une zone active de diode électroluminescente composée de puits quantiques InGaN/GaN semi-polaires afin d'obtenir une émission intense dans la région verte du spectre lumineux. Les puits quantiques ont été épitaxiés sur des pseudo-substrats  $(11\text{-}22)_{\text{GaN}}$  dont la réalisation a été préalablement présentée au chapitre IV.

Il a été mis en évidence que le QCSE est faible dans les structures  $(11\text{-}22)_{\text{GaN}}$  et qu'il est particulièrement important de réaliser l'épitaxie de la zone active  $(11\text{-}22)_{\text{GaN}}$  dans un environnement présentant une contamination réduite en impuretés.

Une étude de l'énergie d'émission en fonction du flux de TMG appliqué a été réalisée à partir d'un empilement de 10 puits quantiques. Il a été observé que l'incorporation d'indium est proportionnelle au flux de TMG dans la gamme de flux utilisée. Cette étude aussi a permis de mettre en évidence un mécanisme de relaxation uni-axial par l'activation d'un système de glissement de dislocations dans le plan basal ainsi que la création de dislocations d'interface à la reprise de croissance.

Une étude portant des structures comportant un puits quantique unique a permis d'affiner les conditions de croissance de la zone active en vue de la réalisation d'une DEL.

Les zones actives obtenues sur pseudo-substrat 3S-PSS présentent des IQE autour de 25% @510-535 nm de manière similaire aux résultats obtenus sur substrats (11-22)<sub>GaN</sub> massifs<sup>11</sup>.

Un dispositif DEL a ensuite été fabriqué sur la base d'une zone active optimisée. Cependant lors de réalisation de la structure DEL, la mise en œuvre de la couche de dopage de type p semble dégrader significativement la performance du dispositif. Malgré cela une DEL émettant à une longueur d'onde de 520 nm avec une puissance optique de sortie de 200 μW a été démontrée.

Il sera de première importance dans les travaux futurs portant sur les dispositifs optiques (11-22)<sub>GaN</sub> d'optimiser le dopage Mg du GaN semi-polaire ainsi que la fabrication des contacts. De plus, il pourrait être particulièrement avantageux de tirer parti du système de glissement des dislocations associé à l'orientation (11-22)<sub>GaN</sub> pour réaliser des dispositifs métamorphiques permettant d'adresser des gammes de longueurs d'ondes encore plus élevées en raison de l'augmentation de l'épaisseur critique des hétérostructures<sup>21, 22, 23</sup>. Enfin les conditions de préparation de surface et de reprise de croissance devront être étudiées pour supprimer la création de dislocations d'interface GaN<sub>DEL</sub>/GaN<sub>tremplin</sub>.

Une meilleure compréhension des mécanismes de générations de défauts ainsi que la recherche des paramètres de croissance optimaux pourront permettre de tirer idéalement parti de l'orientation (11-22)<sub>GaN</sub> pour des applications optiques au-delà de 500 nm.



## Références

1. Takeuchi, T. *et al.* Quantum-Confined Stark Effect due to Piezoelectric Fields in GaInN Strained Quantum Wells. *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L382–L385 (1997).
2. Romanov, A. E., Baker, T. J., Nakamura, S. & Speck, J. S. Strain-induced polarization in wurtzite III-nitride semipolar layers. *J. Appl. Phys.* **100**, 023522–023522 (2006).
3. 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).
4. Sala, F. Della *et al.* Free-carrier screening of polarization fields in wurtzite GaN/InGaN laser structures. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2002 (1999).
5. Hangleiter, A., Im, J. S., Off, J. & Scholz, F. Optical Properties of Nitride Quantum Wells: How to Separate Fluctuations and Polarization Field Effects. *Phys. Status Solidi B* **216**, 427–430 (1999).
6. Natali, F. *et al.* Inhomogeneous broadening of Al<sub>x</sub>Ga<sub>(1-x)</sub>N/GaN quantum wells. *Phys. Rev. B* **71**, (2005).
7. Broell, M. *et al.* New developments on high-efficiency infrared and InGaAlP light-emitting diodes at OSRAM opto-semiconductors. in *SPIE OPTO 90030L–90030L* (International Society for Optics and Photonics, (2014).
8. De Mierry, P. *et al.* Green emission from semipolar InGaN quantum wells grown on low-defect (11-22) GaN templates fabricated on patterned r-sapphire. *Phys. Status Solidi B* **accepted**,
9. Keller, S. *et al.* Growth and characterization of bulk InGaN films and quantum wells. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3147 (1996).
10. Hangleiter, A. *et al.* Towards understanding the emission efficiency of nitride quantum wells. *Phys Stat Sol A* **201**, 2808–2813 (2004).
11. Nishinaka, J., Funato, M. & Kawakami, Y. Markedly distinct growth characteristics of semipolar (11-22) and (11-2-2) InGaN epitaxial layers. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 082105 (2015).
12. Tyagi, A. *et al.* Partial strain relaxation via misfit dislocation generation at heterointerfaces in (Al, In) GaN epitaxial layers grown on semipolar (11-22) GaN free standing substrates. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 251905–251905 (2009).
13. Koslow, I. L. *et al.* Onset of plastic relaxation in semipolar (11-22) In<sub>x</sub>Ga<sub>(1-x)</sub>N/GaN heterostructures. *J. Cryst. Growth* **388**, 48–53 (2014).
14. Romanov, A. E. *et al.* Basal plane misfit dislocations and stress relaxation in III-nitride semipolar heteroepitaxy. *J. Appl. Phys.* **109**, 103522 (2011).
15. 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).
16. Edwards, P. R. & Martin, R. W. Cathodoluminescence nano-characterization of semiconductors. *Semicond. Sci. Technol.* **26**, 064005 (2011).
17. Scholz, F. *et al.* Growth and doping of semipolar GaN grown on patterned sapphire substrates. *J. Cryst. Growth* **405**, 97–101 (2014).
18. Dinh, D. V. *et al.* Semipolar (11-22) InGaN light-emitting diodes grown on chemically-mechanically polished GaN templates. *Phys. Status Solidi A* (2015).

19. Meisch, T. *et al.* Doping behavior of (11-22) GaN grown on patterned sapphire substrates. *Phys. Status Solidi B* (2015).
20. Brunner, F. *et al.* Semi-polar (11-22) GaN templates grown on 100 mm trench-patterned *r*-plane sapphire. *Phys. Status Solidi B* **252**, 1189–1194 (2015).
21. Koslow, I. L. *et al.* Performance and polarization effects in (11-22) long wavelength light emitting diodes grown on stress relaxed InGaN buffer layers. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 121106 (2012).
22. Koslow, I. L. *et al.* Improved performance of (20-21) long-wavelength light-emitting diodes grown with wide quantum wells on stress-relaxed  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  buffer layers. *Appl. Phys. Express* **7**, 031003 (2014).
23. Buß, E. R. *et al.* Non- and semipolar AlInN one-dimensionally lattice-matched to GaN for realization of relaxed buffer layers for strain engineering in optically active GaN-based devices: Non- and semipolar AlInN. *Phys. Status Solidi B* (2015).



# Conclusion générale et perspectives

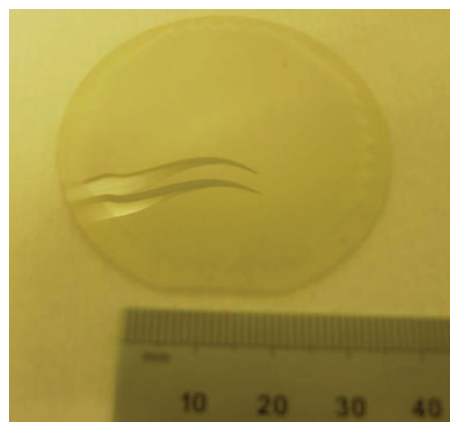
L'objectif de cette thèse était d'étudier l'approche hétéroépitaxiale par EPVOM pour la fabrication de matériau semi-polaire  $(11\text{-}\bar{2}2)_{\text{GaN}}$ .

Les couches directement épitaxiées sur substrat planaire exogènes présentent d'importantes densités de dislocations ( $D_D > 5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ) et de BSFs, ( $D_{\text{BSFs}} > 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) qui, en dépit de l'avantage du à leur surface importante, rendent impossible l'élaboration de dispositifs performants. Pour résoudre cette problématique, de nouvelles méthodes de croissances sélectives utilisant des substrats de saphir structurés ont été développées pour réduire la densité des défauts émergents.

Un procédé de croissance innovant en 3 étapes (3S-PSS), reposant sur la nucléation sélective du GaN par EPVOM sur des petites ( $< 500 \text{ nm}$ ) facettes  $(0001)_{\text{saphir}}$  inclinées et sur la formation de cavités allongées à l'intérieur de la microstructure, s'est avéré particulièrement efficace pour bloquer la propagation des défauts structuraux liés à l'hétéroépitaxie. Des pseudo-substrats de diamètre 2 pouces ont été obtenus de cette manière (Figure 14). Les études de CL et de TEM ont montrées que les défauts émergents dominant étaient formés aux joints de coalescence. Par ailleurs, il a été mis en évidence par des caractérisations optiques et structurales supplémentaires l'excellente qualité cristalline des films coalescés semi-polaires, d'un niveau similaire aux meilleurs films de GaN  $(0001)$  sur saphir  $(0001)$ .

Ce procédé a ainsi permis d'établir l'état de l'art mondial, en termes de densités de défauts, des films de GaN semi-polaires hétéroépitaxiés ( $D_D < 8 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$  et  $D_{\text{BSFs}} < 100 \text{ cm}^{-1}$ ).

Par conséquent, la méthode 3S-PSS rend possible la fabrication de pseudo-substrats semi-polaires de haute qualité, sur de grandes surfaces et de manière transférable industriellement.



**Figure 14 : Photographie d'un pseudo-substrat  $(11\text{-}\bar{2}2)_{\text{GaN}}$  de diamètre 2 pouces réalisé par la méthode de croissance 3S-PSS. (La réflexion d'une pince brucelle est visible afin de mettre en évidence l'état de surface.)**

De façon complémentaire, des méthodes de réductions de défauts alternatives ont été étudiées.

Une méthode de croissance sélective homoépitaxiale sur GaN a été démontrée. Elle a été utilisée pour réaliser une croissance sélective successive (SSG) à partir d'un substrat de saphir structuré permettant une répartition des défauts plus homogène, mais avec une densité de dislocations légèrement supérieure.

Un concept original de réduction de défauts qui consiste en une croissance sélective utilisant un masque à ratio d'aspect élevé a été expérimenté pour la première fois sur GaN. Cela a abouti à la réalisation de films minces de GaN semi-polaire autosupportés. Cependant le procédé de masquage reste à être optimisé pour éviter la génération de nouveaux défauts.

En outre, des reprises de croissances par HVPE ont été effectuées sur des cristaux semi-polaires  $(11-22)_{\text{GaN}}$  préalablement nucléés par EPVOM.

Les reprises sur les films obtenus par 3S-PSS ont abouties, en fonction du choix de conditions de croissance, à l'amélioration de la rugosité de surface ou à la réalisation d'un substrat de GaN  $(11-22)$  autosupporté d'environ  $500 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Néanmoins l'influence de l'épaississement du matériau par HVPE sur la densité de dislocation est faible et des BSFs sont générés.

Enfin, des reprises de croissance sur des cristaux de GaN sélectivement épitaxiés sur de grandes périodes de structuration ont été faites. Elles ont permis d'élaborer des cristaux de GaN 3D sur saphir possédant une facette supérieure plane  $(11-22)_{\text{GaN}}$  de  $200 \mu\text{m}$  de large et des densités de défauts extrêmement faibles. En effet, la densité de dislocations est inférieure à  $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$  et ces cristaux sont libres de BSFs sur la moitié de leur surface. Il a donc été établi la preuve de concept du fait qu'il était possible d'obtenir par hétéroépitaxie un matériau de qualité cristalline comparable aux cristaux massifs de GaN.

Pour conclure, des hétérostructures semi-polaires à base de puits quantiques InGaN/GaN ont été épitaxiées par EPVOM sur des pseudo-substrats  $(11-22)_{\text{GaN}}$  3S-PSS. Les conditions de croissances optimales pour une émission intense dans la région verte du spectre lumineux ont été recherchées. Il a été montré que les effets de polarisations dans les puits quantiques  $(11-22)_{\text{GaN}}$  étaient extrêmement faibles. Par ailleurs, un phénomène de relaxation de la contrainte par le glissement de dislocations dans le plan basal a été observé dans les structures émettant à plus de  $500 \text{ nm}$ . Pour finir, des structures présentant une IQE d'environ  $25 \%$  @ $525 - 535 \text{ nm}$  ainsi qu'une DEL verte ont été obtenues.

Suite à ce travail de thèse de nombreux points d'optimisation ainsi que de nouvelles pistes de recherches restent à être étudiés.

En ce qui concerne le développement de pseudo-substrats de GaN semi-polaire, il sera intéressant d'augmenter la taille des substrats vers des diamètres 4 pouces en vue d'une potentielle industrialisation de ce procédé. Une étude de l'état de surface et des conditions de reprise de croissance après le polissage des couches sera conduite.

De plus, l'application du procédé 3S-PSS aux orientations  $(1-101)_{\text{GaN}}$  et  $(20-21)_{\text{GaN}}$  pourra aussi être envisagée.

Au niveau de l'étude des méthodes de réduction de défauts alternatives, un nouveau procédé de masquage à aspect ratio élevé est en cours de développement afin de faire en sorte qu'aucun défaut ne soit généré lors de la croissance à travers les ouvertures.

Autrement, l'approche très prometteuse consistant à utiliser des cristaux de GaN 3D HVPE de grandes tailles devra être optimisée puis validée par la réalisation de dispositifs performants.

Enfin, au sujet des hétérostructures, l'optimisation de structures à base d'InGaN sera poursuivie. Le dopage de type-p Mg est en cours d'étude et devra être maîtrisé pour permettre une bonne injection électrique dans le but de réaliser des dispositifs DELs performants.

Il pourrait aussi être pertinent de développer des structures métamorphiques pour mieux contrôler la relaxation de la contrainte et augmenter l'incorporation d'indium.

Des structures semi-polaires à base d'AlGaIn seront développées sur des pseudo-substrats 3S-PSS afin d'étudier le transport électrique, caractériser des transitions optiques inter-sous bandes, ainsi que pour la réalisation de dispositifs émettant dans l'UV. Il serait aussi digne d'intérêt d'évaluer le potentiel des pseudo-substrats  $(11-22)_{\text{GaN}}$  pour la réalisation de HEMT normally « OFF ».



---

# Liste des publications

---

## Publications scientifiques :

1. 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. *Journal of Crystal Growth* **404**, 177–183 (2014).
2. Tendille, F., Hugues, M., Vennéguès, P., Teisseire, M. & De Mierry, P. Successive selective growth of semipolar (11-22) GaN on patterned sapphire substrate. *Semiconductor Science and Technology* **30**, 065001 (2015).
3. Vennéguès, P., Tendille, F. & De Mierry, P. Study of defect management in the growth of semipolar (11-22) GaN on patterned sapphire. *Journal of Physics D: Applied Physics* **48**, 325103 (2015).
4. De Mierry, P., Kappei, L., Tendille, F., Vennéguès, P., Leroux, M. & Zúñiga-Pérez, J. Green emission from semipolar InGaN quantum wells grown on low-defect (11-22) GaN templates fabricated on patterned r-sapphire. *physica status solidi (b)* **accepted**.

## Dépôt de brevet d'invention:

Procédé de fabrication d'un matériau semi-conducteur incluant une couche de nitrure d'élément III semi-polaire. De Mierry, P., Tendille, F., Vennéguès, P. CNRS. (2014)



## Résumé

Les matériaux semi-conducteurs III-N sont à l'origine d'une véritable révolution technologique. Qui aujourd'hui n'a pas entendu parler ou n'a pas utilisé des dispositifs optoélectroniques composés de diodes électroluminescentes ou lasers de différentes couleurs ?

Malgré l'effervescence autour de ces sources lumineuses (bleu notamment), leurs performances dans le vert et l'ultraviolet demeurent limitées. La principale raison à cela est l'orientation cristalline (0001)<sub>III-N</sub> (dite polaire) selon laquelle ces matériaux sont généralement épitaxiés et qui induit de forts effets de polarisation. Ces effets peuvent cependant être fortement atténués par l'utilisation d'orientations de croissance dite semi-polaires. Malheureusement, les films de GaN semi-polaires hétéroépitaxiés présentent des densités de défauts très importantes ce qui freine très fortement leur utilisation.

L'enjeu de cette thèse de doctorat est de réaliser des films de GaN semi-polaire (11-22) de haute qualité cristalline sur un substrat de saphir en utilisant la technique d'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques. La réduction de la densité de défaut étant l'objectif majeur, différentes méthodes d'ingénieries de défauts s'appuyant sur la structuration de la surface des substrats et sur la croissance sélective du GaN, ont été développées. En parallèle, des études combinant cathodoluminescence et microscopie électronique à transmission ont permis de mettre en évidence les défauts structuraux générés lors de l'hétéroépitaxie, mais surtout d'en comprendre le comportement afin d'être en mesure de les annihiler. Grâce à une ingénierie fine et à l'optimisation des procédés de croissance, les densités de défauts obtenues ont permis d'établir de l'état l'art actuel du GaN semi-polaire hétéroépitaxié.

La reproductibilité de ces résultats a rendu possible la fabrication de pseudo-substrats 2 pouces de GaN semi-polaire (11-22)<sub>GaN</sub> de haute qualité, constituant ainsi une plateforme idéale aux futurs dispositifs optoélectroniques semi-polaires.

Par la suite, dans le but d'améliorer les performances des diodes électroluminescentes vertes, une étude préliminaire dédiée à l'optimisation de leur zone active, et plus précisément aux puits quantiques semi-polaires InGaN / GaN, a été menée.

D'autre part, au cours de cette thèse, le développement de substrats autosupportés de GaN semi-polaires, ainsi que la confection de cristaux 3D de grande taille (200 µm de largeur) dont la qualité cristalline est comparable aux cristaux de GaN massifs ont été démontrés. Ces deux approches représentent aujourd'hui de nouvelles voies à explorer pour s'approcher encore plus de la situation idéale que serait l'homoépitaxie.

## Abstract

Nitride based materials are the source of disruptive technologies. Nowadays, everyone has heard of or used optoelectronic devices made of light emitting diodes or laser diodes of different colors.

Despite the technological turmoil generated by these light sources (blue in particular), their efficiency for green or ultraviolet emission is still limited. For these applications, the main issue to address is related to strong polarization effects due to the (0001)<sub>III-N</sub> crystal growth orientation (polar orientation). Nevertheless these effects can be drastically decreased using semipolar growth orientations. Unfortunately semipolar heteroepitaxial films contain very high defect densities which hamper their adoption for the time being.

The aim of this doctoral thesis is to achieve semipolar (11-22) GaN of high crystal quality on sapphire substrate by metalorganic chemical vapor deposition. Defect reduction being the main objective, several defect engineering methods based on sapphire substrate patterning and GaN selective area growth have been developed. In parallel, studies combining characterization techniques such as cathodoluminescence and transmission electron microscopy have highlighted the structural defects generated during heteroepitaxial growth, and most importantly have provided an insight into how they behave in order to lead to their annihilation. Thanks to refined engineering processes and growth condition optimizations, the remaining defect densities have been reduced to a level that establishes the current state of the art in semipolar heteroepitaxial GaN.

The reproducibility of these results has enabled the achievement of high quality 2 inches semipolar (11-22) GaN templates, thus forming an ideal platform for the growth of the forthcoming semipolar optoelectronic devices.

With this in mind, in order to improve green light emitting diodes efficiency, a preliminary study dedicated to the optimization of their active region, and more precisely of the semipolar InGaN/ GaN quantum wells, has been conducted.

Finally, the development of semipolar GaN freestanding substrate has been performed, and beyond, the realization of large size (200 µm wide) crystals with a structural quality similar to that of bulk GaN has been successfully demonstrated. These last two approaches pave the way to quasi-homoepitaxial growth of semipolar structures.