



HAL
open science

Développement de nouvelles structures de μ DELs UV à effet de champ

Jean Rottner

► **To cite this version:**

Jean Rottner. Développement de nouvelles structures de μ DELs UV à effet de champ. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2020. Français. NNT : 2020GRALY026 . tel-03139879

HAL Id: tel-03139879

<https://theses.hal.science/tel-03139879>

Submitted on 12 Feb 2021

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : PHYSIQUE APPLIQUEE

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Jean ROTTNER

Thèse dirigée par **Léa DI CIOCCIO**, Ing. Rech. CEA
encadrée par **Helge HAAS**, Doc. et Ing. CEA
et **Christophe LARGERON**, Ing. CEA

préparée au sein du **Laboratoire d'Electronique et de
Technologie de l'Information (LETI – CEA)**
dans l'**École Doctorale Physique**

Développement de nouvelles structures de μ DELs UV à effet de champ

New field effect UV μ LEDs development

Thèse soutenue publiquement le « **21 septembre 2020** »,
devant le jury composé de :

Monsieur Georges Bremond

Professeur des Universités, Insa Lyon, Rapporteur

Monsieur Julien Brault

Chargé de recherche, CNRS-CRHEA, Rapporteur

Monsieur Julien Pernot

Professeur des Universités, Université Grenoble Alpes, Examineur,
Président du jury

Madame Maria Tchernycheva

Directrice de recherche, CNRS, C2N, Examinatrice



Remerciements

Ces 4 années de thèse ont été, pour moi, un défi rempli d'un grand nombre d'obstacles à la fois personnels et scientifiques. Et si aujourd'hui, j'ai l'opportunité d'écrire ces quelques lignes pour clôturer la rédaction de mon mémoire, c'est grâce à chacune des personnes qui n'ont pas hésité à m'aider, me soutenir ou même me remotiver quand j'en avais besoin. C'est donc avec une certaine émotion que j'écris ces dernières lignes pour les remercier.

Je souhaiterais commencer par remercier l'Ecole doctorale de Physique pour ses formations et son encadrement et toute la hiérarchie du CEA pour tous les moyens, le matériel, et l'environnement de travail mis à disposition pour les doctorants, et en particulier mes chefs de labo Jacques puis Alphonse pour vous être soucieux du bon déroulement de ma thèse.

Merci aussi aux membres du jury : Georges Bremond, Julien Brault, Julien Pernot et Maria Tchernycheva d'avoir accepté ce travail, ces responsabilités et de vous y être investis personnellement. Un merci aussi à David et Guy qui ont accepté d'être membres de mon CSI, et qui m'ont aidé dans la bonne réalisation de ma thèse.

Un énorme merci à mes encadrants qui se sont grandement investis dans ma thèse. Christophe, je voudrais en particulier te remercier pour avoir su me transmettre la passion de ce sujet de thèse ; de plus malgré ton changement de service, tu as accepté de continuer à me suivre. Helge, tu es celui qui a dû le plus supporter mon caractère pas toujours très souple, merci de ne m'en avoir pas tenu rigueur et d'avoir continué à me soutenir dans mon travail et de t'y être tant investi. Léa, merci en particulier de m'avoir imposé la rigueur dont j'avais besoin, la thèse se serait probablement bien moins passée sans celle-ci. Ivan, tu as été mon premier directeur de thèse, merci d'avoir initié ce sujet. Guy, tu n'as pas fait officiellement parti de mes encadrants, et pourtant tu as été très présent, tu as toujours essayé de répondre à mes questions tordues ou naïves, merci.

Je voudrais remercier tous les techniciens du labo qui m'ont aidé en salle blanche : Jérémy, Antoine, Valentin, Vincent, Frank, Hélène et particulièrement Quentin et Killian. Merci beaucoup à vous pour votre aide, cela a été un plaisir de travailler avec vous. Merci aussi à vous Névine, Eugénie, Adeline et Christophe pour votre travail (et votre bonne humeur) pour caractériser mes échantillons. Il est temps de parler de mes nombreux co-bureau, merci à Ludovic, Florian, Maxime et Pauline de m'avoir supporté, et de rien à Timothée, Carole, Sylvain et Tony.

Dans un cadre plus éloigné du travail, je voudrais remercier tous mes collègues pour la bonne ambiance, et pour la découverte du P'tit Labo, ce bar qui est devenu cher à mon cœur. Un merci tout particulier à Quentin et Antoine pour les sorties de ski de rando, à Jérémy pour avoir essayé l'escalade, et à Vincent et Hélène pour leur grande disponibilité et leur volontarisme pour les afterworks. Je voudrais aussi remercier mes collègues thésards Sofia, Benjamin et Timothée avec lesquels j'ai passé une super semaine de formation à Agay où l'on a travaillé mais on s'est aussi beaucoup amusés (je pense entre autres au « Yes we GaN ! »), et merci beaucoup à Guy aussi pour m'avoir généreusement offert 1/4 de verre de bière.

Merci à la machine à café qui m'a soutenu tout au cours de ma thèse, et qui n'a lâché que sur la fin de celle-ci. Merci beaucoup aussi au CHU Grenoble Alpes, qui a toujours su bien m'accueillir. Merci à mes colocos Philippe et Gaëtan qui ont bien voulu faire les courses quand je ne le pouvais pas, m'amener à l'hôpital quand c'était possible, et qui se sont occupés de moi dans ces moments difficiles.

Merci à mes parents pour leur soutien moral au cours de cette thèse, merci à ma sœur d'avoir créé 2 petites créatures pleines de joie (même si je me doute, ingrate que tu es, que tu ne les as pas créées pour moi...).

Et pour finir merci à Célia d'avoir été là tous les jours quand j'en avais besoin.

Merci !

Table des matières

Introduction	11
I État de l’art des Diodes Électroluminescentes UV	13
I.1 La purification de l’eau	13
I.2 Contexte de la fabrication de DEL en nitrure de gallium	16
I.3 Les matériaux III-N à base de nitrure de gallium (GaN)	17
I.3.1 Structure cristallographique	17
I.3.2 Structure de bande	18
I.3.3 Porteurs de charges	19
I.3.4 Le dopage p	20
I.3.5 Champ de polarisation	21
I.3.6 Polarisation TE/TM de l’émission UV	24
I.3.7 Contact électrique sur matériau III-N	24
I.4 Les pertes électriques	26
I.4.1 Les recombinaisons Shockley Read Hall (SRH)	26
I.4.2 Les recombinaisons Auger	27
I.5 Les DELs en $Al_xGa_{1-x}N$	28
I.5.1 La structure de la DEL	28
I.5.2 Procédés technologiques	36
I.5.3 Réalisation d’une DEL	42
I.5.4 Les rendements	48
II Modélisation	53
II.1 Présentation de la structure à simuler	53
II.2 Introduction	54
II.3 Modèles généraux régissant la physique des semiconducteurs	54
II.3.1 Statistique de Fermi-Dirac	54
II.3.2 Équation de Poisson	56
II.3.3 Équation de continuité des porteurs	56
II.3.4 Modèle de drift diffusion	57
II.4 Paramètres de simulation	57
II.5 Premiers résultats	58
II.6 Explication du mécanisme	59
II.7 Robustesse de la structure de la DEL à effet de champ	66
II.7.1 Dopage p de l’ $Al_xGa_{1-x}N$	66
II.7.2 Rayon de la méssa	66
II.7.3 Oxyde de grille	67
II.7.4 La gravure de la méssa	72
III Étude des flancs de gravure	77
III.1 Plaques étudiées	77
III.1.1 SIMS	78
III.1.2 Étude de l’homogénéité des plaques	79

III.2	Différentes gravures	82
III.2.1	Gravure IBE	83
III.2.2	Gravure RIE-ICP	85
III.2.3	Attaque chimique	89
III.3	Analyse électrique	93
III.3.1	Principe	93
III.3.2	Réalisation	93
III.3.3	Analyse	95
III.3.4	Gravure IBE	96
III.3.5	Gravures RIE	98
III.3.6	Gravure chimique	101
III.3.7	Tests en température	103
III.4	Spectroscopie des électrons Auger	105
III.4.1	Théorie	106
III.4.2	Analyse des échantillons	106
III.4.3	Attaque chimique	111
III.4.4	Auger en cross section	114
III.4.5	Bilan des analyses réalisées	119
III.5	Analyse par cathodoluminescence	119
III.5.1	Théorie	119
III.5.2	Analyse de surface	121
III.5.3	Analyse en section transversale	123
III.5.4	Bilan des analyses réalisées	128
III.6	TEM (Transmission Electron Microscopy)	128
III.6.1	Principe d'analyse TEM	128
III.6.2	Analyse STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy)	129
III.6.3	Analyse EDX (Energy dispersive X-ray spectroscopy)	131
III.6.4	Analyse EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy)	134
III.6.5	Bilan des analyses réalisées	137
III.7	XPS (X-ray photoelectron spectrometry)	137
III.7.1	Théorie	137
III.7.2	Expérience	138
III.7.3	Bilan des analyses réalisées	141
III.8	Sonde atomique tomographique	142
III.9	Conclusion	145
IV	Réalisation d'une DEL à effet de champ	149
IV.1	Conception et réalisation	149
IV.1.1	Contexte	149
IV.2	Simulations	149
IV.2.1	Résultats de simulation	149
IV.2.2	Analyse du phénomène	150
IV.2.3	Le motif SFELED	154
IV.3	Caractérisation électro-optique	157
IV.3.1	Problématique de caractérisation	158
IV.3.2	Caractérisation en créneaux	159
	Conclusion et perspectives	169
	Bibliographie	175

A	Estimation de la capacité de l'oxyde de grille d'une SFELED	185
A.1	Régime transitoire	185
A.2	Compréhension du phénomène	186
A.2.1	Circuit RC	186
A.2.2	Calcul de la valeur de la capacité	187

Glossaire

ALD	Atomic Layer Deposition. 37	MIS	Métal-Isolant-Semiconducteur. 160
BOE	Buffered Oxide Etch. 45	MNS	Métal-Nitride-Semiconducteur. 160
CVD	Chemical Vapor Deposition. 37	MOS	Métal-Oxyde-Semiconducteur. 53
EBI	Etching Barrier Index. 89	PSS	Patterned Sapphire Substrate. 35
EBL	Electron Blocking Layer. 29	Sb/Pb	$\frac{\text{Surface des brins}}{\text{Périmètre des brins}} [\mu\text{m}]$. 97
EDX	Energy Dispersive X-ray spectroscopy. 131	SFELED	Simplified Field Effect Light Emitting Diode. 149
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy. 134	SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry. 77
EQE	External Quantum Efficiency. 48	SRIM	The Stopping and Range of Ions in Matter. 83
FELED	Field Effect Light Emitting Diode. 149	STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy. 129
FIB	Focused Ion Beam. 128	TE	Transverse Électrique. 24
HAADF	High-Angle Annular Dark-Field imaging. 129	TEM	Transmission Electron Microscopy. 128
IBE	Ion Beam Etching. 41	TM	Transverse Magnétique. 24
ICP	Inductively Coupled Plasma. 41	TMAH	hydroxyde de tetramethylammonium. 41
IE	Injection Efficiency. 48	TWPE	Theoretical Wall Plug Efficiency. 58
IQE	Internal Quantum Efficiency. 48	UV	UltraViolet. 13
LEE	Light Extraction Efficiency. 49	WPE	Wall Plug Efficiency. 49
Lg/Sdel	$\frac{\text{Longueur de grille}}{\text{Surface de la } \mu\text{DEL}} [\mu\text{m}^{-1}]$. 67	XPS	X-ray Photoelectron Spectrometry. 137
MEB	Microscope Electronique à Balayage. 35	ZCE	Zone de Charge d'Espace. 60

Introduction

Depuis 1962, la réalisation de diodes électroluminescentes (DEL) émettant dans le rouge ou le vert est maîtrisée. Il a fallu attendre les années 1990, pour connaître la première réalisation d'une DEL émettant dans le bleu, la 3^{ème} couleur primaire. Ce sont les scientifiques Isamu Akasaki, Hiroshi Amano et Shuji Nakamura qui réussirent, avec une DEL en $In_xGa_{1-x}N$. Grâce à cette découverte, ils obtinrent le prix Nobel de physique en 2014. Depuis, le marché des DELs a connu un réel essor, et beaucoup d'applications pour l'éclairage sont aujourd'hui commercialisées.

De nos jours, la fabrication de DELs émettant à une longueur d'onde entre 400 et 800 nm est maîtrisée, contrairement à celle des DELs émettant à plus faible longueur d'onde, en particulier pour celle émettant dans l'ultraviolet, qui est encore en plein développement. En effet, comme le rayonnement dans l'ultraviolet, en particulier l'ultraviolet profond (autour de 270 nm), a la caractéristique majeure d'être capable de purifier l'eau en détruisant l'ADN des bactéries et virus présents, le développement de dispositifs émettant dans ces longueurs d'onde est très intéressant pour remplacer des traitements au chlore standard. Cependant, émettre dans ces longueurs d'onde nécessite l'utilisation de $Al_xGa_{1-x}N$ pour la réalisation de DEL, malheureusement ce matériau présente de nombreuses problématiques en particulier de dopage p. C'est pourquoi au cours de ce travail nous nous sommes intéressés à une structure innovante de DEL-UV dite "à effet de champ" qui a pour but de contourner certaines difficultés inhérentes à l'utilisation de ce matériau. Nous allons donc ici étudier le :

Développement de nouvelles structures de μ DEL UV à effet de champ.

Nous verrons au cours du premier chapitre différents moyens de purification de l'eau, puis nous étudierons les matériaux III-N, en particulier l' $Al_xGa_{1-x}N$. Les caractéristiques cristallographiques et électroniques de ce matériau seront étudiées. Pour finir nous traiterons de la réalisation de DEL en $Al_xGa_{1-x}N$, et verrons les dernières améliorations parues dans la littérature.

Dans le deuxième chapitre, des simulations, réalisées avec le logiciel Silvaco Atlas, seront détaillées. Nous présenterons tout d'abord les modèles utilisés et verrons les choix de simplification faits. Puis nous simulerons et comparerons deux structures : une structure de DEL-UV classique et une structure de DEL-UV à effet de champ. Ces simulations permettront de comprendre comment fonctionne l'effet de champ, et de mettre en valeur son intérêt. Nous verrons que ce dernier permet d'atteindre de bien meilleurs rendements qu'avec une DEL classique. Pour clôturer ce chapitre, des simulations de robustesses technologiques de la structure à effet de champ seront réalisées, différentes limites seront mises en avant et nous montrerons l'impact de la qualité des flancs de gravure sur la qualité de la DEL à effet de champ.

Le troisième chapitre s'attellera alors à la tâche complexe d'étudier, sur des matériaux $Al_xGa_{1-x}N$, ces flancs de gravure : ces derniers n'ayant pas été étudiés jusqu'à présent dans la littérature. Sur des structures épitaxiées de type DELs en $Al_xGa_{1-x}N$ achetées dans le commerce, différentes gravures seront réalisées. De multiples outils de caractérisations seront utilisés pour identifier et quantifier les défauts de gravures présents sur les flancs. Une première étude au microscope électronique à balayage sera réalisée, suivi d'une étude électrique imaginée au cours de cette thèse, de spectroscopie Auger, de cathodoluminescence, de microscopie électronique en transmission, d'analyse dispersive en énergie, de spectroscopie de perte d'énergie des électrons transmis, de spectrométrie photoélectronique X et

pour finir une étude en sonde tomographique atomique. De ces études nous pourrions déterminer une méthode de gravure peu endommageante pour les flancs de gravure.

Dans le dernier chapitre, nous traiterons de la réalisation technologique d'une DEL à effet de champ. En s'appuyant sur les résultats des chapitres précédents, un enchainement d'étapes technologiques sera établi et des DELs à effet de champ réalisées. Celles-ci seront caractérisées électro-optiquement, de ces caractérisations il sera possible de comparer le rendement d'une DEL à effet de champ à celui d'une DEL classique et de voir si l'effet de champ améliore le rendement.

Ce travail se terminera par une conclusion générale, suivie de perspectives mettant en avant certaines limites de ce travail ainsi que ses implications pour la réalisation de DEL en général.

Chapitre I

État de l'art des Diodes Électroluminescentes UV

Dans ce premier chapitre, nous allons introduire plusieurs principes utiles à la compréhension de ce manuscrit. Nous allons commencer par parler de la purification de l'eau en introduction, pour traiter par la suite de l'intérêt des matériaux à base de GaN dans la fabrication de DEL, puis nous étudierons les problématiques liées à la fabrication de ces DELs.

I.1 La purification de l'eau

Avec la croissance démographique mondiale, l'accès à l'eau potable est un enjeu de premier ordre. En effet aujourd'hui, 2 milliards de personnes n'ont pas l'accès à l'eau potable. C'est pourquoi ils recourent à différentes solutions pour satisfaire leur besoin en eau, en buvant dans des fleuves, lacs, et flaques. Ils deviennent alors sujets à des virus mortels comme le choléra ou Ebola [1].

De nombreuses méthodes sont aujourd'hui développées pour assainir l'eau, une des plus simples et efficaces semble être le "safe water cube" présenté sur la figure I.1. C'est un cube de 1m 80cm de côté contenant différents filtres naturels :

- un filtre à sable
- un filtre à charbon actif, qui permet d'éliminer les pesticides.
- une cuve à décantation
- deux micro-filtres en céramique, qui font obstacle aux bactéries et virus.

Cette grande innovation répond à la majorité des problèmes d'accès à l'eau. Il est facile d'utilisation et d'entretien, peut filtrer toutes les particules supérieures à 20 nm, bloquant ainsi 99.9% des bactéries. Il ne demande que de changer un seul filtre tous les 4 mois, et coûte 5500 euros.

Cependant, ce système reste un système de nettoyage de l'eau fixe et encombrant. Le filtre devant être changé régulièrement est le filtre en céramique qui est relativement cher. C'est pourquoi les centres de traitement de l'eau n'utilisent pas cette technique. Ils lui préfèrent des traitements chimiques à base de chlore : la chloration.

La chloration est un moyen efficace pour désinfecter l'eau, en introduisant des pastilles chlorées dans de l'eau, nous tuons les micro-organismes qu'elle contient, la rendant ainsi potable pour quelques jours grâce à l'effet rémanent du chlore. La chloration est donc un moyen peu cher pour nettoyer l'eau, cependant la forte consommation de chlore le rend peu applicable pour les zones difficiles d'accès souvent sujettes aux problèmes d'accès à l'eau potable. De plus, la chloration peut créer des sous-produits (composants organochlorés) jugés nocifs pour la santé [3]. En conséquence, certains centres de purification de l'eau ont délaissé cette technique pour utiliser à la place le rayonnement UltraViolet (UV).



FIGURE I.1 – Présentation du "safe water cube" [2].

L'ultraviolet est une gamme de longueurs d'onde de la lumière qui s'étend entre 100 nm et 400 nm, comme représenté sur le spectre électromagnétique figure I.2.

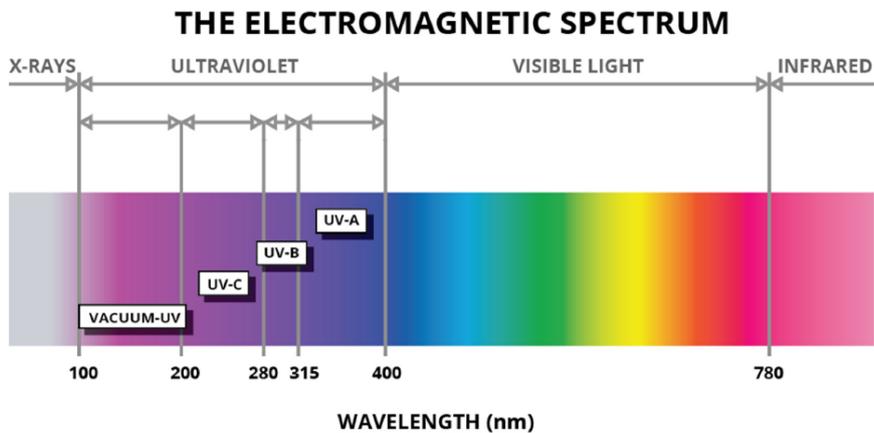


FIGURE I.2 – Spectre de la lumière des rayons X à l'infrarouge [4].

Pour rendre l'eau potable par traitement UV, il faut exposer une eau claire (éventuellement filtrée en amont) à un rayonnement UV-C proche de 265 nm.

Le tableau I.1 présente les avantages de l'utilisation des UV sur le chlore[5] [6].

Aujourd'hui dans certains centres de traitement de l'eau, la purification s'effectue grâce à des lampes à mercure émettant à 254 nm. Ces lampes à mercure permettent une purification de l'eau pour éliminer plus de 99.9% des virus et bactéries à un coût faible d'installation, d'utilisation, avec très peu d'entretien.

Le matériel génétique exposé au rayonnement UV subit une altération de leur ADN. En effet, le rayonnement UV provoque la formation d'un dimère sur un brin d'ADN entre 2 nucléotides, le phénomène est illustré sur la figure I.3. La structure génétique de la bactérie est ainsi mutée, empêchant transcription et réplication, condamnant alors la cellule à mourir [7] [8].

	Désinfection par le chlore	Désinfection par les UV
Aucun produit dérivé de la désinfection (PDD)	X	✓
Aucun résidu chimique	X	✓
Non corrosif	X	✓
Aucun danger pour la sécurité de la communauté	X	✓
Efficace contre les Cryptosporidium	X	✓
Bien adapté aux changements de réglementation	X	✓

TABLE I.1 – Tableau décrivant les avantages d'un traitement de l'eau par l'UV sur un traitement chimique[6].

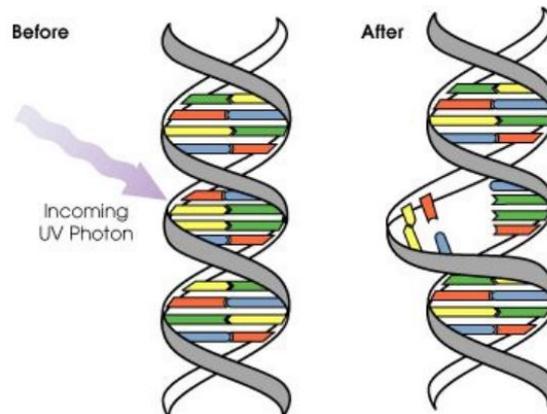


FIGURE I.3 – Effet des lumières UV sur les structures ADN [9].

Toutefois malgré une destruction de 99.9 % des virus et bactéries les lampes à mercure ne sont pas optimales dans la purification. En effet, comme nous le montre la figure I.4 leur pouvoir germicide n'est à son maximum qu'aux alentours de 265 nm, et chute rapidement pour d'autres longueurs d'onde : à 254 nm nous perdons déjà 8% d'efficacité, et à 300 nm nous tombons à 15% d'efficacité de pouvoir germicide. Nous pouvons entre autres voir que les rayons du soleil n'ont donc qu'une capacité faible d'altération de l'ADN, ce qui est à l'origine du bronzage [9].

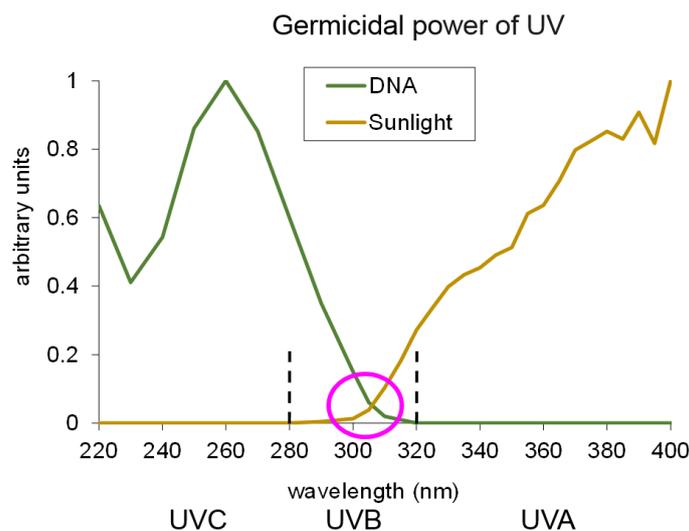


FIGURE I.4 – L'ADN, une molécule sensible aux UV[9].

Toutefois même si le traitement UV semble être une solution prometteuse, l'utilisation des lampes à mercure est limitée par :

- Leur encombrement
- La perte d'efficacité du pouvoir germicide de 8% à 254nm
- Leur rendement énergétique de 30%
- L'utilisation du mercure, qui est de plus en plus réglementée [10] [11].

C'est pourquoi aujourd'hui de nombreuses études sont faites pour réaliser des DELs émettant à 265 nm. Les DELs répondent aux inconvénients des lampes à mercure :

- Elles ne sont pas encombrantes, des dispositifs transportables peuvent être imaginés
- Il est possible de créer des DELs qui émettent exactement à 265 nm pour avoir un pouvoir germicide optimal
- Elles n'ont pas de limites intrinsèques de rendement
- Elles s'affranchissent de l'utilisation du mercure
- De plus, elles pourraient être utilisées en mode pulsé pour assurer un meilleur pouvoir germicide

Le développement de DELs UV permettrait alors de répondre aux problèmes d'accès à l'eau dans le monde entier, assurant un traitement efficace et peu cher de l'eau.

I.2 Contexte de la fabrication de DEL en nitrure de gallium

La longueur d'onde d'émission d'une DEL est définie par l'énergie de Gap (E_g) du semiconducteur utilisé. En effet comme l'illustre la figure I.5 quand un électron de la bande de conduction tombe dans la bande de valence, il va émettre un photon d'énergie proche de $E_g = h\nu$.

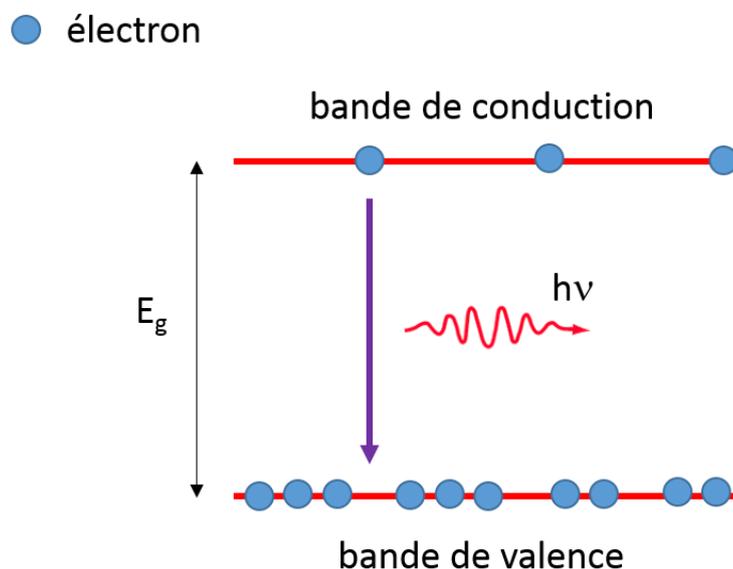


FIGURE I.5 – Principe de fonctionnement d'une DEL.

Le grand intérêt du nitrure de gallium (GaN) est qu'en ajoutant de l'indium ou de l'aluminium nous pouvons faire varier son gap d'énergie et ainsi couvrir une grande plage de longueur d'onde. Nous pouvons voir sur la figure I.6 que la plage d'énergie de gap couverte par les alliages en $Al_xIn_yGa_{1-x-y}N$ s'étend de 0.77 à 6.2 eV, ce qui correspond à une plage de longueur d'onde de 169 nm (AlN) à 1610 nm (InN)[12] [13].

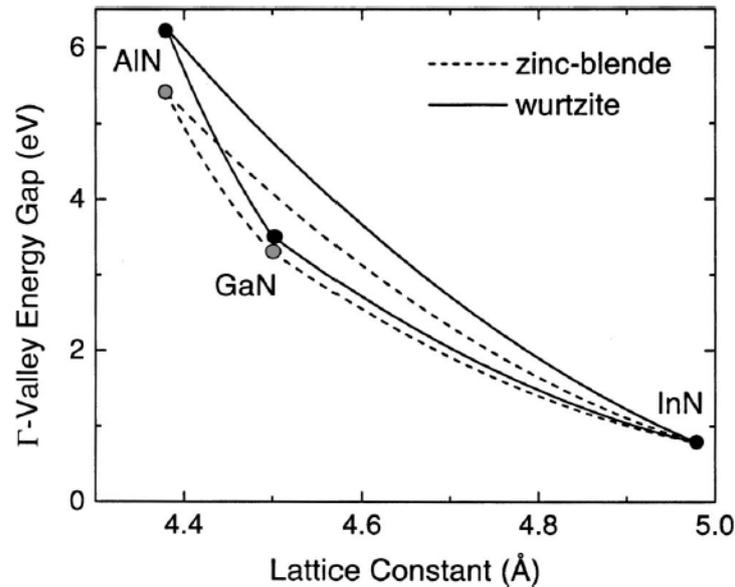


FIGURE I.6 – Énergie du gap en fonction du paramètre de maille pour les matériaux en $Al_xIn_yGa_{1-x-y}N$ [12].

Le gap d'énergie du GaN étant de 3.4 eV pour une émission à 365 nm, il est possible de rajouter de l'indium pour couvrir une partie importante du visible, ou de l'aluminium pour aller jusqu'à l'ultraviolet profond au-delà de 200 nm.

I.3 Les matériaux III-N à base de nitrure de gallium (GaN)

Le nitrure de gallium (GaN) est un matériau semi-conducteur composé de gallium, un élément de la colonne III du tableau périodique, et d'azote un élément de la colonne V. Ainsi le GaN est un matériau III-V, et plus particulièrement III-N, tout comme l'InN et l'AlN et les usuels alliages $Al_xGa_{1-x}N$ et $In_xGa_{1-x}N$.

I.3.1 Structure cristallographique

Il existe pour les matériaux III-N deux structures distinctes : une structure cubique, et une structure hexagonale, plus stable thermodynamiquement. La figure I.7 représente la structure hexagonale du GaN avec $a = 3.189\text{Å}$ et $c = 5.185\text{Å}$.

Les matériaux en $Al_xGa_{1-x}N$ et $In_xGa_{1-x}N$ sont des alliages de GaN et d'AlN ou d'InN, ainsi certains atomes de gallium dans la structure hexagonale du GaN sont remplacés par des atomes d'aluminium et d'indium.

Dans cette structure hexagonale, nous pouvons définir des plans cristallographiques :

- le plan c, plan parallèle à l'horizontale sur la figure I.7
- le plan m, perpendiculaire au plan c, parallèle aux faces cristallines
- le plan a, perpendiculaire au plan c et au plan m (ou avec un écart de 30° , cela revient au même dans une symétrie $\frac{\pi}{6}$).

La figure I.8 représente la projection des plans m et a sur le plan c

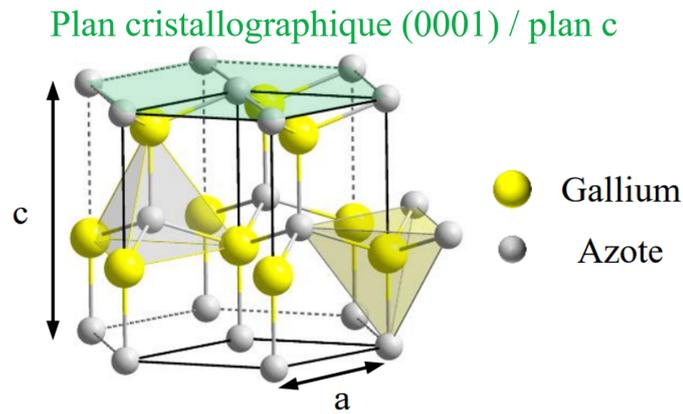


FIGURE I.7 – Structure hexagonale du GaN [14].

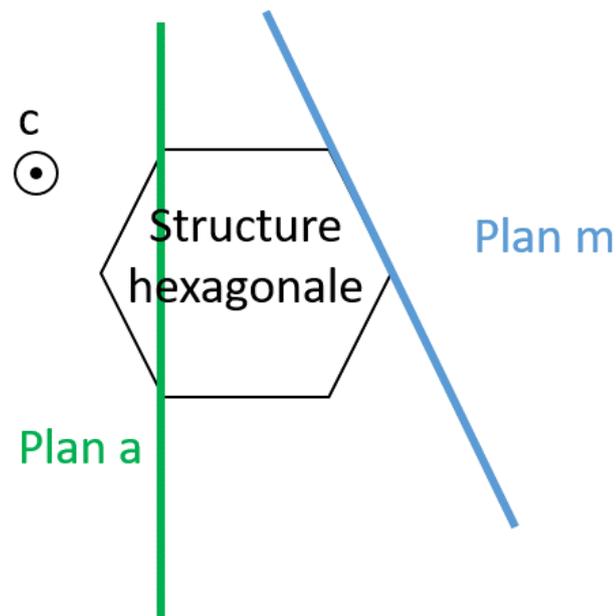


FIGURE I.8 – Représentation de la projection des plans *m* et *a* sur le plan *c*.

I.3.2 Structure de bande

La figure I.9 représente la structure de bandes du GaN de sa forme hexagonale. Le GaN a une structure de bande, dite à gap direct, cela signifie que le maximum de la bande de conduction et le minimum de la bande de valence sont situés au même endroit, ici au point Γ de la zone de Brillouin. Les structures à gap direct permettent d'avoir plus facilement des recombinaisons électrons/trous que pour des matériaux à gap indirect, ces matériaux sont donc tout indiqués pour la création de DELs. À température ambiante, la valeur du gap au point Γ est 3,4 eV.

Les structures de bandes de tout semiconducteur sont liées à leur concentration en électrons et trous libres par les équations I.1 et I.2.

$$E_C = E_F - k_B T \cdot \ln\left(\frac{n}{N_C}\right) \quad (\text{I.1})$$

$$E_V = E_F + k_B T \cdot \ln\left(\frac{p}{N_V}\right) \quad (\text{I.2})$$

avec :

— E_C et E_V respectivement les énergies en joule des bandes de conduction et de valence.

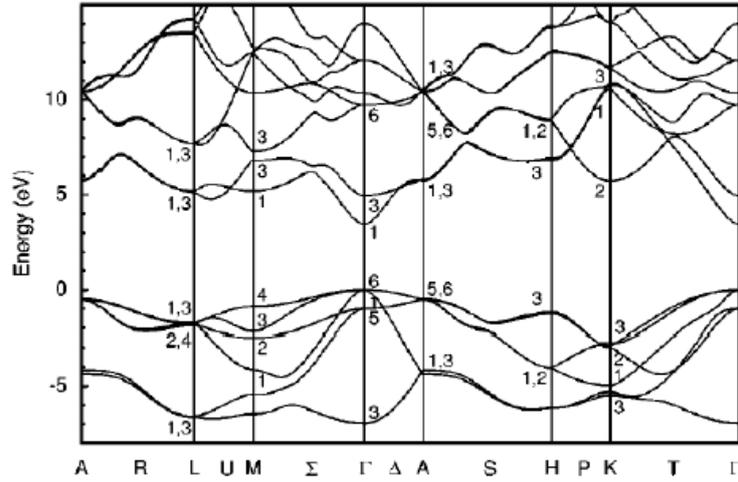


FIGURE I.9 – Structure de bande du GaN hexagonal [15]

- n et p respectivement les concentrations d'électrons et de trous en cm^{-3} .
- N_C et N_V respectivement les densités d'état dans la bande de conduction et dans la bande de valence.
- k_B la constante de Boltzmann : $k_B \simeq 1.3806 \times 10^{-23} m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
- T la température en kelvin.

Ainsi nous pouvons voir que la densité de porteur est directement liée aux bandes de valence et de conduction. Par conséquent, la densité de charge est directement liée à l'énergie de gap.

I.3.3 Porteurs de charges

Nous définissons la densité intrinsèque (n_i) pour quantifier le nombre de porteurs de charge dans un matériau :

$$n_i^2 = p * n \quad (I.3)$$

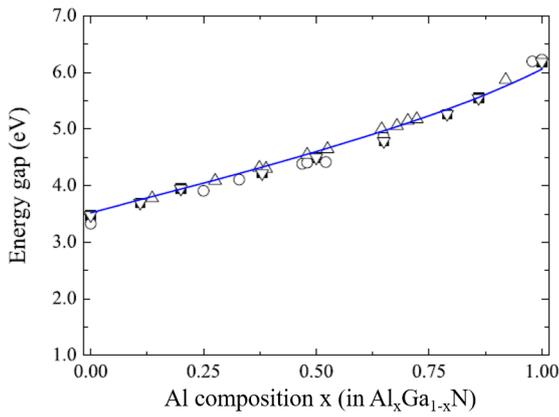
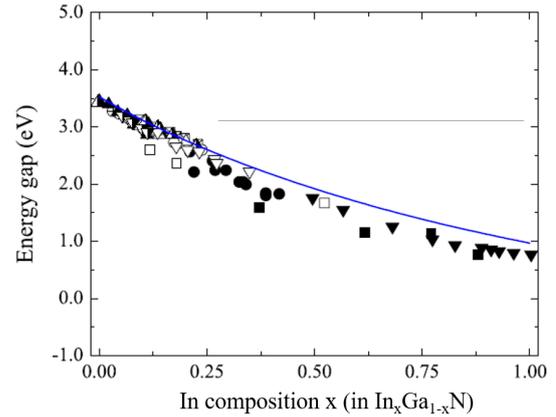
Les larges bandes interdites impliquent de très faibles densités de porteurs intrinsèques :

- $n_i = 1,9 \times 10^{-10} cm^{-3}$ pour le GaN.
- $n_i = 9,4 \times 10^{-34} cm^{-3}$ pour l'AlN.
- $n_i = 920 cm^{-3}$ pour l'InN [16].

Les concentrations intrinsèques des alliages $Al_x In_y Ga_{1-x-y} N$ se situent entre ceux de l'AlN, l'InN et le GaN. Nous pouvons déduire la concentration intrinsèque d'un matériau en fonction de son énergie de gap en combinant les équations I.1, I.2 et I.3, nous donnant ainsi l'équation I.4.

$$n_i = (N_c \cdot N_v) \cdot \frac{1}{2} \times \exp\left(\frac{-E_g}{2k_B T}\right) \quad (I.4)$$

L'article [17] référence de nombreuses valeurs, recueillies dans la bibliographie, d'énergie de gap des matériaux $Al_x Ga_{1-x} N$ et $In_x Ga_{1-x} N$ en fonction de leur concentration respective en aluminium ou indium. Les figures I.10 et I.11, issues de cet article, permettent donc à l'aide l'équation I.4 de déduire les concentrations intrinsèques des matériaux $Al_x Ga_{1-x} N$ et $In_x Ga_{1-x} N$.


 FIGURE I.10 – Énergie de gap de l' $Al_xGa_{1-x}N$ [17]

 FIGURE I.11 – Énergie de gap de l' $In_xGa_{1-x}N$ [17]

En réalité, les matériaux à base de GaN ont toujours un dopage résiduel. En effet lors de leur croissance des défauts (impuretés, lacunes) sont créés dopant le matériau en porteurs. Ainsi le GaN NID (non intentionnellement dopé) a un dopage de l'ordre de 10^{16}cm^{-3} donneurs [18].

La figure I.10 associée à l'équation I.5, liant l'énergie de gap à la longueur d'onde, permet de déterminer la concentration d'aluminium nécessaire pour émettre à 265 nm, la longueur d'onde visée pour purifier efficacement l'eau.

$$E_g = h\nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (\text{I.5})$$

avec :

- $h \simeq 6.626 \times 10^{-34} \text{J.s}$ la constante de Planck.
- $c = 3 \times 10^8 \text{m.s}^{-1}$ la célérité, la vitesse de la lumière.
- λ la longueur d'onde d'émission [m].
- E_g l'énergie de Gap [eV].

Il faut donc pour émettre à 265nm, une énergie de gap d'environ 4,69 eV. Ainsi la figure I.10 nous montre qu'il faut une composition x d'aluminium dans l' $Al_xGa_{1-x}N$ comprise entre 0.5 et 0.6.

I.3.4 Le dopage p

Dans cette partie nous allons aborder les problèmes de dopage de l' $Al_xGa_{1-x}N$. Pour doper un matériau, il y a 2 étapes nécessaires :

- Il faut incorporer des dopants dans le matériau lors de l'épitaxie.
- Il faut ensuite activer les dopants, c'est-à-dire placer ces dopants sur des sites cristallins du matériau. Cette étape est réalisée avec un recuit d'activation. En particulier, le magnésium est passivé lors de la croissance par des atomes d'hydrogène (formant des complexes MgH), le recuit casse ces complexes permettant au magnésium de s'incorporer dans la maille cristalline.

Une fois les dopants activés, tous les porteurs ne seront pas actifs. Les dopants sont caractérisés par leur énergie d'ionisation (souvent appelée énergie d'activation) qui correspond à l'énergie nécessaire à fournir à un atome dopant activé pour qu'il libère son porteur, et donc l'énergie nécessaire pour ioniser le dopant.

Pour doper positivement l' $Al_xGa_{1-x}N$, un seul dopant est aujourd'hui connu : le magnésium. Cependant, l'énergie d'ionisation de ce dopant est d'autant plus élevée que la concentration en aluminium dans l' $Al_xGa_{1-x}N$ augmente [19]. La figure I.12 donne l'énergie d'ionisation du magnésium dans l' $Al_xGa_{1-x}N$ en fonction de x, la concentration en aluminium.

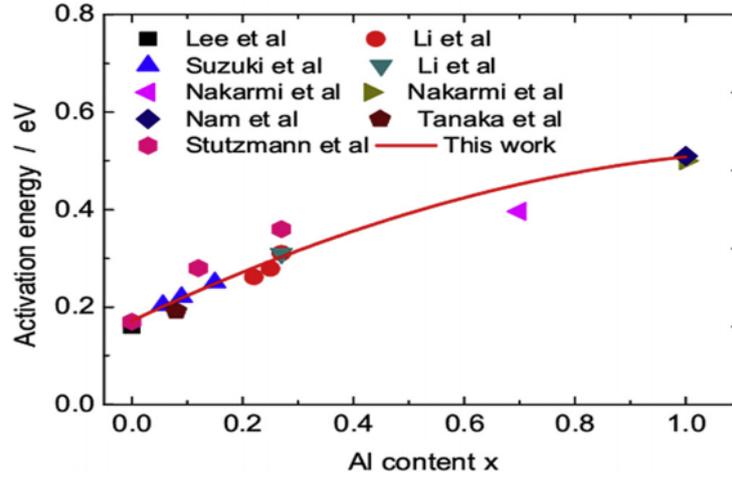


FIGURE I.12 – Énergie d'ionisation du magnésium dans l' $Al_xGa_{1-x}N$ en fonction de la concentration en aluminium [19].

Plus l'énergie d'ionisation des dopants est élevée, moins nombreux seront les dopants ionisés. La distribution de Gibbs nous donne la proportion de dopants ionisés en fonction de leur énergie d'ionisation.

$$N_A^- = \frac{N_A}{1 + g_A \cdot \exp\left(\frac{E_V + E_{ionisation} - E_F}{k_B T}\right)} \quad (I.6)$$

$$N_A^- \simeq \frac{N_A}{g_A} \cdot e^{-\frac{E_V - E_F}{k_B T}} \cdot e^{-\frac{E_{ionisation}}{k_B T}}$$

Avec :

- N_A^- le nombre d'accepteurs ionisés [cm^{-3}]
- N_A le nombre d'accepteurs activés [cm^{-3}]
- g_A le facteur de dégénérescence de la bande de valence [sans unité]
- E_V l'énergie de la bande de valence [eV]
- E_F l'énergie du niveau de Fermi [eV]
- $E_{ionisation}$ l'énergie d'ionisation des accepteurs [eV]

Si nous comparons $e^{-\frac{E_{ionisation}}{k_B T}}$, le facteur dépendant de l'énergie d'ionisation, du GaN et de l'AlN en utilisant la figure I.12, nous trouvons qu'il y aura 200000 fois moins de dopants p ionisés dans l'AlN que dans le GaN. Nous nous rendons donc compte que le dopage p va être critique pour de l' $Al_xGa_{1-x}N$ fortement concentré en aluminium.

I.3.5 Champ de polarisation

Lors de la création de DELs en matériaux III-N, des multicouches sont utilisées entre autres pour la création de multi puits quantiques. Cependant, ces structures, de multicouches d'alliages de matériaux III-N, sont soumises à de forts champs électriques internes.

I.3.5.1 Polarisation spontanée

L'une des spécificités des nitrures d'éléments III, comparés aux autres composés III-V tels que les arséniures (GaAs par exemple), est leur structure hexagonale. Dans la maille cristalline hexagonale, les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas toujours, créant ainsi un ensemble de dipôles orientés selon une même direction. Il apparaît dès lors dans le cristal une

polarisation macroscopique en l'absence de toute contrainte externe. Cet effet est bien connu dans les matériaux ferroélectriques et est appelé « polarisation spontanée ». Celle-ci (représentée par \vec{P}_{sp}) ne se manifeste pas dans le volume, mais aux interfaces du matériau avec le vide ou avec un autre composé. Elle crée une charge monopolaire à l'interface qui vaut $\vec{P}_{sp} \cdot \vec{n}$ entre le matériau et le vide, ou $[\vec{P}_{sp}(A) - \vec{P}_{sp}(B)] \cdot \vec{n}$ à l'interface entre deux matériaux A et B (\vec{n} vecteur unité normal à la surface). Dans les nitrures d'éléments III, le vecteur polarisation \vec{P}_{sp} est orienté suivant la direction [0001].

Cas particulier du GaN [20] : Dans le cas particulier du GaN, la surface inférieure de la cellule unitaire vaut : $(3.189\text{Å})^2 \sin(60^\circ) = 8.807\text{Å}^2$ (voir partie I.3.1).

Nous pouvons donc en déduire la densité de charge de la couche σ :

$$\sigma = \frac{1.6 \times 10^{-19} C}{8.8 \times 10^{-20} m^2} = 1.8 C/m^2 p \quad (I.7)$$

Si nous considérons la charge spontanée de la surface, comme 2 demi-charges : une qui s'applique au-dessus de la surface et une en dessous, nous nous retrouvons dans la configuration de la figure I.13. Nous avons alors des dipôles orientés vers le haut et vers le bas, qui vont dépendre des distances c_1 et c_2 qui séparent les différentes couches d'atomes. Ainsi si c_1 était égal à c_2 la polarisation spontanée serait nulle, dans le cas du GaN : $c_1 = 0.1256$ nm et $c_2 = 0.1338$ nm.

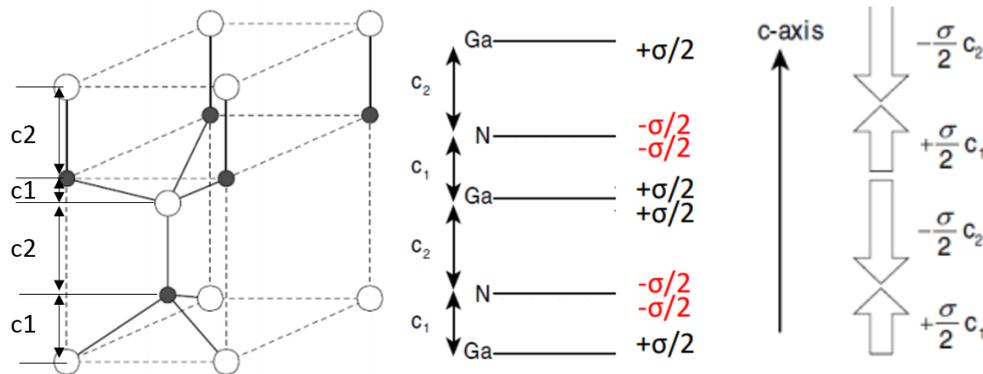


FIGURE I.13 – Origine de la polarisation spontanée dans le GaN [20]

Comme $c_1 \neq c_2$, une polarisation spontanée apparaît, elle vaut :

$$P = \frac{\sigma(c_1 - c_2)}{2(c_1 + c_2)} = -0.029 C/m^2 \quad (I.8)$$

I.3.5.2 Piézoélectricité

Une polarisation piézoélectrique orientée le long de l'axe [0001] est présente dans les semiconducteurs à structure hexagonale lorsqu'une contrainte bi-axiale dans le plan (0001) leur est appliquée. Ces contraintes ont lieu particulièrement sur les couches d'une structure multicouche, à cause des différences de paramètres de maille d'une couche à l'autre.

Pour une contrainte bi-axiale e_{xx} dans le plan (0001), le champ de polarisation piézoélectrique selon [0001] s'écrit $\vec{P}_p = 2d_{31}[c_{11} + c_{12} - 2c_{13}^2/c_{33}]e_{xx}$, où d_{31} est le coefficient piézoélectrique et les $c_{ij} = c_{11}, c_{12}, c_{13}, c_{33}$ sont les constantes élastiques du matériau.

I.3.5.3 Bilan et utilisation

Si nous comparons les différents champs de polarisation dans les structures $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ qui présentent des paramètres de maille proches, mais induisent des polarisations spontanées fortes, nous nous rendons compte que la polarisation spontanée sera dominante dans la structure.

Cette polarisation est particulièrement exploitée dans des structures HEMT (High-electron-mobility-transistor) [21] [22]. En créant des interfaces $Al_xGa_{1-x}N/GaN$, il est possible alors de courber localement les bandes d'énergie, et ainsi de créer des zones d'accumulation de porteurs. Comme représenté sur la figure I.14 il est même possible de créer un gaz de trous en dimensionnant convenablement l'épaisseur et l'alternance des couches $Al_xGa_{1-x}N/GaN$. Sur cette figure, nous voyons que sur l'interface de gauche la bande de valence traverse le niveau de Fermi créant ainsi une zone d'accumulation de trous, appelée "Two-Dimensional Hole Gas (2DHG)". Cette zone d'accumulation est appelée ainsi, car c'est une zone plane (2 dimensions) où les trous sont extrêmement confinés dans la 3^{ème} dimension. Sur l'interface droite, nous voyons que la bande de conduction traverse légèrement le niveau de Fermi pour créer une petite zone d'accumulation d'électrons.

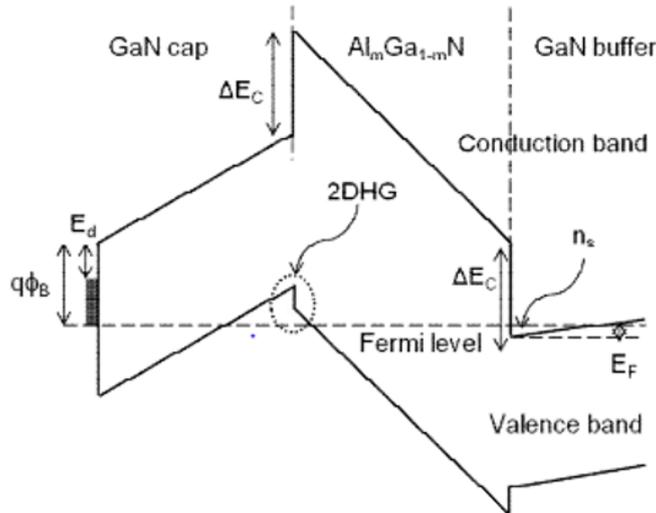


FIGURE I.14 – Diagramme de bande d'une structure $GaN/Al_mGa_{1-m}N/GaN$ [21]

La figure I.15 présente un exemple de structure HEMT utilisant un gaz 2D d'électrons (2DEG) pour contrôler le courant entre la source et le drain [23]. En jouant sur la tension de grille, il est alors possible d'altérer localement la densité du gaz bidimensionnel et ainsi le courant entre la source et la grille.

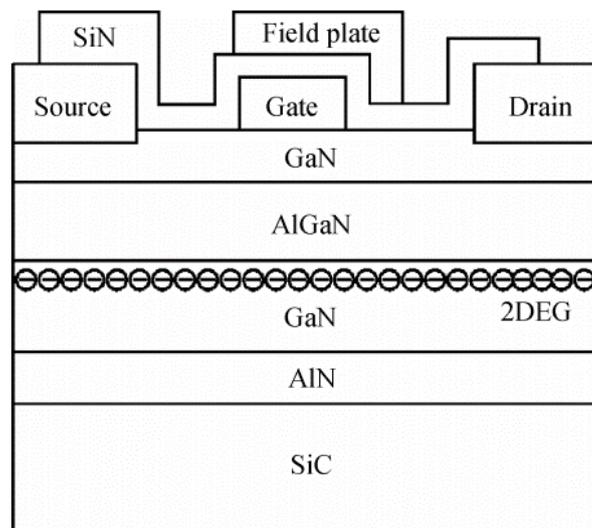


FIGURE I.15 – Exemple de structure HEMT [23]

I.3.6 Polarisation TE/TM de l'émission UV

Par définition de la polarisation Transverse Électrique (TE), le champ électrique de la lumière est orthogonal à sa direction de propagation. Pour la polarisation Transverse Magnétique (TM), le champ magnétique de la lumière est orthogonal à sa direction de la propagation. Dans des DELs en $Al_xGa_{1-x}N$ la lumière polarisée TE se propagera parallèlement à l'axe \vec{c} , et celle polarisée TM, perpendiculairement à l'axe \vec{c} [24] [25] [26].

La polarisation de la lumière émise varie en fonction des longueurs d'onde ciblées (voir figure I.16). Cet effet est dû à un réarrangement de la bande de valence à proximité du point Γ de la zone de Brillouin avec la variation de concentration d'aluminium dans l' $Al_xGa_{1-x}N$ [27]. Ainsi la polarisation de la lumière autour de 265nm sera majoritairement TM (de l'ordre de 65%, les proportions TE/TM peuvent varier d'une structure à l'autre [27][28][29]).

De par la structure hexagonale de l' $Al_xGa_{1-x}N$ l'émission TE va se propager parallèlement à l'axe \vec{c} , alors que l'émission TM va se propager perpendiculaire à cet axe. Une DEL en $Al_xGa_{1-x}N$ émettra majoritairement perpendiculairement à son axe \vec{c} , ce qui implique une extraction de lumière plus compliquée.

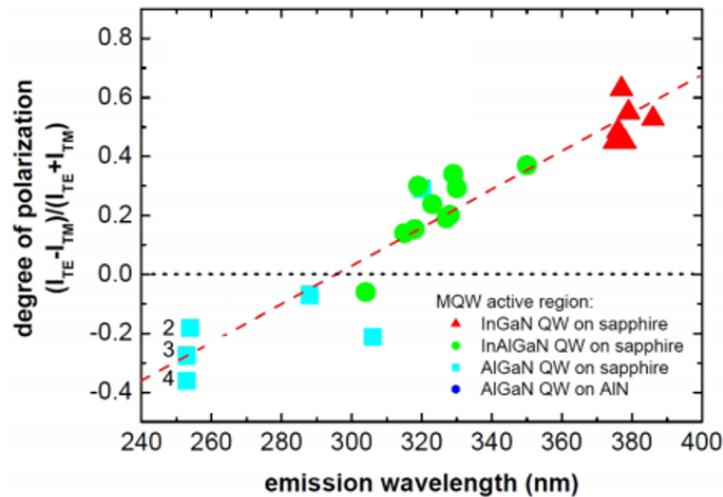


FIGURE I.16 – Mesure des polarisations TE/TM en fonction de la longueur d'onde (courbe simplifiée de [29])

I.3.7 Contact électrique sur matériau III-N

I.3.7.1 Les contacts électriques

Aujourd'hui les contacts électriques ohmiques de faible résistance sur matériaux III-N, en particulier sur $Al_xGa_{1-x}N$, sont compliqués à réaliser et sont sujet à de nombreuses recherches [18][30][31][32][33].

Un contact ohmique est un contact métal/semiconducteur dans lequel la barrière de potentiel à l'interface est nulle. Les contacts ohmiques sont caractérisés par des courbes $I(V)$ linéaires. La résistance de contact R_c est le paramètre clef caractérisant les contacts ohmiques, elle correspond à la résistance totale de la jonction métal/semiconducteur, et dépend de la surface de contact. C'est pourquoi il est plus souvent étudié la résistance spécifique de contact ρ_c qui est exprimée en $\Omega \times cm^2$ et est indépendante de la surface de contact. R_c et ρ_c sont définis de la sorte :

$$R_c = \left(\frac{dV}{dI} \right)_{V=0} \quad (I.9)$$

$$\rho_c = \left(\frac{dV}{dJ} \right)_{V=0}$$

Avec :

- I le courant traversant la jonction [A]
- J la densité de courant traversant la jonction [$A \times cm^{-2}$]
- V la tension aux bornes de la jonction [V]

Dans le cas d'un contact non parfaitement ohmique, la qualité du contact électrique dépend de la hauteur de barrière schottky de l'interface métal/semiconducteur (ϕ_B) et de la concentration de dopants du semiconducteur. L'équation I.10 donne la formule, dans le cas d'un contact sur semiconducteur p, de la barrière de potentiel à l'interface (barrière schottky).

$$q\Phi_B = E_g - (q\Phi_m - \chi_s) \quad (I.10)$$

avec :

- q la charge de l'électron : $q \simeq 1.6 \times 10^{-19}C$
- Φ_B la barrière de potentiel à l'interface métal semiconducteur [eV]
- Φ_m le travail de sortie du métal [eV]
- χ_s l'affinité électronique du semiconducteur [J]
- E_g l'énergie de gap du semiconducteur [J]

La figure I.17 présente différents métaux en fonction de leur travail de sortie, pour un contact sur n-GaN et sur p-GaN. Nous remarquons que sur n-GaN les travaux de sortie des métaux sont beaucoup plus faibles que sur p-GaN, et que donc les contacts électriques sur n-GaN sont beaucoup plus faciles.

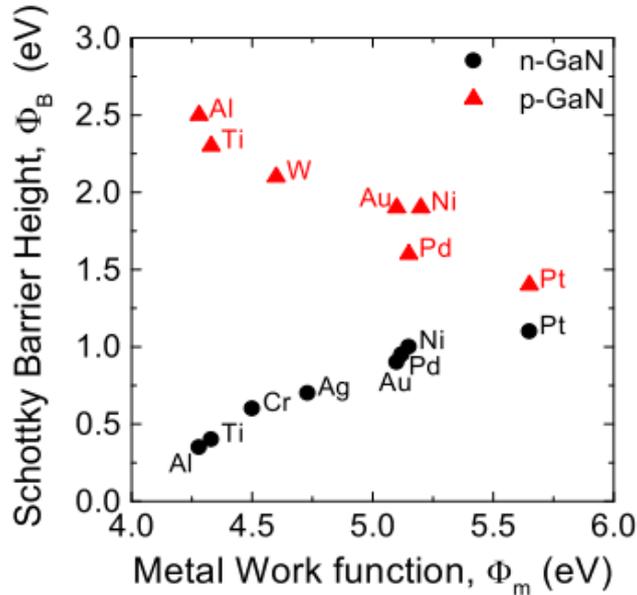


FIGURE I.17 – Barrière Schottky de différents matériaux en fonction du travail de sortie du métal pour un contact sur n-GaN ou p-GaN[31].

I.3.7.2 Les contacts électriques sur matériau III-N dopé p

Comme nous l'avons vu précédemment, les contacts électriques sur p-GaN sont très compliqués, car les barrières Schottky sont importantes (supérieures à 1 eV). Toutefois malgré cela des superpositions de métaux permettent de réaliser de bons contacts électriques, avec des résistances spécifiques de contact faibles (par exemple $8.46 \times 10^{-6} \Omega \times cm^2$ pour une superposition Ni(5nm) sur AlZnO (450 nm) sur du p-GaN). De nombreuses études de résistances de contact sont référencées dans l'article [31].

Toutefois, tous ces exemples sont réalisés sur p-GaN et non sur $p-Al_xGa_{1-x}N$ qui lui présente :

- un gap plus important et ainsi une barrière Schottky plus importante.
- une énergie d'ionisation plus importante, et donc moins de trous libres.

Aujourd'hui, la plupart des DELs-UV émettant dans l'ultraviolet utilisent une couche de p-GaN en surface pour optimiser la qualité du contact électrique. Cependant, cette couche de p-GaN superficielle a un gap d'énergie plus faible qu'une couche d' $Al_xGa_{1-x}N$, et va donc absorber les rayonnements ultraviolets émis par la DEL. Cette couche limite donc fortement l'efficacité d'extraction de la lumière.

I.3.7.3 Jonction à effet tunnel

Une jonction à effet tunnel (dite "jonction tunnel") est un contact électrique qui utilise une suite de couches de matériaux de différentes natures pour courber suffisamment les bandes de valence et de conduction et permettre aux électrons de la bande de valence d'un matériau A de passer dans la bande de conduction d'un matériau B, libérant ainsi un trou dans le matériau A. La figure I.18 présente un exemple de matériau à jonction tunnel. Ici, la jonction tunnel est réalisée avec 4nm d' $In_xGa_{1-x}N$ (matériau A) et 5 nm d' $Al_xGa_{1-x}N$ (matériau B) avec un gradient de concentration d'aluminium. Cet empilement va créer naturellement une courbure des bandes d'énergie, comme nous pouvons le voir sur la figure I.18.b. Ainsi, au niveau de la jonction tunnel (l'interface $In_xGa_{1-x}N/Al_xGa_{1-x}N$) les bandes de valence et de conduction sont extrêmement proches, et un électron de la bande de valence peut alors passer par effet tunnel dans la bande de conduction créant ainsi un trou dans la bande de valence.

L'intérêt d'une jonction tunnel est que le contact électrique côté p peut se faire sur un matériau n (comme le présente l'exemple sur la figure I.18.a), pourra donc être ohmique.

Cependant, malgré de nombreuses recherches, les jonctions tunnel sur matériaux III-N ne sont pour l'instant que peu maîtrisées, mais sont très prometteuses pour l'avenir [34] [35] [36] [37] [38].

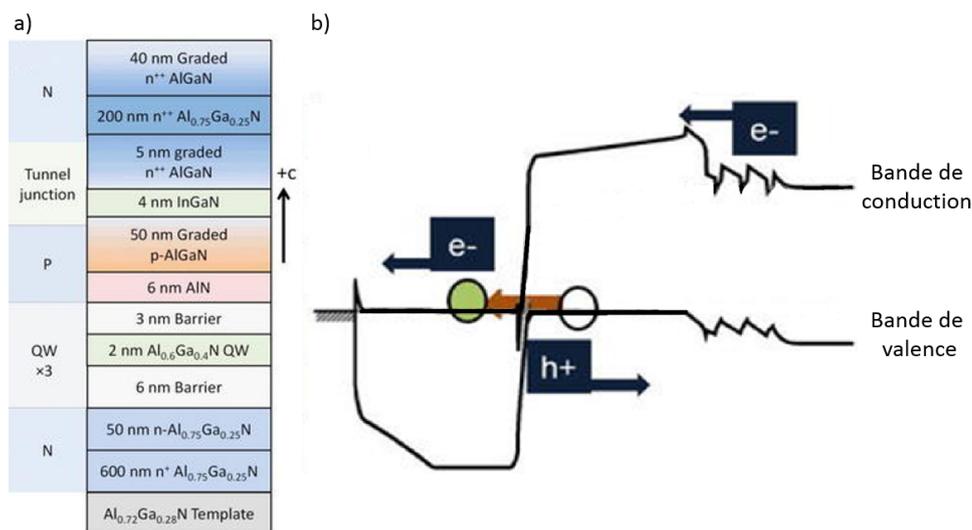


FIGURE I.18 – Exemple de jonction tunnel [37].

I.4 Les pertes électriques

I.4.1 Les recombinaisons Shockley Read Hall (SRH)

Tout semiconducteur possède des défauts créant des niveaux d'énergie intermédiaires entre la bande de valence et celle de conduction. Ces défauts vont permettre à des électrons et des trous de se recombiner plus facilement. Mais comme le représente la figure I.19, les photons ainsi créés auront des énergies $h\nu$ plus petites que E_g et seront donc non désirés.

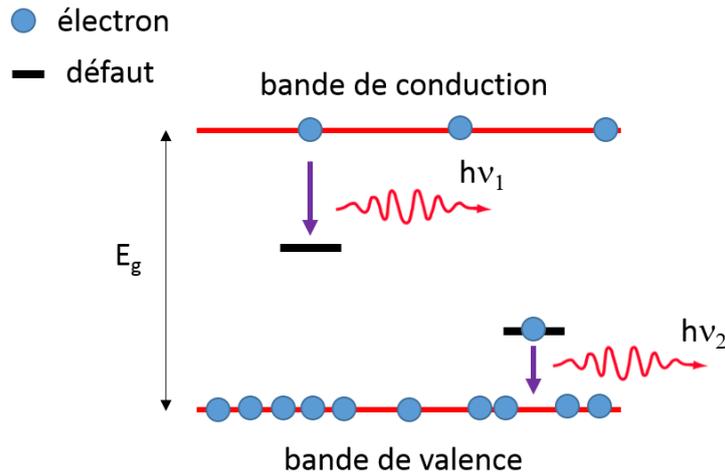


FIGURE I.19 – Représentation d'une recombinaison SRH.

Plus le matériau est endommagé, plus le nombre de défauts dans le matériau est élevé, plus important sera le nombre de recombinaisons SRH. Par exemple, un matériau peut être endommagé suite à une croissance délicate, à cause de gravures ioniques ou des contraintes mécaniques [39][40][41].

I.4.2 Les recombinaisons Auger

Lors d'une recombinaison électron-trou, l'énergie libérée par cette recombinaison peut être transmise à un électron de la bande de conduction (cas A sur la figure I.20) qui va monter à un niveau d'énergie plus élevé, elle peut aussi être transmise à un trou de la bande de valence (cas B sur la figure I.20, qui va descendre à un niveau d'énergie plus bas (en réalité, c'est aussi un électron qui monte en énergie)). Cette énergie va être finalement transmise au réseau cristallin par le biais de multiples collisions [42] [43]. Il n'y a alors aucune recombinaison radiative, et donc aucun photon. Nous voulons éviter au maximum les recombinaisons Auger.

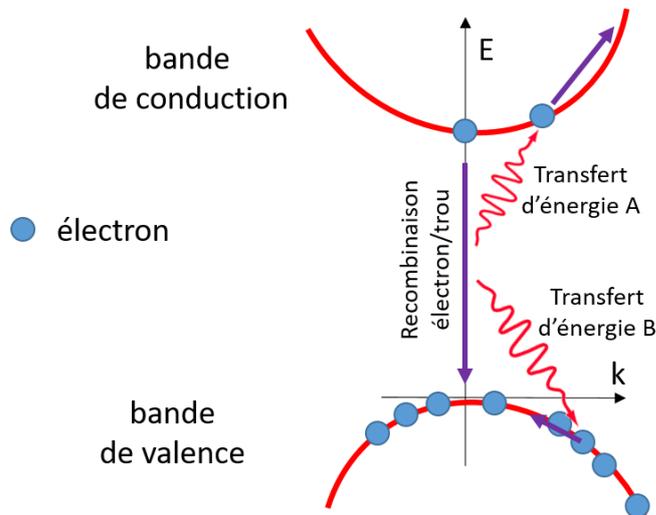


FIGURE I.20 – Schéma explicatif des recombinaisons Auger.

Comme les recombinaisons Auger nécessitent une troisième particule (l'électron qui va recevoir l'énergie), ce phénomène n'arrive que lorsqu'il y a un fort courant. Malgré des controverses dans la littérature, [44] ce phénomène semble responsable du droop des DELs [45][46] [47]. Le droop est le nom donné au phénomène de chute de rendement des DELs à fort courant qui est illustré sur la figure I.21.

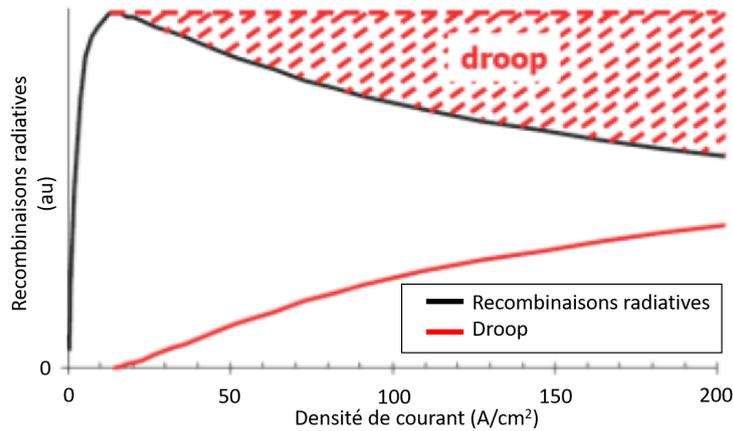


FIGURE I.21 – Représentation du droop sur une courbe classique de EQE en fonction de la densité de courant [48].

I.5 Les DELs en $Al_xGa_{1-x}N$

I.5.1 La structure de la DEL

I.5.1.1 Les puits quantiques

Une DEL est une jonction entre un semiconducteur dopé p, et un semiconducteur dopé n. La structure de bande d'énergie d'une jonction p/n non alimentée est représentée sur la figure I.22. En alimentant la jonction, et en augmentant la tension de l'anode, les bandes de conduction et de valence de la couche dopée n vont monter jusqu'à atteindre l'énergie de celle du côté p. Les charges pourront alors se déplacer et se recombineront dans la zone active pour créer des photons.

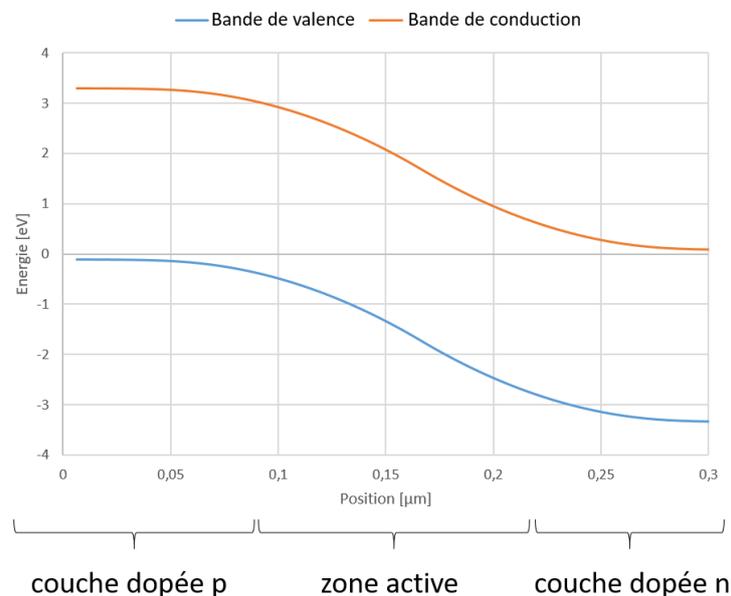


FIGURE I.22 – Diagramme de bande d'une jonction pn classique avec $V_{anode} = V_{cathode} = 0V$.

Les DELs de matériaux III-N sont composées de puits quantiques dans la zone active qui ont pour mission de localiser les charges pour faciliter les recombinaisons électrons-trous. La figure I.23 illustre les diagrammes de bandes de puits quantique d'une DEL.

Dans un puits quantique, l'énergie de gap est plus faible que dans le reste de la structure :

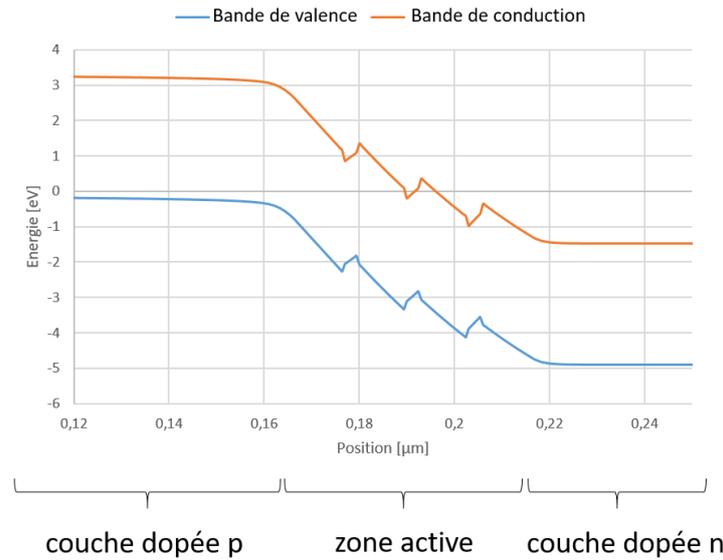


FIGURE I.23 – Diagramme de bande d’une structure DEL avec puits quantiques avec $V_{anode} = V_{cathode} = 0 V$.

$$E_g(\text{puits}) < E_g(\text{couche p ou n}) \quad (\text{I.11})$$

Ceci porte 2 intérêts :

- faciliter la localisation des charges dans les puits quantiques qui préfèrent être au minimum d’énergie.
- éviter que les photons émis dans les puits quantiques soient absorbés par les couches p ou n.

I.5.1.2 Electron Blocking Layer (EBL) & Hole Blocking Layer (HBL)

Les puits quantiques permettent de localiser les charges pour faciliter les recombinaisons, cependant la présence des puits quantiques dont l’énergie de gap est plus faible que dans les couches p ou n, implique que toutes les recombinaisons en dehors des puits quantiques n’auront pas l’énergie $E_g(\text{puits})$ désirée et donc pas la longueur d’onde désirée. Nous essayons donc d’éviter la création de tels photons. Les électrons ayant une très forte mobilité pourraient traverser les 3 puits quantiques, et se recombiner dans la zone dopée p. Pour éviter ce phénomène nous plaçons un Electron Blocking Layer (EBL) entre les puits quantiques et la couche dopée p.

Un EBL est habituellement une zone avec une énergie de gap plus importante, qui a le rôle d’une forte barrière pour les électrons. La figure I.24 est un diagramme d’énergie d’une structure DEL comportant un EBL et 3 puits quantiques, pour bien comprendre le rôle de l’EBL le diagramme de bande a été dessiné dans des conditions de tension proche de la tension de bandes plates, tel que les bandes d’énergie de la zone p et n soient alignées (à la même énergie).

Les électrons venant de la couche dopée n, s’ils traversent tous les puits quantiques, se retrouvent face à une barrière d’énergie, l’EBL, qui les bloque et les condense dans les puits quantiques. Cependant comme nous pouvons le voir sur la figure I.24, l’EBL va aussi bloquer l’accès des trous aux puits quantiques même si c’est dans une moindre mesure [49]. C’est pourquoi l’utilisation de l’EBL est remise parfois en cause dans la littérature et que des alternatives sont proposées.

Pour éviter de bloquer les trous, une solution serait de doper fortement l’EBL en trous. En effet comme le présente les équations I.1 et I.2, plus la concentration en trous est importante dans l’EBL, plus l’énergie de la bande de valence de l’EBL est élevée, soit plus la barrière d’énergie pour les trous est faible. Cependant les matériaux III-N sont très difficiles à doper, en particulier quand ils ont de grands gaps.

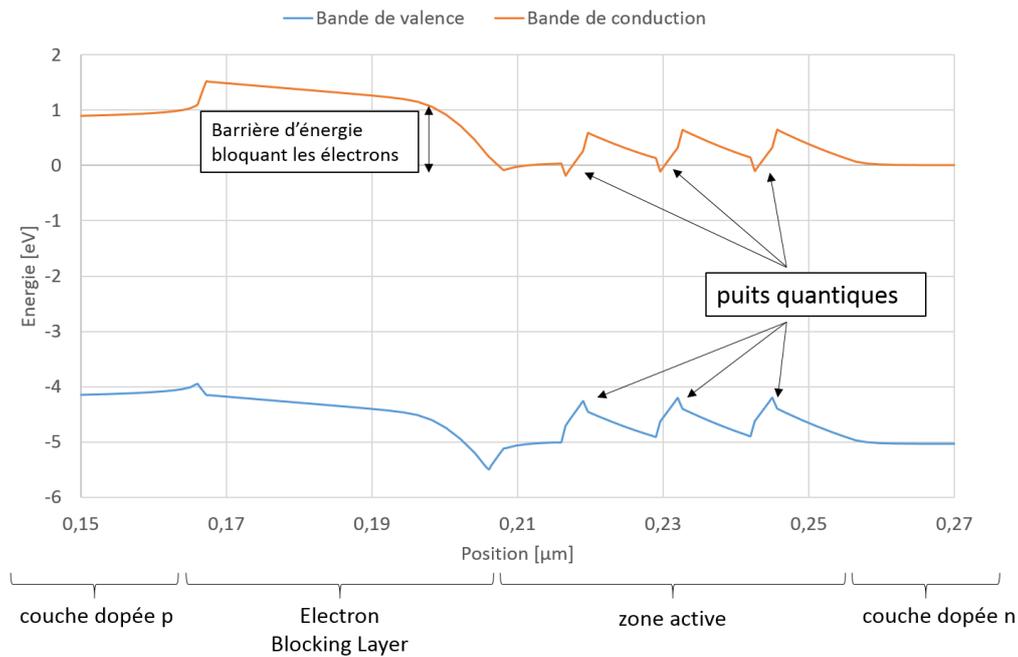


FIGURE I.24 – Diagramme de bande d'une DEL en fonctionnement avec 3 puits quantiques et un EBL.

Le super-réseau L'utilisation d'un EBL est essentielle pour confiner les électrons dans la zone active. Cependant, l' $Al_xGa_{1-x}N$ dopé p avec une forte concentration d'aluminium souffre généralement d'une faible concentration en trous (à cause de l'énergie d'activation de ceux-ci). Pour contourner ce problème une approche prometteuse est de créer un super-réseau d' $Al_{x1}Ga_{1-x1}N/Al_{x2}Ga_{1-x2}N$ (avec $x1 > x2$) dopé p présenté sur la figure I.25 [50] [51]. Cette structure périodique exploite le champ de polarisation des alliages de matériaux III-N pour améliorer l'activation des trous et ainsi la concentration de porteurs p libres dans l'EBL [52]. Ainsi dopé, l'EBL va voir sa barrière d'énergie redressée pour ne bloquer plus que les électrons.

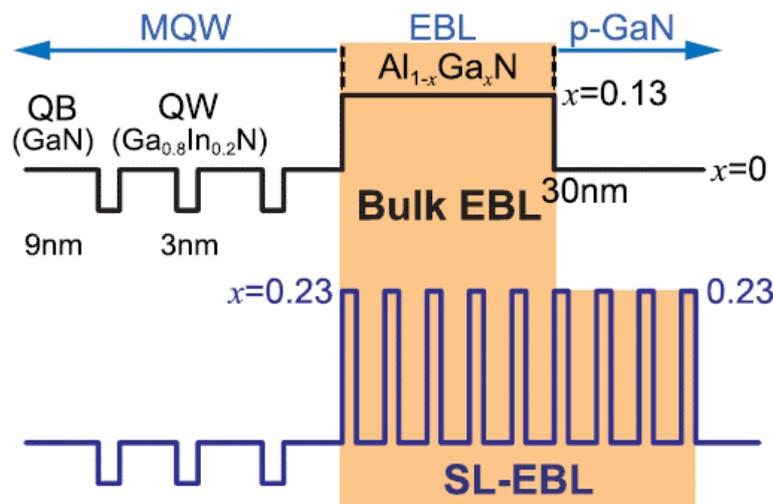


FIGURE I.25 – Diagramme de bandes d'une structure classique comparée à une structure utilisant un EBL avec un super-réseau [51].

L'EBL en hBN Aujourd'hui, les EBL créés pour des DELs en $Al_xGa_{1-x}N$ sont habituellement plus fortement concentrés en aluminium. Cependant comme vu précédemment, de tels EBL vont aussi constituer des barrières pour les trous. Des recherches ont été faites pour trouver une alternative, certaines publications soulignent l'intérêt de l'utilisation du bore, en remplaçant la couche p et l'EBL par une couche de p-hBN (nitride de bore sous sa forme hexagonale)[53], présenté sur la figure I.26.

La figure I.27 représente le diagramme de bande de 2 structures : une classique avec une couche p-GaN et un EBL (figure I.26.a), et une autre qui utilise le p-hBN (figure I.26.b). Intrinsèquement, le BN a un offset de bande avec l' $Al_xGa_{1-x}N$ principalement dans la bande de conduction. Ainsi nous obtenons une bande de valence plate, alors que la bande de conduction, qui subit cet offset, présente une marche à l'intersection p-hBN/zone active. Cette marche va alors servir naturellement d'EBL sans bloquer les trous. Cette solution très prometteuse n'en est aujourd'hui qu'au début de son étude.

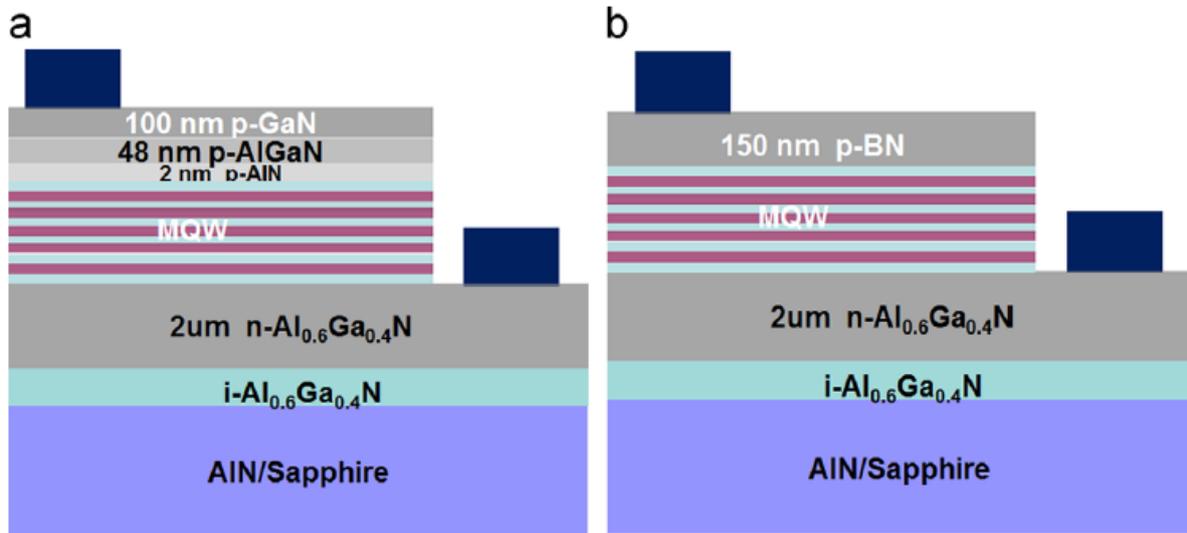


FIGURE I.26 – Présentation des 2 structures : (a) structure classique, (b) structure utilisant du bore.

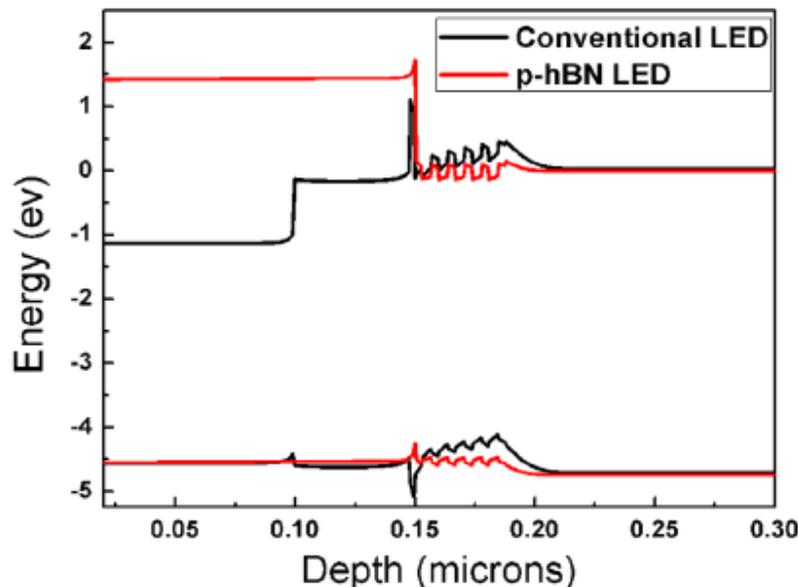


FIGURE I.27 – Comparaison entre un EBL en hBN et un EBL Classique [53].

Structures d'EBL Dans le but d'améliorer les EBL, différentes structures ont été testées dans la littérature, en particulier 3 structures [54] [55] :

- une couche d' $Al_xGa_{1-x}N$ plus concentrée en aluminium et donc d'énergie de gap plus importante que dans le reste de la structure, représentée sur la figure I.28.a.
- une couche d' $Al_xGa_{1-x}N$ plus concentrée en aluminium, mais avec un gradient de concentration, représenté sur la figure I.28.b.

- Des multi-barrières avec un gradient de concentration d'aluminium, représenté sur la figure I.28.c, cet EBL est un super-réseau (exploitant ainsi les propriétés vues dans la partie I.5.1.2) associé aux propriétés de la structure d' $Al_xGa_{1-x}N$ avec un gradient d'aluminium.

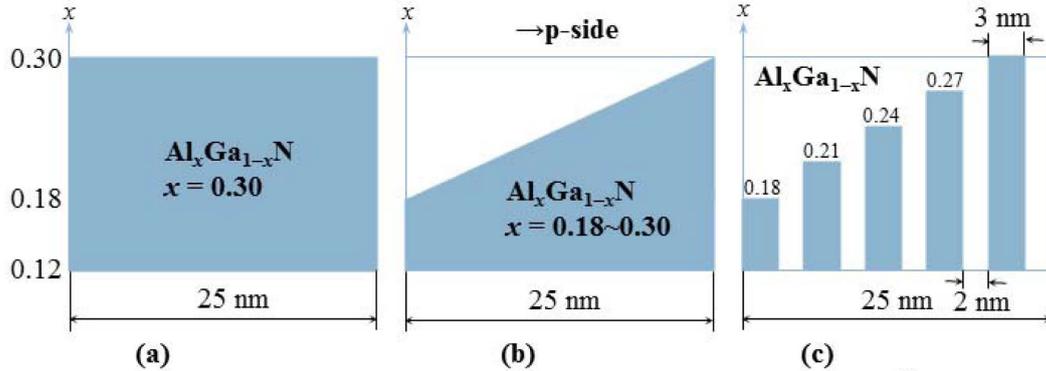


FIGURE I.28 – Présentation de 3 structures différentes d'EBL : (a) une couche constante, (b) une couche avec gradient de concentration d'aluminium (c) des multibarrières avec gradient de concentration [54].

L'analyse théorique peut alors déduire des concentrations en aluminium les énergies de gap de la structure et ainsi les diagrammes de bandes associés. Les diagrammes de bandes des structures avec EBL sont représentés sur la figure I.29.

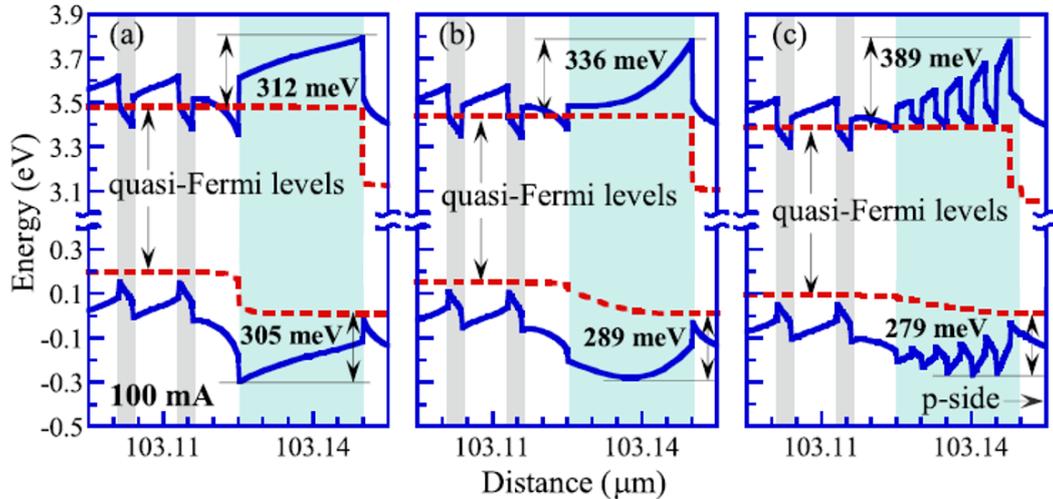


FIGURE I.29 – Diagramme de bande des 3 structures d'EBL : (a) une couche constante, (b) une couche avec gradient de concentration d'aluminium (c) des multibarrières avec gradient de concentration [54].

La figure I.29 montre que :

$$\begin{aligned} EBL_{h^+}(a) &> EBL_{h^+}(b) > EBL_{h^+}(c) \\ EBL_{e^-}(a) &< EBL_{e^-}(b) < EBL_{e^-}(c) \end{aligned} \quad (I.12)$$

Avec $EBL_{h^+}(x)$ et $EBL_{e^-}(x)$ respectivement les barrières d'énergie pour les trous et les électrons de la structure x . Comme le rôle d'un EBL est de laisser passer les trous dans la zone active tout en empêchant les électrons d'en sortir, la structure (c) semble être la meilleure, alors la traditionnelle structure (a) est la moins performante.

Cette étude se termine en calculant les puissances de sorties et les I(V) des DELs comportant ces différentes structures (figure I.30.a). Malgré des I(V) similaires, la structure (c) a un meilleur rendement que la structure (b) alors que la structure (a) possède le plus faible rendement d'entre

tous. La figure I.30.b montre la densité de courant d'électrons derrière l'EBL dans la couche p. La présence de densité de courant d'électrons derrière l'EBL est représentative des courants de fuites à travers l'EBL. Cette fuite d'électrons à travers l'EBL semble être la principale cause de la variation de rendement entre les 3 structures.

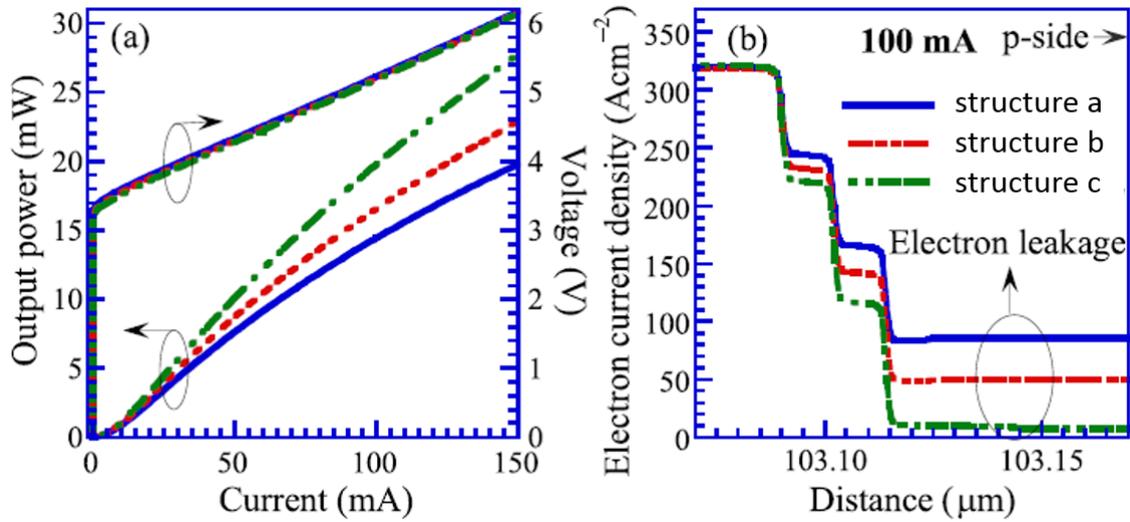


FIGURE I.30 – Résultats des 3 structures de DEL avec différents EBL : (a) sur la puissance de sortie, (b) les courants de fuites d'électron dans la couche p [54].

Ainsi l'étude montre qu'une structure en multi-barrières avec un gradient de concentration d'aluminium serait la plus efficace.

Les HBL Le HBL est le pendant du EBL, mais pour les trous. Il est bien moins utilisé, car les trous étant moins mobiles, ils ont beaucoup moins besoin d'être confinés dans la zone active. C'est pourquoi la plupart des structures n'utilisent pas d'HBL. Cependant, l'étude précédente sur les EBL a aussi été faite sur les HBL avec, de nouveau, 3 structures d'HBL. La figure I.31 nous la présente avec les 3 mêmes types de structures qu'avec les EBLs :

- une couche d' $Al_xGa_{1-x}N$ plus concentrée en aluminium et donc d'énergie de gap plus importante que dans le reste de la structure, représentée sur la figure I.31.c.
- une couche d' $Al_xGa_{1-x}N$ plus concentrée en aluminium, mais avec un gradient de concentration, représenté sur la figure I.31.a.
- des multi-barrières avec un gradient de concentration d'aluminium, représenté sur la figure I.31.b.

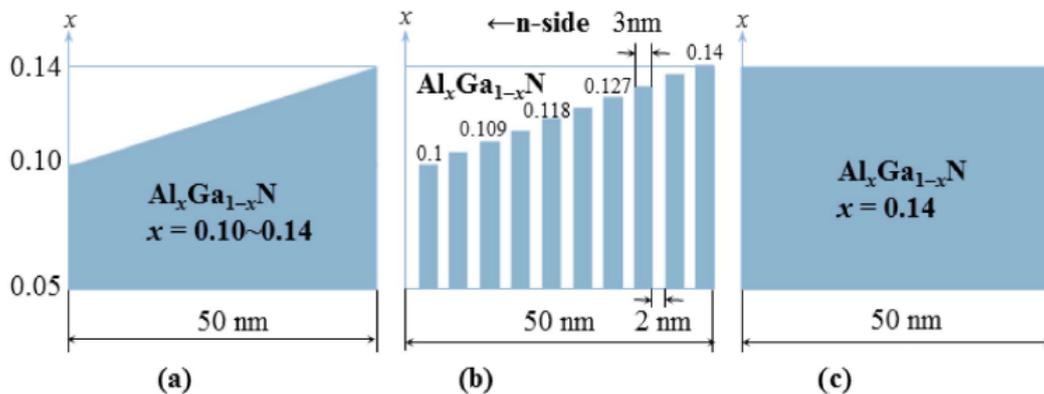


FIGURE I.31 – Présentation de 3 structures d'HBL : (a) une couche avec gradient de concentration d'aluminium, (b) des multibarrières avec gradient de concentration, (c) une couche constante [54].

Les structures HBL présentées ont été simulées donnant les diagrammes de bandes représentés sur la figure I.32. Au contraire des EBLs, ici ce sera la structure la plus simple (structure c) qui présentera la plus grande barrière d'énergie .

$$HBL_{h^+}(c) > HBL_{h^+}(a) > HBL_{h^+}(b) \quad (I.13)$$

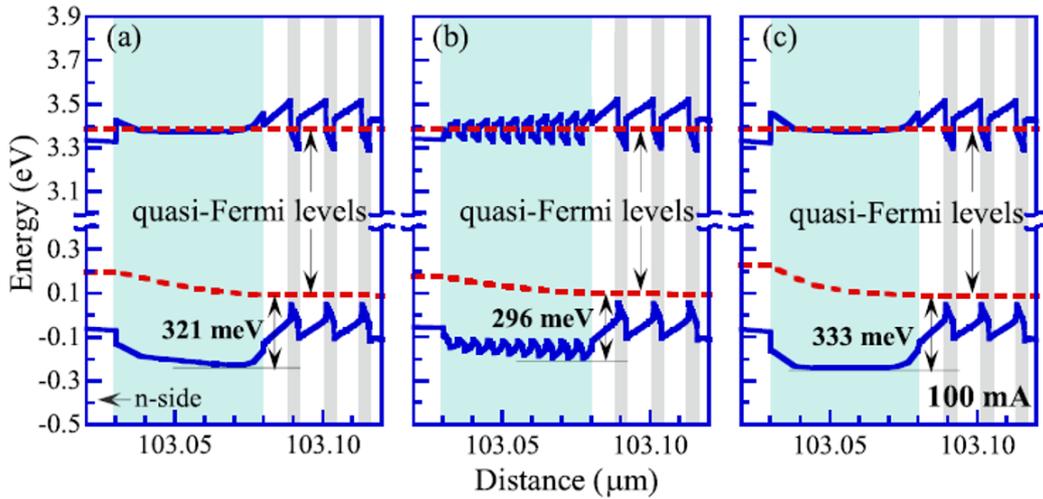


FIGURE I.32 – Diagrammes de bandes simulés des structures HBL présentées : (a) une couche avec gradient de concentration d'aluminium, (b) des multibarrières avec gradient de concentration, (c) une couche constante [54] .

Nous pouvons alors regarder les courbes d'I(V), de puissance lumineuse et les densités de courant de trous associées sur la figure I.33. L'utilisation de l'HBL n'étant pas fréquente, l'étude comporte aussi une étude de la DEL sans HBL. Encore une fois, les 3 structures présentent des I(V) identiques, cependant des puissances de sorties différentes. La structure (c) semble être la meilleure, suivie de la (a) puis de la (b). La structure sans HBL étant la moins efficace. Encore une fois, cette variation de rendement semble due à des courants de fuites, ici de trous à travers l'HBL (voir figure I.33.b).

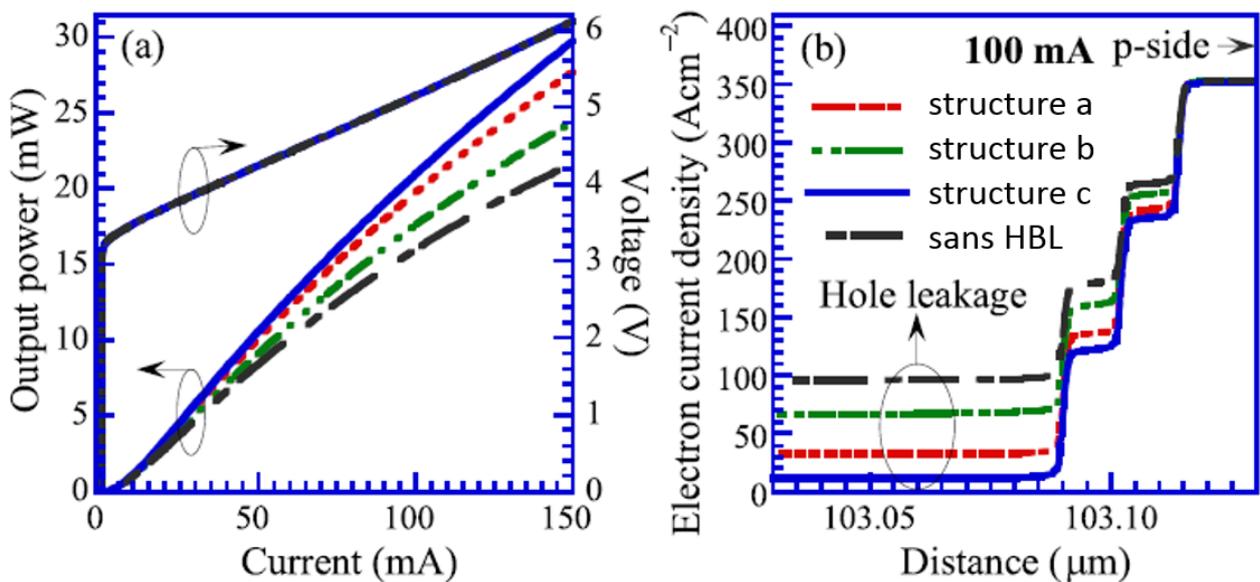


FIGURE I.33 – Résultats des 3 structures de DEL avec différents HBL : (a) sur la puissance de sortie, (b) les courants de fuites d'électron dans la couche p [54].

I.5.1.3 Patterned Sapphire Substrate (PSS)

Aujourd'hui pour les DELs en $Al_xGa_{1-x}N$, un substrat dit Patterned Sapphire Substrate (PSS) est couramment utilisé. C'est un substrat microstructuré qui permet de réduire la densité de dislocations dans le GaN/ $Al_xGa_{1-x}N$ et d'améliorer l'extraction de la lumière. [56] [57] [58] [59] [60][61].

La figure I.34 montre une image faite avec un Microscope Electronique à Balayage (MEB), dite image MEB, d'un substrat PSS.

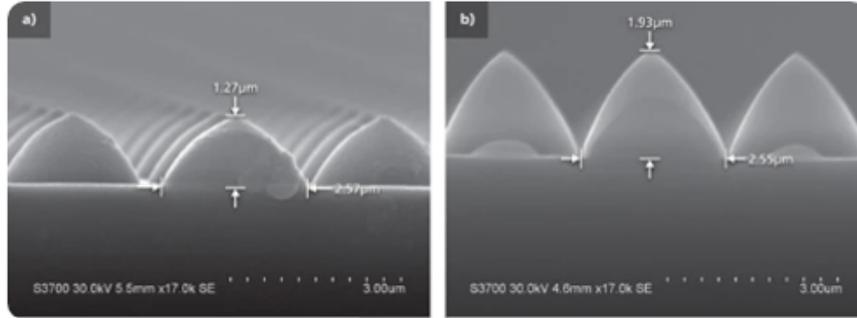


FIGURE I.34 – Image MEB d'un substrat PSS : (a) avec des pyramides de $1,27 \mu\text{m}$ de hauteur, (b) avec des pyramides de $1,93 \mu\text{m}$ de hauteur [61].

Les rayons réfléchis sur la surface structurée sont majoritairement renvoyés proches de la perpendiculaire aux surfaces et donc plus facilement extraits. La figure I.35 montre ce principe d'extraction.

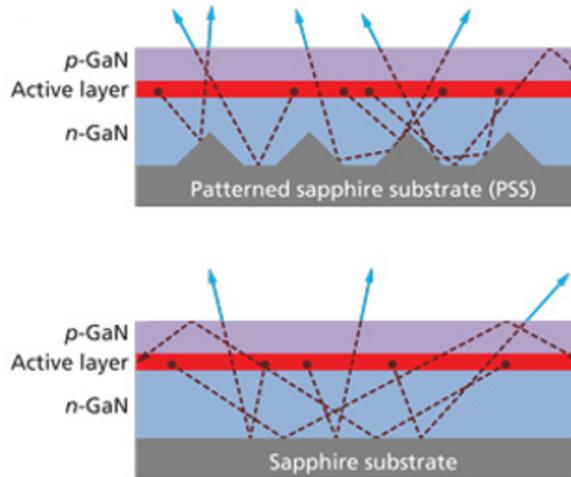


FIGURE I.35 – Schéma expliquant l'optimisation de l'extraction de la lumière avec un substrat PSS.[61]

I.5.1.4 La structure DEL-UV standard

Nous faisons ici un bilan d'une structure simple et standard utilisée pour émettre à 265 nm [62][63] [64] [65].

Une DEL standard est constituée de :

- un semiconducteur p et n.
- 3 à 5 puits quantiques.
- un EBL, soit d'une monocouche pour les plus simples comme vu en figure I.28.a, soit en super-réseau (figure I.28.c)
- rarement un HBL.

Nous pouvons donc représenter l'empilement UV standard sur la figure I.36.

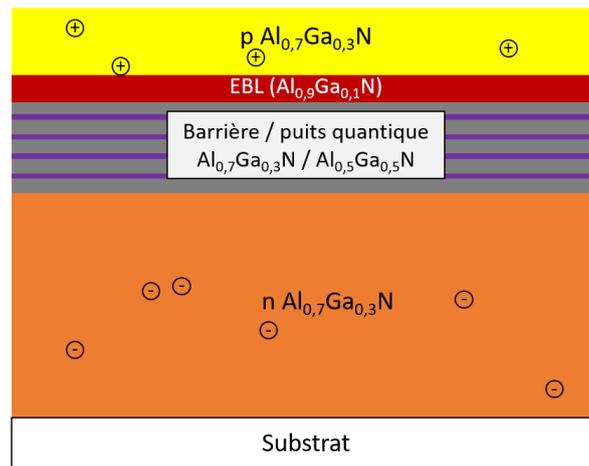


FIGURE I.36 – Empilement de couches typiques pour réaliser une DEL-UV.

Dans ce manuscrit de thèse, nous n'allons pas nous intéresser aux techniques de croissance d'empilement, mais uniquement aux étapes technologiques permettant de structurer la DEL avec un empilement donné. Nous allons donc par exemple nous intéresser à comment passer d'un empilement UV-standard figure I.36 à une DEL-UV standard figure I.37. Ce travail sera réalisé en partie I.5.3.

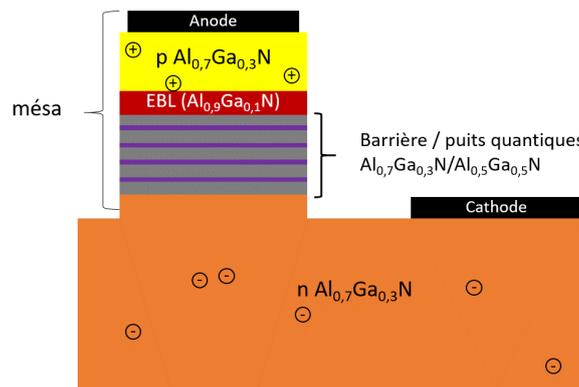


FIGURE I.37 – Représentation d'une structure standard de DEL UV que nous pouvons trouver dans la littérature.

Nous définissons sur la figure I.37 le terme méso. Elle représente la partie non gravée de la DEL. Nous utilisons régulièrement des mésas, car :

- en gravant jusqu'à l' $Al_xGa_{1-x}N$ dopé n, nous pouvons déposer facilement un métal cathode sur le semiconducteur n.
- la lumière peut alors être extraite latéralement des puits quantiques.

I.5.2 Procédés technologiques

Avant de présenter les étapes permettant de réaliser une DEL-UV, nous allons tout d'abord étudier les différents procédés technologiques utilisés au cours de cette thèse :

Nous allons donc voir :

- des procédés de dépôt, qui permettent de déposer des métaux pour les contacts anode/cathode, ou des isolants comme du SiO_2 ou de l' Al_2O_3 .
- le processus de photolithographie, permettant de définir les zones sur lesquelles nous voulons travailler à chaque étape.
- des procédés de gravure, permettant entre autres de définir la taille de la méso.

I.5.2.1 Dépôts

Commençons donc par étudier les différents dépôts que ce soit d'isolant ou de métal.

PECVD : Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma ou PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) est un procédé de dépôt de couches minces sur un substrat, faisant partie des Chemical Vapor Deposition (CVD) : le substrat est exposé à un ou des gaz réagissant ou se déposant à la surface pour générer le dépôt désiré.

Dans un procédé PECVD, le dépôt est réalisé dans une chambre à basse pression (environ 1 mbar) grâce à l'introduction de gaz réactifs entre 2 électrodes. Celles-ci excitent le gaz pour créer un plasma qui permet d'induire une réaction chimique à température réduite. Le produit de cette réaction se dépose sur le substrat qui est posé sur une électrode. Ce dernier est ainsi chauffé entre 250 et 350 degrés, cette faible température permet une grande souplesse technologique, car de plus fortes températures, pourraient être endommageantes pour les matériaux élaborés précédemment.

Avec la PECVD, nous pouvons alors typiquement déposer du nitrure de silicium (Si_3N_4), ou dioxyde de silicium (SiO_2). Dans ces cas, nous associons du silane (SiH_4) avec :

- une source d'oxygène pour faire du dioxyde de silicium, en l'occurrence du protoxyde d'azote (N_2O).
- une source d'azote pour le nitrure de silicium, de l'ammoniac (NH_3).

ALD : L'Atomic Layer Deposition (ALD) est un procédé de dépôt de couche mince atomique faisant partie des CVD. Le principe consiste en la répétition de 2 étapes :

- **le pulse** : la surface est soumise à un flux d'espèces réactives appelées précurseurs, dans le but de générer une seule monocouche chimisorbée. Cette étape s'arrête quand la surface est entièrement recouverte, nous parlons de surface saturée (du triméthylaluminium ($Al_2(CH_3)_6$) et de l'ozone (O_3) dans le cas d'un dépôt d' Al_2O_3).
- **La purge** : une fois la surface recouverte, les molécules gazeuses réactives au-dessus de la surface doivent être retirées ainsi que tous leurs éventuels sous-produits. Pour retirer les molécules gazeuses, une pompe à vide est utilisée éventuellement associée à un gaz inerte.

Une fois les deux étapes réalisées, il faut utiliser un nouveau précurseur réagissant avec le premier et recommencer. La figure I.38 schématise le principe : un précurseur A réagissant avec la surface est déposé, l'enceinte est purgée, puis un précurseur B réagissant avec le précurseur A est déposé, l'enceinte est purgée et il faut recommencer.

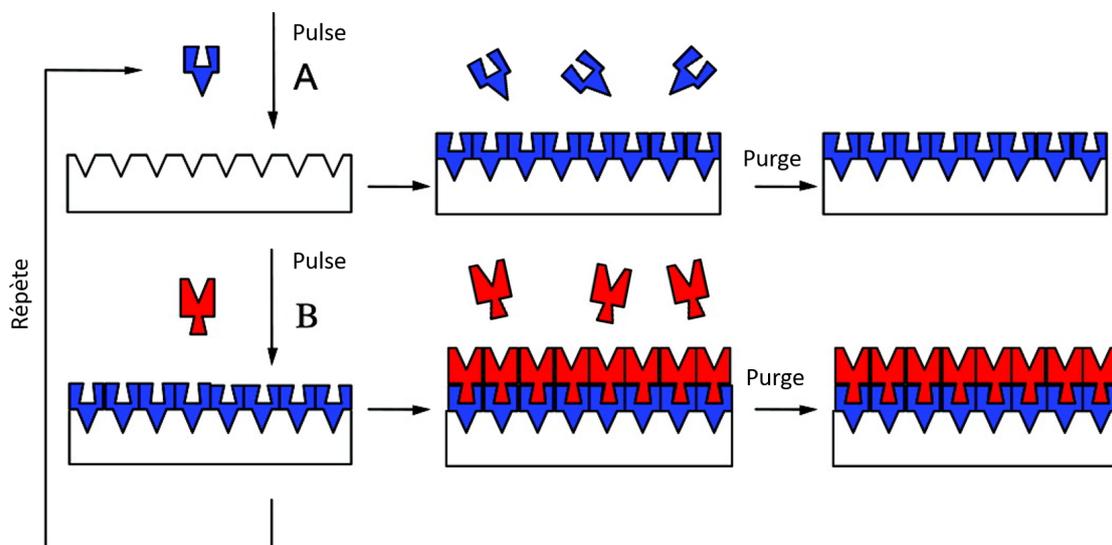


FIGURE I.38 – Principe de fonctionnement de l'ALD : un précurseur A réagissant avec la surface est déposé, l'enceinte est purgée puis un précurseur B réagissant avec le précurseur A est déposé, et l'enceinte est purgée puis il faut recommencer le processus [66].

L'ALD permet de déposer des couches extrêmement conformes de très bonne qualité, dépendant de la température de dépôt (dans le cas du dépôt d' Al_2O_3 utilisé dans cette thèse : 250 °C). L'ALD permet, entre autres, de déposer du SiO_2 ou de l' Al_2O_3 .

Évaporation sous vide : L'évaporation sous vide est une technique de dépôt de couche mince. Le matériau qu'on veut déposer est introduit dans la chambre sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur, qui est appelée "cible". Nous chauffons sous vide (environ 10^{-7} mbar) la cible, via un faisceau d'électrons ou en utilisant l'effet Joule, afin de l'évaporer ou de la sublimer. La matière ainsi éjectée de la cible va venir se condenser sur le substrat placé à son voisinage : le dépôt est réalisé.

La pulvérisation cathodique : En pulvérisation cathodique, la cible est fixée à une électrode refroidie (la cathode). Une deuxième électrode (l'anode) est présente, parallèle à la cathode. Dans la plupart des cas, l'anode sert de porte-substrat et une forte tension entre les 2 électrodes est appliquée pour initier le plasma.

Ces 2 électrodes sont dans une chambre sous vide, la pression dans l'enceinte est proche de 5×10^{-3} mbar, le champ électrique entre les 2 électrodes va provoquer l'ionisation du gaz présent. Un champ électrique entre les 2 électrodes est créé, les électrons seront attirés par l'anode, et les cations par la cathode et donc la cible [67] [68]. Les cations vont alors rentrer en collision avec la cible, et par pur effet mécanique des particules de la cible vont être éjectées (représenté sur la figure I.39).

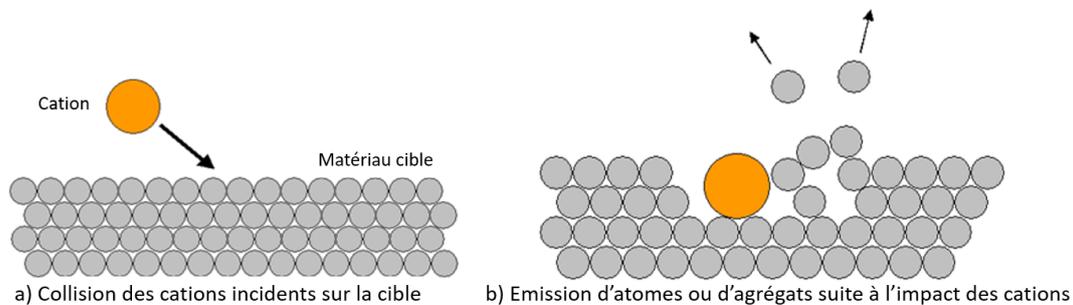


FIGURE I.39 – Représentation de l'impact des cations sur la cible [68].

Ces particules éjectées, pour la plupart électriquement neutres, vont se déposer sur le substrat placé en face de la cible.

Ce mécanisme de dépôt amène une caractéristique importante :

L'énergie des particules pulvérisées est considérablement plus élevée qu'en évaporation, de l'ordre de 1 à 10 eV, ce qui correspondrait à des températures d'évaporation supérieures à 10 000 °C [67]. Cette propriété donne aux couches pulvérisées une meilleure adhérence au substrat que celle des couches évaporées.

I.5.2.2 La photolithographie

La photolithographie est un ensemble d'étapes technologiques permettant de transférer des motifs d'une source (un masque) à une plaque. Dans ce paragraphe, nous commencerons donc par présenter ce qu'est un masque, puis nous traiterons les différentes étapes de la photolithographie :

- l'étalement de résine
- l'insolation
- le développement

Le masque : Il définit la forme des motifs que l'on va vouloir réaliser lors de la photolithographie.

Un masque est une couche en verre ou quartz, où les motifs sont représentés par des alternances de zones chromées.

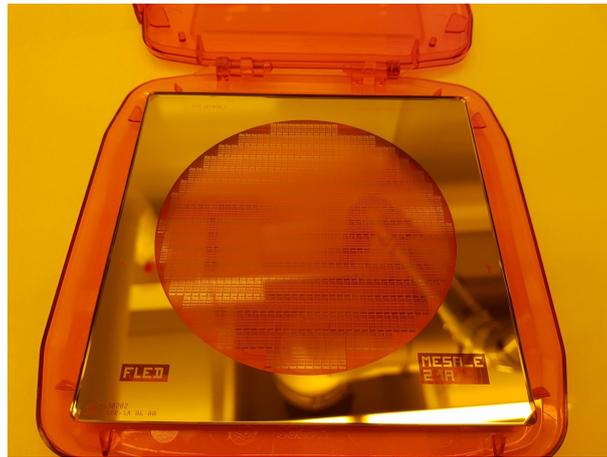


FIGURE I.40 – Photo d'un masque réalisé dans le cadre de la thèse.

La figure I.40 représente une photo d'un masque que nous avons conçu dans le cadre de la thèse. C'est une plaque de verre carrée, au centre les motifs désirés sont réalisés en chrome.

Les étapes technologiques

Étalement de résine : Pour étaler de la résine sur une plaque, il faut déposer de la résine au centre de celle-ci, et la placer dans une tournette. En accélérant la plaque en rotation, cet appareil permet d'étaler la résine grâce à la force centrifuge afin d'en obtenir une couche uniforme.

La figure I.41 présente le principe de fonctionnement de la tournette.

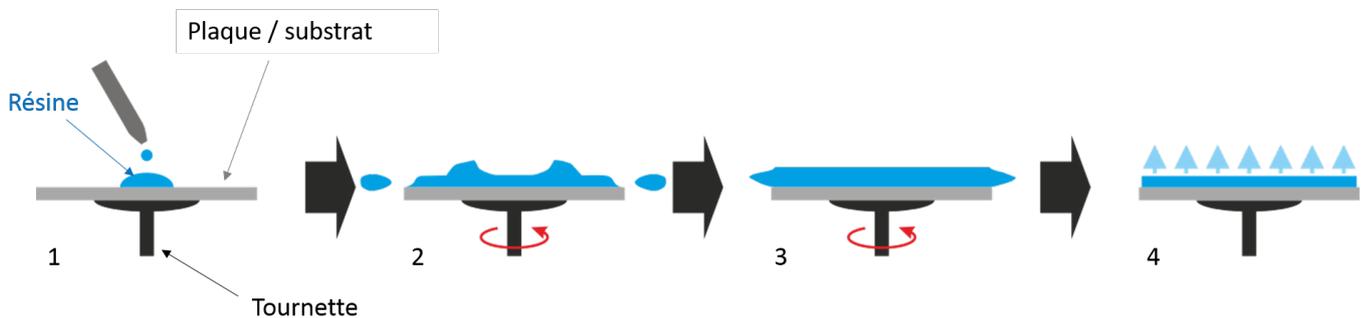


FIGURE I.41 – Principe de fonctionnement d'une tournette.

- 1 : nous déposons de la résine au centre de la plaque avec une pipette.
- 2 et 3 : la tournette commence à tourner, la résine se répartit sur la plaque jusqu'à être uniforme. Le surplus de résine est évacué par les bords.
- 4 : la tournette s'arrête, la résine est répartie de façon uniforme sur la plaque à une épaisseur bien déterminée dépendante de la viscosité de la résine et des conditions d'accélération de la tournette.

Une fois la résine étalée, elle est recuite sur une plaque chauffante (autour de 100 °C) pour stabiliser la résine.

Insolation : L'étape d'insolation consiste à exposer la plaque à des rayonnements ultraviolets. Une source uniforme d'UV émet sur la plaque à travers le masque. Le schéma de principe de l'insolation est présenté figure I.42.

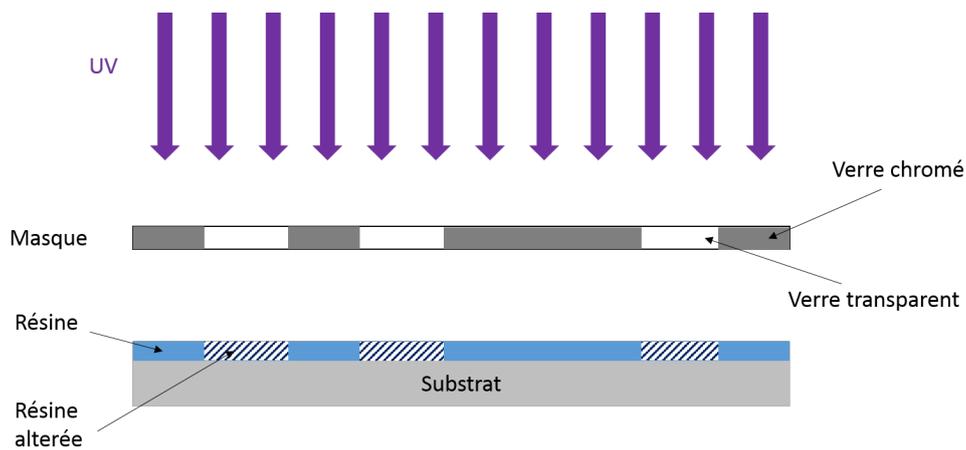


FIGURE I.42 – Schéma de principe de l'insolation de la résine à travers un masque.

Comme les parties chromées du masque empêchent les UV de passer, la résine est uniquement exposée sous les parties non chromées. La résine insolée est ainsi altérée suivant sa nature.

- Si la résine est une résine dite positive, les parties insolées vont devenir solubles dans un liquide développeur.
- Si la résine est une résine dite négative, l'insolation va rendre les parties exposées insolubles au développeur.

Développement Une fois la résine insolée, la plaque est immergée dans une solution appelée développeur qui va :

- Dans le cas des résines positives, retirer les parties insolées.
- Dans le cas des résines négatives, retirer les parties non insolées.

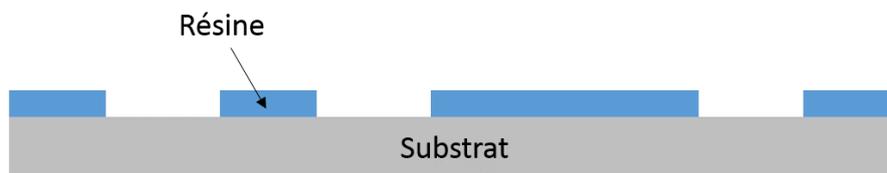


FIGURE I.43 – Schéma d'une plaque après une lithographie.

Nous appelons alors "masque de résine", la résine résiduelle sur la plaque.

Intérêt du masque de résine Une fois la lithographie terminée, notre plaque a, à sa surface, un masque de résine. Après le dépôt du métal, tout métal posé sur de la résine pourra être facilement retiré, contrairement au métal posé directement sur la surface. En effet par dissolution toute la résine est retirée et le métal déposé sur celle-ci est retiré de la plaque, c'est le lift off.

I.5.2.3 Gravure

Dans cette partie, présentons les différentes méthodes de gravure [69] qui seront caractérisées par :

- leur sélectivité : leur capacité à graver les matériaux désirés et seulement ceux-là.
- leur anisotropie : leur capacité à graver dans un axe préférentiel
- leur capacité à créer des défauts dans la structure : tout changement engendré par la gravure sur les zones proches de la zone gravée.

Gravure humide : La gravure humide se réalise par attaque chimique. Nous immergeons la plaque à graver dans une solution choisie pour attaquer sélectivement les parties désirées.

La gravure chimique est majoritairement isotrope et induit très peu de défauts structurels de gravure, car elle n'applique aucune contrainte mécanique directe sur la structure.

Cependant dans le cas d'une solution comme de l'hydroxyde de potassium ou du hydroxyde de tetramethylammonium (TMAH) attaquant un matériau hexagonal comme l' $Al_xGa_{1-x}N$, la gravure est très anisotrope et grave préférentiellement latéralement, comme nous l'étudierons dans le chapitre III.

Le TMAH est un sel d'ammonium quaternaire de formule $N(CH_3)_4^+ + OH^-$, et l'hydroxyde de potassium est un corps composé minéral de formule $KOH (K^+ + OH^-)$. Des solutions d'hydroxyde de potassium ou de TMAH sont utilisées pour graver des matériaux en $Al_xGa_{1-x}N$ et leurs propriétés de gravures bien que proches restent différentes (les différences sont étudiées dans l'article [70]).

Gravure ionique : Ion Beam Etching (IBE) : La technique Ion Beam Etching (IBE) consiste à abraser la surface d'un matériau par un faisceau d'ions argon Ar^+ , accélérés à une énergie déterminée.

Pour ce faire, un plasma d'argon est généré dans une chambre. Un système de grilles polarisées accélère les ions en direction de l'échantillon. Un système de neutralisation en sortie du canon ionique génère un nuage électronique permettant de limiter la divergence du faisceau due aux interactions entre ions argon. De plus, la pression dans la chambre doit être réduite (10^{-5} mbar) afin d'éviter des collisions entre les ions et des particules de gaz résiduels [71].

Dans le cas de l'équipement utilisé dans le cadre de la présente étude, les mécanismes d'abrasion de la surface de l'échantillon sont uniquement mécaniques (« sputtering ») et anisotropes. L'interaction des ions d'énergies de plusieurs centaines d'eV avec la matière peut donc générer des défauts sur les surfaces abrasées.

Gravure ionique réactive : reactive ion etching (RIE) Dans cette méthode de gravure, nous utilisons un bombardement ionique associé à une attaque chimique. Au lieu d'utiliser un plasma d'ions argon, nous utilisons un plasma avec des ions réactifs avec le matériau que l'on veut graver.

La gravure RIE contient donc une composante mécanique et une composante chimique.

Elle est moins anisotrope qu'une gravure IBE, mais engendre moins de chocs mécaniques, et est plus sélective que celle-ci de par sa composante chimique. Elle s'effectue à plus haute pression qu'en IBE : 10 à 70×10^{-3} mbar [72] (dans le cadre de ce travail, des pressions de l'ordre de 15×10^{-3} mbar seront utilisées).

Une des innovations de la RIE standard est la ICP-RIE Inductively Coupled Plasma (ICP) . Dans ces systèmes, le plasma est généré par un champ magnétique en radiofréquence indépendant des électrodes d'accélération. Ainsi nous pouvons densifier le plasma sans augmenter l'accélération des ions sur le substrat, nous pouvons ainsi obtenir plus de radicaux et augmenter la propension chimique de la gravure, nous avons ainsi une gravure moins mécanique, mais plus isotrope.

Gravure par attaque chimique gazeuse : Chemical Dry Etching (CDE) ou plasma etching (PE) Cette gravure est une gravure RIE, mais sans accélération des cations sur le substrat à graver. Le substrat est simplement exposé à un plasma d'ions réactifs, qui vont venir, comme lors d'une attaque chimique, réagir à la surface pour graver la matière.

Cette gravure est isotrope, engendre peu de défauts et est sélective. Comme elle nécessite un plasma à haute densité, elle est réalisée à plus haute pression que les gravures précédentes : 0.3 mbar [72]. Au cours de ma thèse, cette technique n'a été utilisée que pour retirer de la résine restant sur des surfaces à l'aide d'un plasma O_2 .

I.5.3 Réalisation d'une DEL

Dans cette partie, nous allons présenter une méthode classique d'architecture de DEL afin de mettre en évidence les différentes problématiques technologiques. Il sera donc montré comment passer d'un empilement épitaxial UV (représenté figure I.36) à une structure de DEL-UV (figure I.37).

Cet enchaînement n'est pas l'unique enchaînement possible pour réaliser une DEL, cependant il est simple et permet de comprendre certaines contraintes.

Nous commencerons directement avec un empilement pour réaliser une DEL (figure I.44). Il est composé d'une couche n, une couche p, au milieu une zone active comprenant des puits quantiques et éventuellement un EBL pour augmenter la probabilité de recombinaisons des porteurs. Le tout ayant crû sur un substrat en saphir d'environ 500 μm d'épaisseur. Par la suite, le substrat saphir ne sera plus représenté pour des raisons de lisibilité.

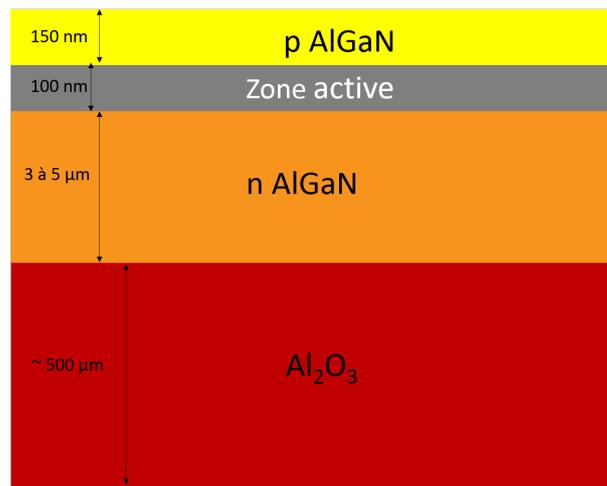


FIGURE I.44 – Structure de DEL UV standard.

Une jonction est une DEL fonctionnelle si nous sommes capables d'appliquer une différence de potentiels entre la couche n et la couche p. Pour cela il faut déposer des couches métalliques pour faire des contacts électriques : la couche p est facilement accessible cependant il faudra structurer la DEL pour accéder à la couche n.

I.5.3.1 Dépôt de l'anode

Dans l'enchaînement technologique proposé ici, commençons par le plus simple, créer le contact p : l'anode.

Dépôt du métal : La toute première étape technologique va être donc de déposer le métal de l'anode. Nous utilisons classiquement la pulvérisation cathodique ou l'évaporation pour déposer une superposition de différents métaux sur l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ p. Il faut choisir un métal avec un fort travail de sortie pour avoir un bon contact avec l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ p (cf. partie I.3.7), comme le nickel (travail de sortie : 5.22 eV), l'aluminium (4.08 eV) ou le platine (5.64 eV). Nous utiliserons du platine qui ne donne pas un contact extrêmement bon, mais qui a le mérite de résister aux attaques chimiques, ce qui nous sera utile pour la suite.

Maintenant que le métal est déposé, il va falloir le structurer pour former les différentes mésas, qui seront nos différentes DELs.

Dépôt du masque dur : Nous allons déposer ce qu'on appelle un masque dur qui permettra la gravure de l'empilement, une couche de dioxyde de silicium de 1 μm . Cette couche sera gravée ultérieurement et définie par lithographie classique avec un masque de résine.

Un masque dur est utilisé, car le métal anode sera gravé en IBE, et un masque résine ne résisterait pas suffisamment à ce genre de gravure. La gravure IBE pourrait durcir la résine créant ainsi des résidus de résine gênants pour la suite de l'architecture.

Le masque dur est déposé en PECVD. Suite à ce dépôt du masque dur, notre empilement ressemblera à celui représenté sur la figure I.45.



FIGURE I.45 – Structure de DEL-UV standard après dépôt de métal et dépôt de SiO_2 .

Photolithographie et gravure du masque dur : Une fois le masque dur déposé, il faudra procéder à une photolithographie, et donc à l'élaboration d'un masque résine. Nous utilisons alors le masque résine pour graver le masque dur en plasma fluoré. Nous obtiendrons un empilement comme présenté sur la figure I.46.

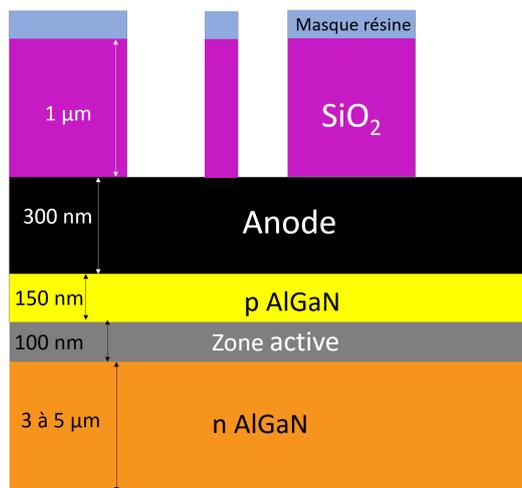


FIGURE I.46 – Structure de DEL-UV suite à une gravure de masque dur.

Nous observons, sur la figure I.46, qu'après gravure il restera :

- un reste de masque résine partiellement consommé lors de la gravure du masque dur.
- le masque dur.
- le reste de la structure DEL avec l'anode juste sous le masque dur.

Il suffit alors par la suite d'immerger la plaque quelques minutes dans un bain d'acétone pour retirer le reste de masque résine.

Gravure du métal de l'anode : L'anode peut à présent être gravée en IBE. La figure I.47 représente la structure DEL-UV suite à la gravure de l'anode, le masque dur a été partiellement consommé par la gravure IBE.

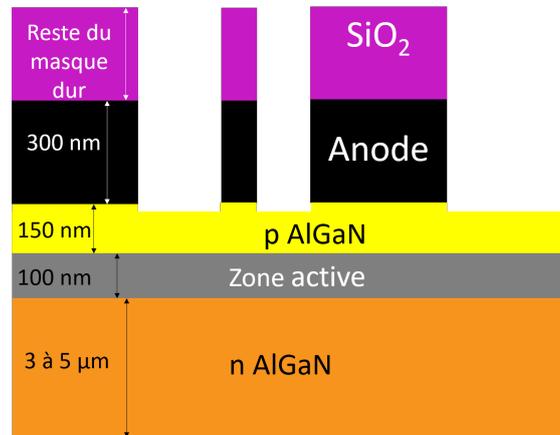


FIGURE I.47 – Structure de DEL-UV suite à une gravure de l'anode avec un masque dur.

I.5.3.2 Formation de la méso

Dépôt des espaceurs : La gravure RIE chlorée de l' $Al_xGa_{1-x}N$ pourrait aussi endommager l'anode et donc le contact électrique. Ainsi avant de graver la méso, nous déposons en PECVD une couche protectrice autour de l'anode qui est appelée "espaceur". Nous utilisons communément comme espaceur une couche de 200 nm de SiO_2 . Nous obtenons alors une superposition représentée sur la figure I.48.

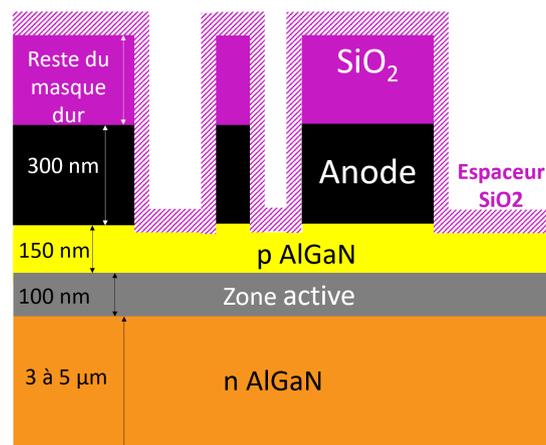
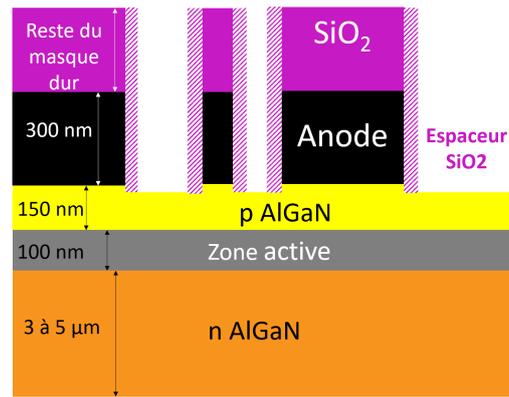


FIGURE I.48 – Dépôt d'une couche de SiO_2 sur la structure vue en figure I.47.

Gravure des espaceurs : Une fois l'espaceur déposé, il faut l'ouvrir au niveau de l' $Al_xGa_{1-x}N$ p pour pouvoir graver l' $Al_xGa_{1-x}N$ et définir les mésas. Pour cela, nous le gravons sans masque résine. Nous utilisons une gravure RIE relativement anisotrope et sélective qui va permettre de retirer de façon uniforme 200 nm de SiO_2 sur toute la plaque, enlevant ainsi les parties horizontales, mais pas les parties verticales. Nous obtenons ainsi une structure comme représentée sur la figure I.49.

FIGURE I.49 – Gravure RIE de la couche de SiO_2 déposé sur la figure I.48.

Nous pouvons voir que l'anode est alors bien protégée par l'espaceur SiO_2 .

Gravure de la méso : Maintenant que l'anode est protégée nous pouvons graver en RIE l' $Al_xGa_{1-x}N$ p, la zone active, et une partie de l' $Al_xGa_{1-x}N$ n. Pour cela, nous n'avons pas besoin de refaire de masque résine, car le masque dur et les espaceurs protègent déjà les parties désirées. La dimension des différentes DELs a été définie par le masque utilisé lors de la gravure anode. Nous pouvons donc graver les différentes couches d' $Al_xGa_{1-x}N$ en plasma RIE pour obtenir la structure figure I.50.

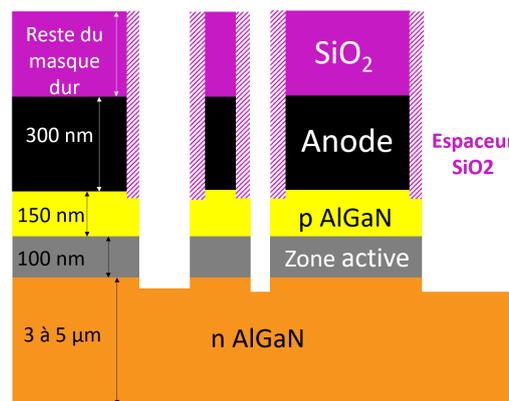


FIGURE I.50 – Structure de la figure I.49 suite à une gravure RIE de la méso.

BOE : Une fois la gravure méso réalisée, il suffit de tremper la plaque dans du Buffered Oxide Etch (BOE), une solution d'acide fluorhydrique (HF) diluée et stabilisée avec un sel de fluorure d'ammonium (NH_4F), qui grave le SiO_2 , pour découvrir l'anode (dans le cas d'un métal d'anode choisi pour ne pas être attaqué par le BOE).

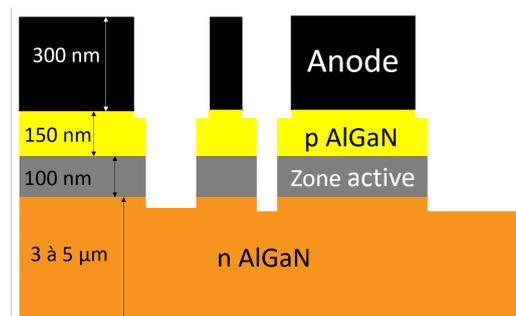


FIGURE I.51 – Structure de la figure I.50 suite à une gravure humide BOE.

I.5.3.3 Dépôt de la cathode

La DEL est à présent presque terminée, il suffit de déposer la cathode sur l' $Al_xGa_{1-x}N$ n. Ici nous allons utiliser la méthode du "lift off".

Lift Off Resist (LOR) : pour réaliser un lift-off nous allons utiliser en plus de la résine usuelle une résine qu'on appelle LOR, qui a la particularité de n'être pas altérée par l'insolation. Elle se dissout d'elle-même sous l'effet du développeur.

La figure I.52 montre l'intérêt du LOR pour un lift-off, la séquence technologique est la suivante :

- figure I.52.a) : nous mettons une fine couche de LOR avant de déposer la résine usuelle.
- figure I.52.b) : lors de l'insolation de la résine positive usuelle, celle-ci ne présentera pas des flancs verticaux comme représentés sur la plupart des schémas, mais des flancs en biais. En effet, le bas de la résine, étant protégé la couche supérieure, est moins insolé. Le LOR se dissout partiellement dès que la résine photosensible s'ouvre sur lui, formant ainsi un retrait en présence de développeur. Le LOR pourrait se dissoudre complètement si la plaque est immergée trop longtemps dans le développeur.
- figure I.52.c) : lors du dépôt du métal, il y aura donc un espace libre autour du métal déposé sur le substrat. Cet espace va permettre à l'acétone, lors du lift-off, de s'infiltrer sous le métal et de retirer la résine (et le métal déposé dessus).
- figure I.52.d) : le lift-off est réalisé, en pratique nous utilisons souvent une solution chimique supplémentaire pour enlever toute trace de LOR, souvent à base de TMAH.

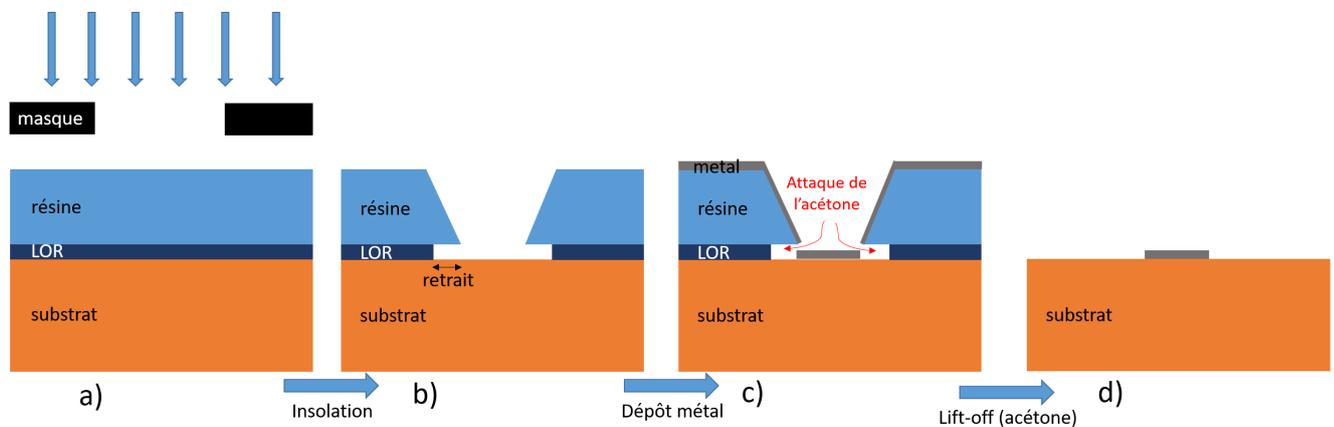


FIGURE I.52 – Photolithographie : représentation de l'intérêt du LOR. (a) Le LOR est déposé avant la résine usuelle. (b) Une fois la plaque insolée et développée, le LOR présente un retrait vis-à-vis de la résine usuelle, car le développeur le dissout dès que la résine photosensible est ouverte. (c) Ce retrait permet, lors d'un dépôt de métal pleine plaque, de maintenir une ouverture entre la résine et le métal que nous voulons conserver. Celle-ci permet à l'acétone d'attaquer la résine par dessous, et de lifter le métal, nous obtenons le résultat (d).

Résine : Dans notre cas, nous commençons par une photolithographie pour réaliser un masque de résine épais (LOR + résine usuelle). Le masque de résine est ouvert à l'endroit où nous voulons déposer le métal. La figure I.53 représente ceci appliqué à notre exemple.

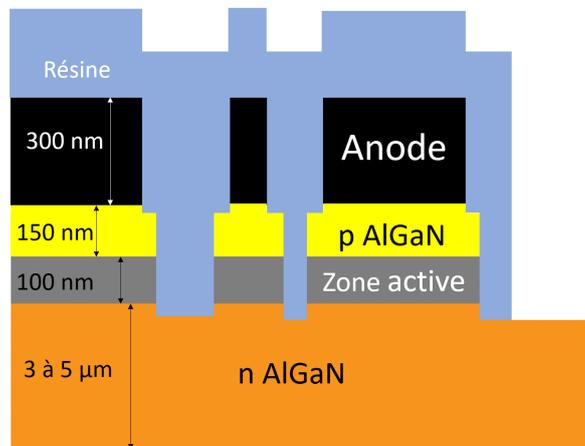


FIGURE I.53 – Masque de résine pour un dépôt de la cathode par lift off.

Dépôt de la cathode : Une superposition de couches métalliques est à présent déposée par pulvérisation cathodique. Nous déposons par exemple la multicouche titane, aluminium, titane, platine, qui donne par expérience un contact ohmique sur l' $Al_xGa_{1-x}N$ de type n. Le titane permet ici une bonne adhérence de l'aluminium sur l' $Al_xGa_{1-x}N$ et du platine sur l'aluminium ; le platine lui a pour rôle de protéger l'aluminium.

Le métal ne va rester après le lift-off qu'aux endroits où il est directement en contact avec l' $Al_xGa_{1-x}N$, i.e. aux endroits où le masque de résine est ouvert. La figure I.54 représente l'empilement ainsi obtenu.

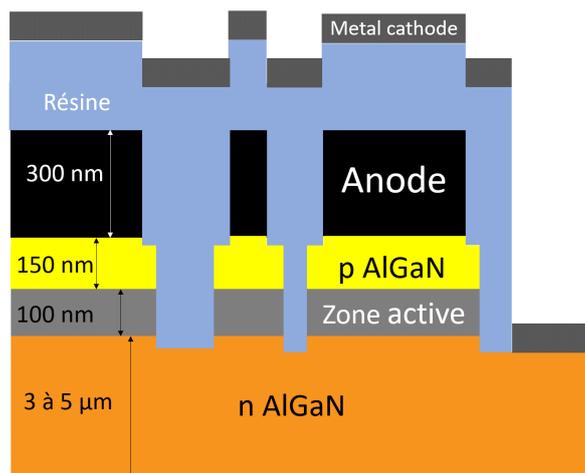


FIGURE I.54 – Représentation du dépôt de métal pour la cathode sur un masque résine.

Lift off : Il suffit alors de plonger la plaque dans de l'acétone pour retirer toute la résine sur la plaque et ainsi tout le métal la recouvrant. Une fois cette étape réalisée, les DELs sont terminées (voir figure I.55).

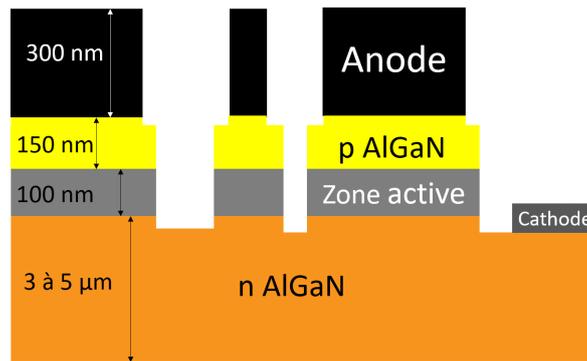


FIGURE I.55 – Structure de la figure I.51 suite à un dépôt de la cathode par lift off.

I.5.4 Les rendements

Pour juger de la qualité d'un composant DEL, différents rendements sont utilisés dans la littérature qu'il est important de bien comprendre pour la suite :

- l'IQE : Internal Quantum Efficiency
- l'EQE : External Quantum Efficiency
- le WPE : Wall Plug Efficiency

I.5.4.1 Le rendement quantique interne : IQE (Internal Quantum Efficiency)

L'Internal Quantum Efficiency (IQE) est le rapport entre le nombre de photons émis par les puits quantiques et le nombre de charges injectées dans les mêmes puits. Il est donc défini par la formule :

$$IQE = \frac{N_{photons\ zone\ active}}{N_{charges\ zone\ active}} \quad (I.14)$$

avec :

- $N_{photons\ zone\ active}$ le nombre de photons émis dans la zone active [s^{-1}].
- $N_{charges\ zone\ active}$ le nombre de charges injectées dans la zone active [s^{-1}].

L'IQE caractérise la proportion radiative de recombinaisons électron-trou dans la zone active.

I.5.4.2 Le rendement quantique externe : EQE (External Quantum Efficiency)

L'External Quantum Efficiency (EQE) est le rapport entre le nombre de photons émis par la DEL et le nombre d'électrons passant dans la structure DEL. Il est défini par :

$$EQE = IE \times IQE \times LEE \quad (I.15)$$

avec :

- Injection Efficiency (IE) , l'IE caractérise la proportion de charges qui traversent la structure et sont injectées dans la zone active. Il peut aussi être défini par un ratio :

$$IE = \frac{N_{charges\ zone\ active}}{N_{charges\ DEL}} \quad (I.16)$$

avec : $N_{charges\ DEL}$ le nombre de charges injectées dans la DEL [s^{-1}].

- Light Extraction Efficiency (LEE), l'LEE caractérise la proportion de photons émis par la zone active sortant de la DEL sans être réabsorbés.

$$LEE = \frac{N_{photons\ DEL}}{N_{photons\ zone\ active}} \quad (I.17)$$

avec : $N_{photons\ DEL}$ le nombre de photons sortant de la DEL [s^{-1}].

I.5.4.3 WPE (Wall Plug Efficiency)

Le Wall Plug Efficiency (WPE) représente le rapport entre la puissance émise par la structure DEL et la puissance électrique appliquée à ses bornes.

$$\begin{aligned} WPE &= \frac{P_{lumineuse}}{P_{électrique}} \\ &= \frac{N_{photon\ DEL} \times h\nu}{U \times I} \end{aligned} \quad (I.18)$$

avec :

- $N_{photon\ DEL}$ le nombre de photons émis par la DEL [s^{-1}] :

$$N_{photon\ DEL} = N_{photon\ zone\ active} \times LEE$$

- h : la constante de Planck : $h \simeq 6.62 \times 10^{-34} m^2 kg s^{-1}$
- ν la fréquence du photon émis : $\nu = \frac{c}{\lambda}$ avec λ la longueur d'onde du photon.
- $P_{lumineuse} = N_{photon\ DEL} \times h\nu$, la puissance lumineuse émise par la structure [W].
- U , la tension appliquée aux bornes de la structure [V].
- I , le courant injecté au sein de la structure [A].

$$I = \frac{N_{charges\ zone\ active} \times q}{IE}$$

avec q la charge de l'électron, $q \simeq 1.6 \times 10^{-19} C$

- $P_{électrique} = U \times I$, la puissance électrique appliquée à la structure.

Nous pouvons définir le WPE en fonction des autres rendements :

$$\begin{aligned} WPE &= \frac{N_{photon\ DEL} \times h\nu}{U \times I} \\ &= \frac{N_{photon\ zone\ active} \times \mathbf{LEE} \times \mathbf{IE} \times h\nu}{U \times N_{charges\ zone\ active} \times q} \\ &= \mathbf{IQE} \times \mathbf{IE} \times \mathbf{LEE} \times \frac{h\nu}{U \times q} \\ &= \mathbf{EQE} \times \frac{h\nu}{U \times q} \end{aligned} \quad (I.19)$$

I.5.4.4 L'état de l'art des composants DEL

Aujourd'hui dans les DELs émettant dans l'UV profond, de forts IQE sont enregistrés (de l'ordre de 50 % pour des puits en $Al_xGa_{1-x}N$ et 80% pour des puits en $InAl_xGa_{1-x}N$), mais les EQE et WPE restent faibles à cause d'une très mauvaise extraction de lumière, c'est pourquoi de nombreuses études ont aujourd'hui lieu sur le sujet [73] [74].

Amélioration de l'extraction de lumière : Pour améliorer l'extraction de la lumière, de nouvelles structures ont été étudiées. Certaines de ces structures sont présentées sur les figures I.56, I.57, I.58 et I.59. Toutes les structures présentées ici utilisent une fine couche (environ 10nm) de GaN de type p permettant d'avoir un meilleur contact p, car plus facilement dopable (voir figure I.12).

La figure I.56, la plus simple propose d'utiliser une fine couche de p-GaN en surface pour assurer un bon contact électrique tout en limitant l'absorption des émissions verticales. L'utilisation d'une anode en aluminium permet alors de réfléchir l'émission traversant la couche de p-GaN, pour avoir une extraction de lumière par le bas [75].

Sur la figure I.57 l'empilement comprend une couche de p-GaN patternnée en surface pour limiter les zones d'absorption. Cette couche sera à nouveau associée à une anode réfléchissante pour réfléchir la lumière et permettre une extraction de la lumière par le bas.

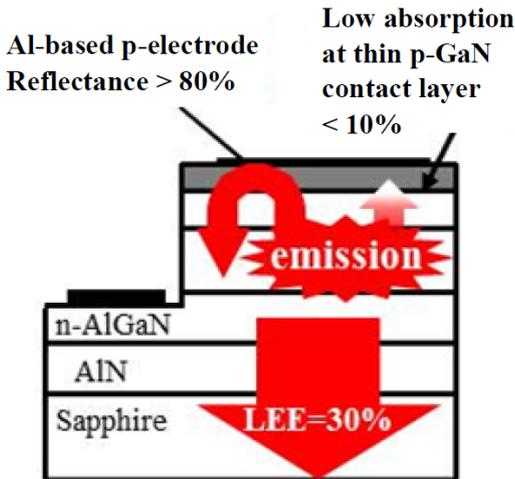


FIGURE I.56 – Exemple de structure visant à améliorer le LEE [75]

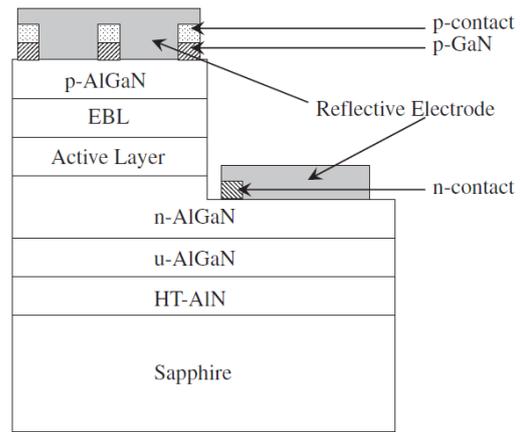


FIGURE I.57 – Exemple de structure visant à améliorer le LEE [33] [62]

Les figures I.56 et I.57 se concentrent particulièrement sur la récupération de l'émission verticale ; cependant comme nous l'avons vu auparavant, dans une DEL $Al_xGa_{1-x}N$ émettant à 265nm, la majorité du signal sera émise horizontalement. C'est pourquoi les structures présentées en I.58 et I.59 travaillent l'efficacité de l'extraction latérale.

La création de pyramides en aluminium entre les mésas pour récupérer verticalement la lumière émise horizontalement est utilisée dans le composant de la figure I.58 [76].

Des mésas pyramidales recouvertes d'aluminium permettent de récupérer l'émission UV latérale vers le bas, cf. figure I.59.

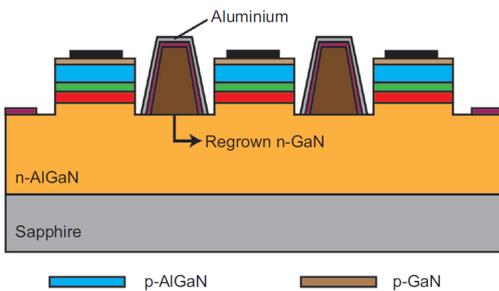


FIGURE I.58 – Exemple de structure visant à améliorer le LEE [76].

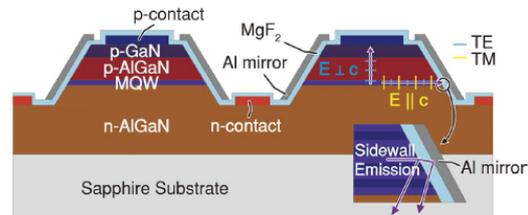


FIGURE I.59 – Exemple de structure visant à améliorer le LEE [33] [77].

Cependant, la structure affichant de nos jours le plus fort EQE (20%) est celle présentée sur la figure I.60. Une structure qui n'utilise aucune couche de p-GaN pour améliorer fortement le LEE. La structure utilise une anode réfléchissante en rhodium (réflecteur à 68%) qui assure un contact électrique sur $Al_xGa_{1-x}N$ de type p, avec une faible résistance de contact [78].

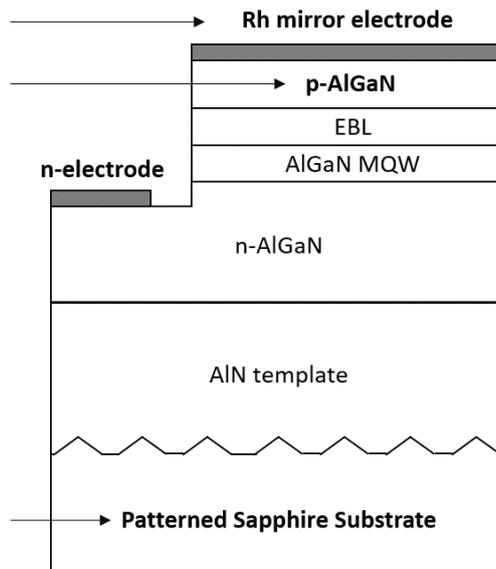


FIGURE I.60 – Structure présentant le meilleur rendement enregistré [78].

Les rendements des DELs émettant dans l’UV profond ont fortement augmenté lors de l’année 2017. En 2012, 10% d’EQE ont été enregistrés à 278nm [79], mais les rendements WPE étaient de l’ordre de 1%. Entre 2012 et 2017, aucune amélioration majeure au niveau du rendement n’a été relevée dans la littérature. En 2017, une équipe a réussi à obtenir 20% de rendement EQE (cf figure I.60) et 4.6% de WPE [78], quelques mois plus tard elle réussit à obtenir 9.6% WPE [80]. Ces améliorations du rendement ont été obtenues principalement en améliorant LEE, avec une extraction de lumière vers le bas.

Résumé du chapitre

Ce chapitre nous a montré que pour réaliser des DEL-UV il est nécessaire d’utiliser de l’ $Al_xGa_{1-x}N$ avec une concentration x d’aluminium importante, de l’ordre de 0.7 dans la couche dopée p. Cependant, une forte concentration d’aluminium est synonyme de faible ionisation du magnésium, dopant p de l’ $Al_xGa_{1-x}N$. En plus de ce problème majeur de dopant p, nous avons vu les problématiques liées à la polarisation, au contact électrique, aux pertes énergétiques dans les matériaux III-N. Il a été ensuite décrit comment réaliser une DEL en $Al_xGa_{1-x}N$: les procédés de gravures, de dépôts, leurs contraintes et avantages. Ce chapitre a été terminé par l’état de l’art des meilleurs rendements, encore faibles, de DELs-UV.

Nous pouvons à présent, dans le chapitre II, présenter une structure innovante de DEL-UV, contournant les problématiques de dopage p, mais exigeante d’un point de vue réalisation technologique.

Chapitre II

Modélisation

II.1 Présentation de la structure à simuler

Tout d'abord, nous allons présenter la structure étudiée dans ce chapitre : La Field Effect Light Emitting Diode (FELED) est une μDEL dite à effet de champ. Cette partie permettra de comprendre l'enjeu des modèles et équations présentés dans ce chapitre.

La structure FELED a été conçue pour émettre à 265 nm, pour ce faire nous avons vu qu'il fallait utiliser des puits quantiques en $Al_xGa_{1-x}N$ avec $x = 0.5$ dans les puits. Pour le reste, la structure de DEL à effet de champ simulée est inspirée d'une structure classique de DELs-UV [63] [64] [65] dont l'empilement est décrit dans le tableau II.1.

Anode	Contact ohmique parfait
Couche p	Matériau : $Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ Épaisseur : 110 nm
Zone active : EBL	Matériau : $Al_{0.9}Ga_{0.1}N$ Épaisseur : 40nm
Zone active : MPQ (3×)	Puits / Barrières Mat. : $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ / $Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ Épaisseur : 3 nm / 10 nm
Couche n	Matériau : $Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ Épaisseur : 2 μm
Cathode	Contact ohmique parfait

TABLE II.1 – Empilement de la μDEL simulée.

La structure à effet de champ est donc basée sur cette structure en $Al_xGa_{1-x}N$. Celle-ci sera architecturée pour intégrer sur les flancs de la méssa une grille (oxyde et métal) de l'anode aux puits quantiques. La structure finale est représentée sur la figure II.1. Nous allons utiliser ici des dimensions de mésas micrométriques et donc parler de $\mu DELs$.

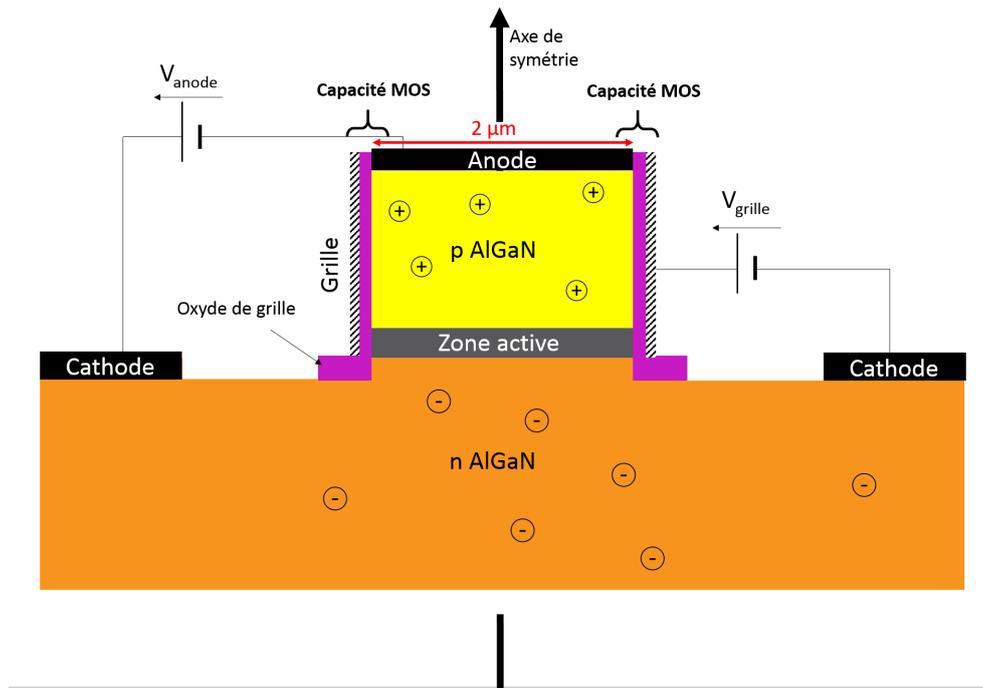
Nous pouvons voir qu'on a alors des capacités Métal-Oxyde-Semiconducteur (MOS) autour de l' $Al_xGa_{1-x}N$ p. Le but par la suite sera de faire varier la tension de grille (V_{grille}) pour faciliter l'insertion des trous dans les puits quantiques pour augmenter le rendement de la structure (expliqué en partie II.6).

Comme l'innovation dans la structure à effet de champ réside dans la grille latérale allant du contact p aux multipuits quantiques, il est intéressant d'avoir une structure dont le rapport

$$\frac{\text{Surface de grille}}{\text{Volume de la DEL}}$$

est important, pour augmenter la surface de grille et donc l'effet recherché et donc d'augmenter le rapport

$$\frac{\text{Surface périmétrique}}{\text{Volume de la DEL}}$$

FIGURE II.1 – μ DEL à effet de champ.

car la surface périmétrique correspond à la surface de la grille. Pour optimiser ce rapport et avoir une simulation simple, la structure simulée est une DEL circulaire avec un rayon de $1\mu m$.

Je définis ici :

- V_{anode} la tension entre l'anode et la cathode.
- V_{grille} la tension entre la grille et la cathode.

II.2 Introduction

La structure μ DEL à effet de champ étant très ambitieuse, il est nécessaire de comprendre son fonctionnement et d'étudier ses limites à l'aide d'un outil de simulation : Silvaco Atlas a été choisi, car il est largement utilisé au sein du LETI. Il permet de concevoir une structure sur laquelle nous pouvons appliquer différentes tensions dans le but de l'étudier en régime statique. Le régime dynamique étant beaucoup plus compliqué à simuler, il ne peut être étudié grâce à cet outil.

II.3 Modèles généraux régissant la physique des semi-conducteurs

Avant de pouvoir réaliser des simulations, il faut étudier les principales équations physiques utilisées dans Silvaco Atlas, pour être en mesure de comprendre l'origine des résultats et leurs limites.

II.3.1 Statistique de Fermi-Dirac

La statistique de Fermi-Dirac est un pilier de la compréhension de la microélectronique, nous présentons ici l'équation principale et quelques-unes des équations qui en découlent. Cette équation est largement utilisée dans Silvaco.

Dans un réseau cristallin d'un semiconducteur à une température T , un porteur de charge obéit à la statistique de Fermi-Dirac. Cette statistique décrit la probabilité $f(E)$ qu'un niveau d'énergie E

soit occupé par un électron (équation II.1).

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad (\text{II.1})$$

avec :

- E_F l'énergie du niveau de Fermi
- T la température du semiconducteur
- k la constante de Boltzmann, $k = 1,380\,648\,52 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

Dans le cas où $E - E_F \gg kT$, nous pouvons approximer l'équation II.1 par l'équation II.2, cette équation s'appelle l'équation de Maxwell-Boltzmann :

$$f(E) = \exp\left(\frac{E_F - E}{kT}\right) \quad (\text{II.2})$$

Silvaco utilise principalement l'équation de Maxwell-Boltzmann pour réduire considérablement le coût de calcul, cependant dans le cas de semiconducteur fortement dopé ($E - E_F$ faible), il est préférable d'utiliser la statistique de Fermi-Dirac non simplifiée.

Dans le cas des simulations présentées dans ce mémoire de thèse, uniquement la statistique de Fermi-Dirac a été utilisée. En effet, comme la structure que nous désirons simuler utilise une grille qui crée un champ électrique, les bandes d'énergies se courbent et localement nous avons $E = E_F$ pour les trous.

En intégrant la statistique de Fermi-Dirac nous pouvons trouver les concentrations de porteurs dans la bande de conduction et de valence : pour les électrons l'équation II.3 et pour les trous l'équation II.4.

$$n = N_C \cdot F_{1/2}\left(\frac{E_F - E_C}{kT}\right) \quad (\text{II.3})$$

$$p = N_V \cdot F_{1/2}\left(\frac{E_V - E_F}{kT}\right) \quad (\text{II.4})$$

avec :

- E_C et E_V les énergies des bandes de conduction et de valence
- $F_{1/2}(\xi) = \int_0^\infty \xi^{1/2} \cdot f(\eta - \xi) d\eta$, appelé l'intégrale de Fermi-Dirac d'ordre 1/2.
- N_C et N_V les densités d'état des bandes de conduction et de valence.

Toutefois, dans le cas où l'approximation de Boltzmann est une bonne approximation, les équations II.3 et II.4 peuvent se simplifier et s'écrire :

$$n \simeq N_C \cdot \exp\left(\frac{E_F - E_C}{kT}\right) \quad (\text{II.5})$$

$$p \simeq N_V \cdot \exp\left(\frac{E_V - E_F}{kT}\right) \quad (\text{II.6})$$

En multipliant les équations II.5 et II.6, nous obtenons :

$$np \simeq N_C N_V \cdot \exp\left(\frac{-E_g}{kT}\right) \quad (\text{II.7})$$

donc

$$np = n_{ie}^2 \quad (\text{II.8})$$

avec $n_{ie} \simeq \sqrt{N_C N_V} \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right)$

Nous appelons n_{ie} la concentration de porteurs intrinsèques.

Dans le cas de la statistique de Fermi-Dirac non simplifiée, il faut garder les équations II.3 et II.4, et les multiplier.

On a donc :

$$np = n_{ie}^2 \quad (\text{II.9})$$

$$\text{avec } n_{ie} = \sqrt{N_C N_V \cdot F_{1/2} \left(\frac{E_V - E_F}{kT} \right) \cdot F_{1/2} \left(\frac{E_F - E_C}{kT} \right)}$$

Cette équation est donc évidemment bien plus coûteuse en temps de calcul, cependant dans le cas de la μDEL à effet de champ, elle s'avère essentielle.

II.3.2 Équation de Poisson

L'équation de Poisson relie le potentiel électrostatique à la densité de charge, c'est une équation phare de la microélectronique. Elle est donc utilisée dans Silvaco Atlas.

L'équation de Poisson est déduite de l'équation de Maxwell Gauss (équation II.10) :

$$\text{div}(\epsilon \vec{E}) = \rho \quad (\text{II.10})$$

et de l'équation II.11, définissant le champ électrique.

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}V \quad (\text{II.11})$$

avec :

- V : le potentiel électrostatique [V]
- ϵ : la permittivité du milieu, qui est une constante propre au matériau.
- ρ : la densité de charge.
- \vec{E} le champ électrique [$kg \cdot m \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$].

En combinant les équations II.10 et II.11, nous trouvons l'équation de Poisson (équation II.12).

$$\text{div}(\epsilon_0 \vec{\nabla}V) = -\rho \quad (\text{II.12})$$

L'équation de Poisson relie donc le potentiel électrique à la densité de charge dans un matériau. Dans le cadre d'une structure de DEL à effet de champ, le champ électrique a une importance première donc cette équation va avoir un rôle majeur.

II.3.3 Équation de continuité des porteurs

Les équations de continuité des porteurs permettent de déterminer localement la variation de porteurs au cours du temps, elles sont les suivantes (équation II.13 pour les électrons et II.14 pour les trous)

$$\frac{\partial n(t)}{\partial t} = \frac{\text{div}(\vec{J}_n(t))}{q} + G_n(t) - R_n(t) \quad (\text{II.13})$$

$$\frac{\partial p(t)}{\partial t} = \frac{\text{div}(\vec{J}_p(t))}{q} + G_p(t) - R_p(t) \quad (\text{II.14})$$

avec :

- $n(t)$ la concentration d'électrons à l'instant t .
- $p(t)$ la concentration de trous à l'instant t .
- $\vec{J}_n(t)$ et $\vec{J}_p(t)$ les densités de courant respectives d'électrons et de trous.
- $G_n(t)$ et $G_p(t)$ les taux de générations respectifs d'électrons et de trous.
- $R_n(t)$ et $R_p(t)$ les taux de recombinaisons respectifs d'électrons et de trous.

— q la charge électronique : $q = 1.6 \times 10^{-19}C$

Ainsi, les équations de continuité des porteurs II.13 et II.14 décrivent que la variation de porteurs dans un espace au cours du temps ($\frac{\partial x(t)}{\partial t}$) dépend du nombre de porteurs qui rentrent et qui sortent de cet espace ($\frac{div(\vec{J}_x(t))}{q}$), du nombre de porteurs qui apparaissent par génération ($G_x(t)$) et du nombre de porteurs qui disparaissent en se recombinant ($R_x(t)$).

Comme Silvaco Atlas permet de travailler en régime statique, tous les calculs seront faits quand :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{div(\vec{J}_n)}{q} + G_n - R_n = 0 \quad (II.15)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{div(\vec{J}_p)}{q} + G_p - R_p = 0 \quad (II.16)$$

Nous pouvons donc, dans toutes régions de l'espace, relier le courant au nombre de générations et recombinaisons de porteurs. Ces équations sont donc essentielles dans toute structure DEL, en particulier dans des structures utilisant des puits quantiques.

II.3.4 Modèle de drift diffusion

Le modèle de drift-diffusion est le principal modèle de déplacement des porteurs utilisé dans le logiciel Silvaco. Il est basé sur la théorie de transport de Boltzmann, et constitue une bonne approximation pour simuler le comportement des porteurs [81].

Ce modèle exprime les courants de porteurs en fonctions des quasi-niveaux de Fermi des trous et électrons :

$$\vec{J}_n = -q\mu_n n \vec{\nabla} \phi_n \quad (II.17)$$

$$\vec{J}_p = -q\mu_p p \vec{\nabla} \phi_p \quad (II.18)$$

avec :

- μ_n et μ_p les mobilités respectives des électrons et des trous
- ϕ_n et ϕ_p les quasi-niveaux de Fermi des électrons et des trous

Les quasi-niveaux de Fermi sont reliés aux concentrations de porteurs et au potentiel électrique, via les approximations de Boltzmann (équation II.19 et II.20)[81].

$$n = n_{ie} \cdot \exp\left(\frac{q(V - \phi_n)}{kT}\right) \quad (II.19)$$

$$p = n_{ie} \cdot \exp\left(\frac{-q(V - \phi_p)}{kT}\right) \quad (II.20)$$

II.4 Paramètres de simulation

Chaque simulation utilise un certain nombre de modèles. L'utilisateur est contraint de choisir les modèles à utiliser et ceux à négliger afin d'avoir des résultats pertinents pour un temps de calcul acceptable.

Une liste de tous les modèles utilisés pourrait être faite, mais ne serait guère pertinente. À la place il a été préféré une synthèse des différents paramètres utilisés pour la simulation.

Le tableau II.2 représente cette synthèse.

Paramètre	Valeur
Recombinaisons Schockley-Read-Hall	$\tau_{SRH} = 3 \times 10^{-9} s$ [82]
Recombinaisons Auger	$C_{Auger} = 1 \times 10^{-31} cm^6 \cdot s^{-1}$ [82] [83]
Recombinaisons optiques, générations	$C_{opt} = 1 \times 10^{-10} cm^3 \cdot s^{-1}$ [84]
Dopage : · couche p · couche n · EBL	$N_p = 1 \times 10^{19} cm^{-3} (Mg)$ $N_n = 1 \times 10^{19} cm^{-3} (Si)$ $N_{EBL} = 3 \times 10^{18} cm^{-3} (Mg)$
Energie d'ionisation	$E_{ionisation} = 470 meV$ (in $Al_{0.7}Ga_{0.3}N$) [19]
Mobilité des électrons	$200 cm^2 V^{-1} s^{-1}$ [85][86]
Mobilité des trous	$8 cm^2 V^{-1} s^{-1}$ [16] [87][88] [89]
Oxyde : · Constante diélectrique · Épaisseur	9 (correspondant à celle de Al_2O_3 [90]) 10 nm

TABLE II.2 – Tableau des paramètres de simulation.

Le tableau II.2 montre la prise en compte de l'ionisation incomplète des porteurs qui est l'une des problématiques majeures des matériaux III-N. Un autre paramètre primordial est la polarisation, qui est très importante dans les matériaux $Al_xGa_{1-x}N$. Un modèle existant permet de la prendre en compte, il utilise les équations vues en partie I.3.5.

En effet, ces 2 phénomènes limitent le rendement des DELs-UV, il est donc important de les prendre en compte dans la simulation.

D'autre part, des choix ont été faits, car leurs études en simulation sont compliquées :

- un contact électrique parfait ($0 \Omega \cdot cm$).
- une extraction de lumière parfaite (LEE= 100%).

Nous allons beaucoup traiter par la suite de rendement calculé par la simulation, ce sera le WPE (Wall Plug Efficiency), vu dans le chapitre I. Cependant, comme ici nous utilisons les deux simplifications ci-dessus, nous avons décidé d'appeler le rendement Theoretical Wall Plug Efficiency (TWPE).

II.5 Premiers résultats

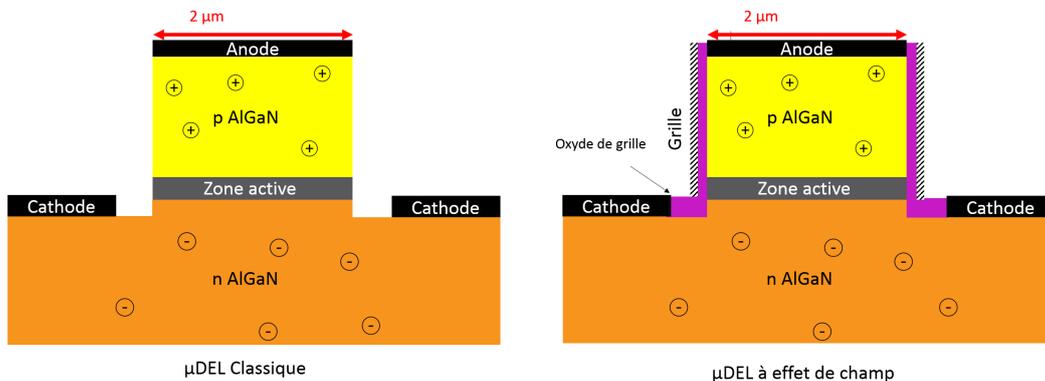


FIGURE II.2 – Présentation des structures.

Comme vu précédemment, l'outil qu'est la simulation est limité, car nous ne pouvons prendre en compte tous les phénomènes physiques présents. C'est pourquoi les résultats de simulation sont plus pertinents quand nous comparons 2 situations différentes avec les mêmes modèles. Ici par exemple, 2 DELs sont comparées :

- une μDEL , dite classique, identique à la μDEL à effet de champ, mais sans grille et oxyde de grille.
- la μDEL à effet de champ décrite précédemment.

Nous avons donc ici 2 structures de $\mu DELs$ dont l'unique différence est la présence de cette grille sur le flanc du semiconducteur p et de la zone active. Dans toutes les simulations qu'on présentera, la tension appliquée entre la grille et la cathode sera de $-2V$: $V_{grille} = -2V$. La figure II.3 montre les premiers résultats comparatifs entre la μDEL à effet de champ et la μDEL classique. Nous y observons le TWPE, la densité de courant en fonction de la tension entre anode et la cathode (V_{anode}), pour la μDEL classique et à celle effet de champ.

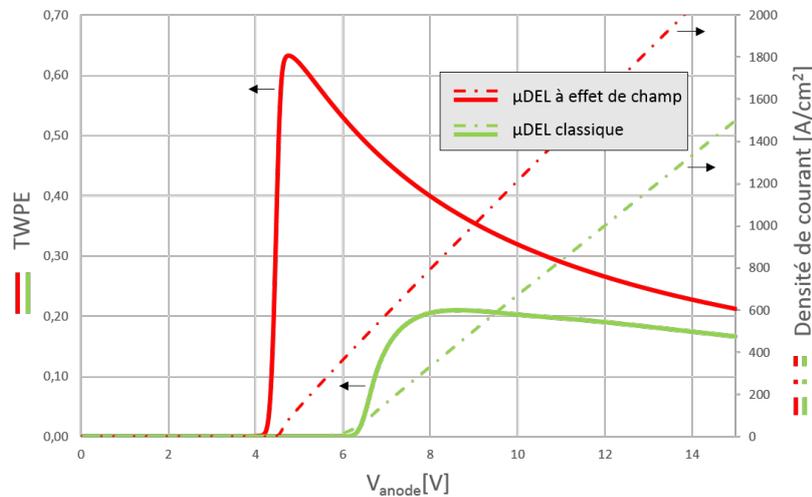


FIGURE II.3 – *TWPE comparatif entre la DEL à effet de champ et la DEL classique, pour une émission à 265 nm.*

Nous observons une forte augmentation du TWPE, qui est multiplié par un facteur 3, passant de 21% à 63% ainsi qu'un déplacement en tension de la position du maximum qui a lieu à 4.8V au lieu de 8.2V. Le phénomène est confirmé par les densités de courant, nous pouvons extraire les densités de courant pour les maxima en TWPE : $90A/cm^2$ pour la μDEL à effet de champ à 4.8 V et $365A/cm^2$ à 8.2 V pour la μDEL classique.

Ces deux phénomènes représentent un potentiel très important pour le milieu des DELs, il est possible de travailler à plus faible tension et d'avoir un meilleur rendement.

Cependant, il faut garder à l'esprit que cette simulation suppose une extraction de lumière et un contact parfaits.

II.6 Explication du mécanisme

Maintenant que nous avons vu le gain que nous pouvons espérer avec cette nouvelle structure qu'est la DEL à effet de champ, regardons les mécanismes sous-jacents à cette amélioration. Le principe de fonctionnement de la DEL à effet de champ est basé sur le régime d'accumulation d'un transistor MOS, en appliquant une tension négative sur la grille les bandes d'énergie sont courbées et une zone d'accumulation de trous est créée à l'interface, cf. figure II.4.

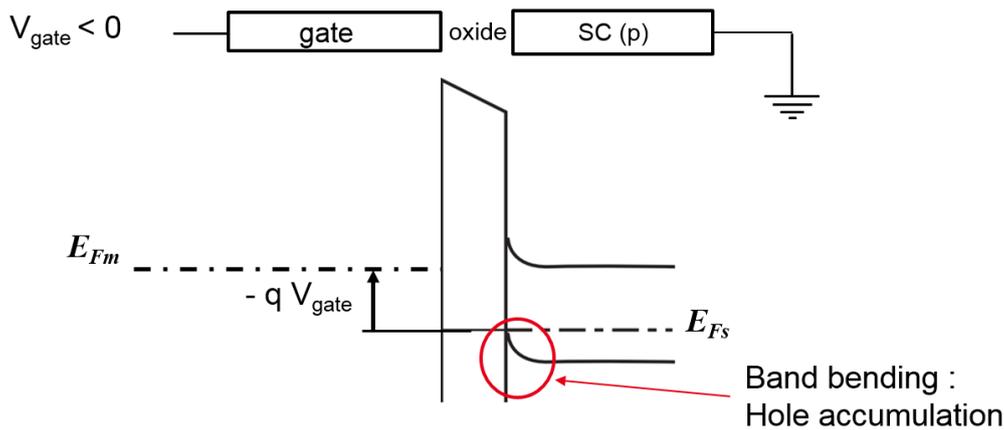


FIGURE II.4 – Schéma de principe du régime d'accumulation dans un transistor MOS.

Nous voulons utiliser ce phénomène pour créer des canaux de trous reliant directement l'anode à la zone active pour faciliter l'insertion des trous dans les puits quantiques, et ainsi augmenter le rendement de la DEL.

Pour comprendre ce qu'est un canal de trous, étudions la structure sans courant ($V_{anode} = 0V$), mais avec une tension négative sur la grille ($V_{grille} = -7V$), pour avoir la création d'un canal. Dans un premier temps, étudions un diagramme de bande horizontal dans la zone qui subit un effet de champ : la couche d' $Al_xGa_{1-x}N$ dopé p. La figure II.5 représente ce diagramme de bandes pris à la position représentée par une ligne noire en pointillés numérotée 1.

Sur la figure II.5, en appliquant $-7V$ sur la grille, nous pouvons voir qu'on courbe la bande de valence sur les bords et crée ainsi 2 canaux de trous sur les flancs. Cette courbure de bande va générer un régime d'accumulation et donc une forte concentration de trous.

Dans Silvaco, comme nous sommes proches de la grille et que localement $E_V = E_F$ ce sont les équations II.3 et II.4 qui gèrent la relation entre la concentration de porteurs et les niveaux d'énergie des bandes. Ces équations prévoient une dépendance exponentielle des charges en fonction du niveau d'énergie de la bande de valence et de conduction. En réalité pour intuitiver les relations de dépendance il est plus simple de se contenter des équations simplifiées II.5 et II.6.

Dans cette simulation, nous avons des concentrations de trous 10 fois plus importantes à 20 nm de la grille que dans le matériau massif et 100 fois plus importantes à 5 nm de la grille : les canaux de trous sont créés.

Maintenant que nous avons vu l'accumulation de trous sur les bords par le biais de ce régime, regardons la différence de comportement qu'il y a entre un canal de trous et une zone ne subissant aucun effet de champ. La figure II.6.a montre ce phénomène et représente les concentrations de porteurs au centre de la structure (ligne en pointillés verte numéro 2 sur la figure II.5) en vert et sous la grille (ligne en pointillés verte numéro 3 sur la figure II.5) en rouge. Juste en dessous, la figure II.6.b étudie les diagrammes de bandes associés. Entre les 2 graphes, un schéma de la DEL a été ajouté, il sert de repère pour connaître la correspondance entre la position verticale dans la structure et les différentes couches de l'empilement.

Nous pouvons donc voir sur la figure II.6.a que loin de la grille (en vert) la Zone de Charge d'Espace (ZCE) se trouve dans l'EBL. Les puits quantiques sont donc remplis d'électrons et vides de trous. Cependant près de la grille (en rouge) la tendance s'inverse et les puits sont remplis de trous et vides d'électrons. Il y a donc un canal de trous près de grille qui va jusqu'aux puits quantiques, la figure II.6.b explique l'origine de ce canal.

Sur la figure II.6.b, nous pouvons voir plusieurs phénomènes : si nous comparons le centre de la structure à la zone sous la grille, nous voyons que près de la grille :

- la barrière d'énergie, que représente la ZCE pour les trous, est déplacée après la zone active.

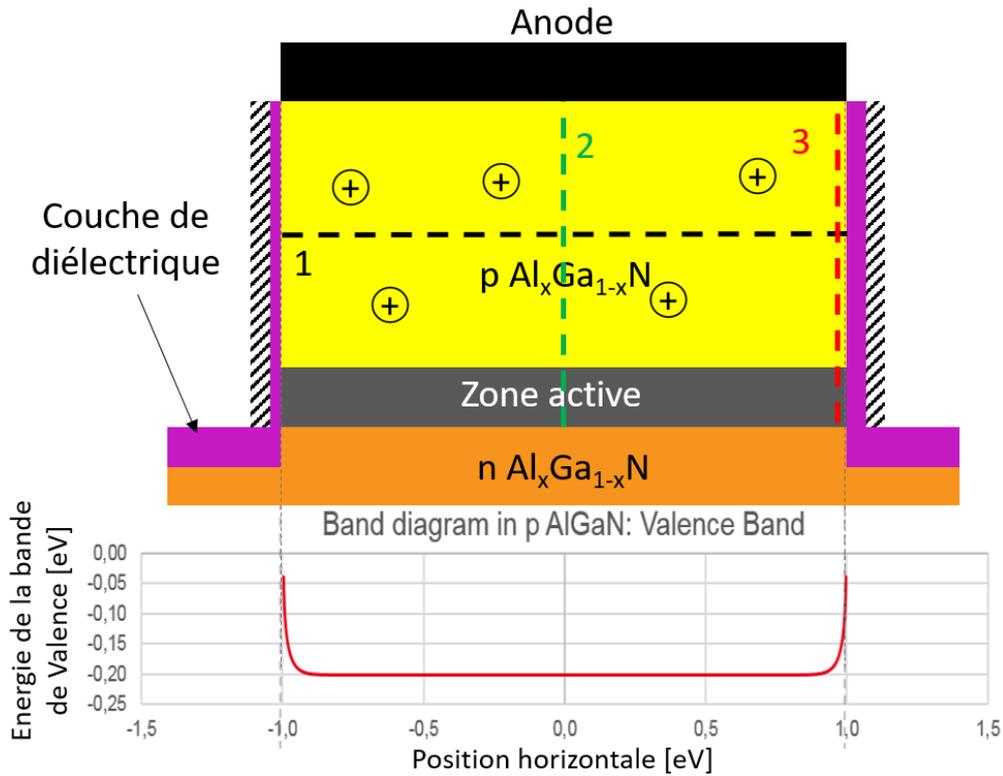


FIGURE II.5 – Diagramme de bande extrait latéralement dans la couche d' $Al_xGa_{1-x}N$ dopé p.

- la barrière d'énergie que représente l'EBL est amoindrie.
- les barrières d'énergie autour des puits sont elles aussi amoindries.

Ces phénomènes sont directement liés à la concentration de porteurs sous la grille :
La figure II.6.a nous montre que grâce au régime d'accumulation le ratio

$$\frac{\text{Nombre de trous dans les puits}}{\text{Nombre de trous dans les barrières}}$$

diminue près de la grille. Donc par le biais des équations II.4 et II.6 régissant la densité de trous en fonction de E_V et E_F , nous comprenons que la différence entre les énergies de valence des puits et des barrières diminue, ce qui facilite le passage du courant de trous. Le même phénomène s'applique au niveau de l'EBL.

Ainsi, pour le diagramme de bande pris au centre de la structure (en vert), les trous sont obligés de traverser une forte barrière de potentiel due à la jonction pn ainsi que des barrières de potentiel dues à la présence d'EBL et de barrières autour des puits. Alors que pour la courbe prise au niveau du canal de trous, la ZCE est décalée après la zone active, et les barrières des puits et l'EBL sont adoucies par l'accumulation de trous, les trous peuvent alors aller bien plus facilement dans la zone active.

Lorsque la DEL fonctionnera, les trous passeront donc par les flancs pour aller dans la zone active. Nous pouvons confirmer ce phénomène en étudiant à nouveau la structure avec un courant appliqué. Regardons dans la structure en vue en coupe, l'évolution des trous en fonction de la tension V_{anode} entre l'anode et la cathode en gardant fixe la tension $V_{grille} = -2V$ entre la grille et la cathode.

La figure II.7 montre l'évolution de la concentration de trous dans l' $Al_xGa_{1-x}N$ p, l'EBL et les puits quantiques en fonction de V_{anode} . Elle compare 2 cas : la μDEL classique et la μDEL à effet de champ.

Nous pouvons voir que :

- pour les 2 structures : les puits sont vides de trous pour $V_{anode} = 1V$.

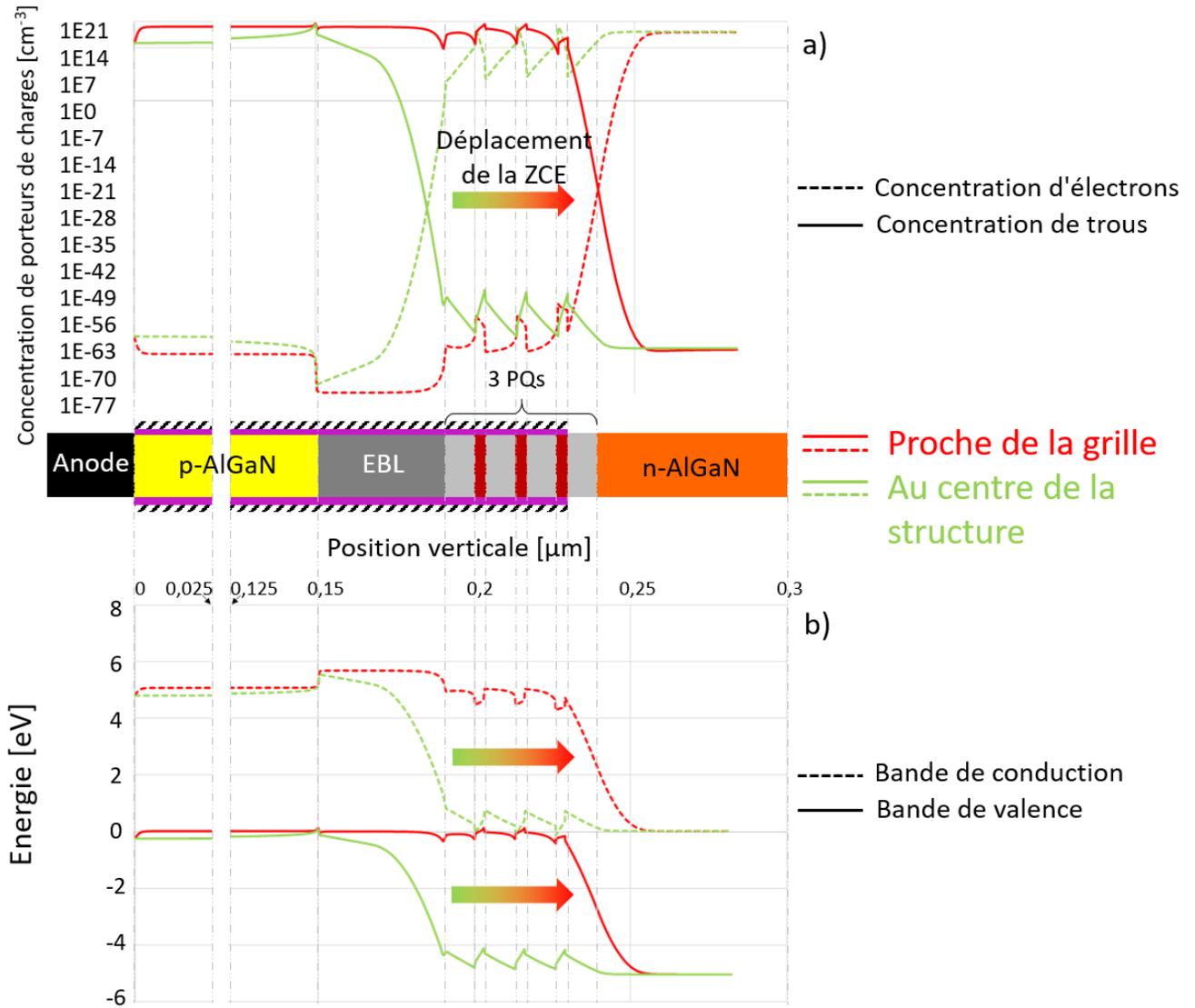


FIGURE II.6 – Diagramme de bandes, coupes verticales (pointillés 2 et 3 de la figure II.5) de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ p au début de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ n avec $V_{\text{anode}} = V_{\text{cathode}} = 0\text{V}$ et $V_{\text{grille}} = -7\text{V}$. La même échelle verticale est utilisée pour les 2 graphes.

- à $V_{\text{anode}} = 3\text{V}$ un canal de trous commence à se créer sous la grille pour la μDEL à effet de champ.
- à $V_{\text{anode}} = 5\text{V}$, les puits quantiques de la μDEL à effet de champ sont remplis de trous (localement jusqu'à 10^{20}cm^{-3}), alors que pour la μDEL classique les puits en sont démunis (environ 10^{12}cm^{-3} au maximum localement).
- il faut alors attendre d'avoir $V_{\text{anode}} = 8\text{V}$ pour avoir autant de trous dans les puits quantiques de la μDEL classique que dans la μDEL à effet de champ avec $V_{\text{anode}} = 5\text{V}$.

Nous voyons donc que pour la μDEL à effet de champ, les trous arrivent plus tôt dans la zone active que pour la μDEL classique. Cela justifie le changement de la valeur de tension à laquelle le TWPE est à son maximum (vu en figure II.3). La différence de TWPE est, elle, justifiée par plusieurs choses :

- les trous rentrent plus tôt dans la zone active grâce au déplacement de la ZCE, donc pour une tension plus faible et ainsi pour une énergie moins importante.
- les différentes barrières de potentiel sont adoucies par la présence du champ électrique, les trous vont donc aussi plus facilement dans la zone active.

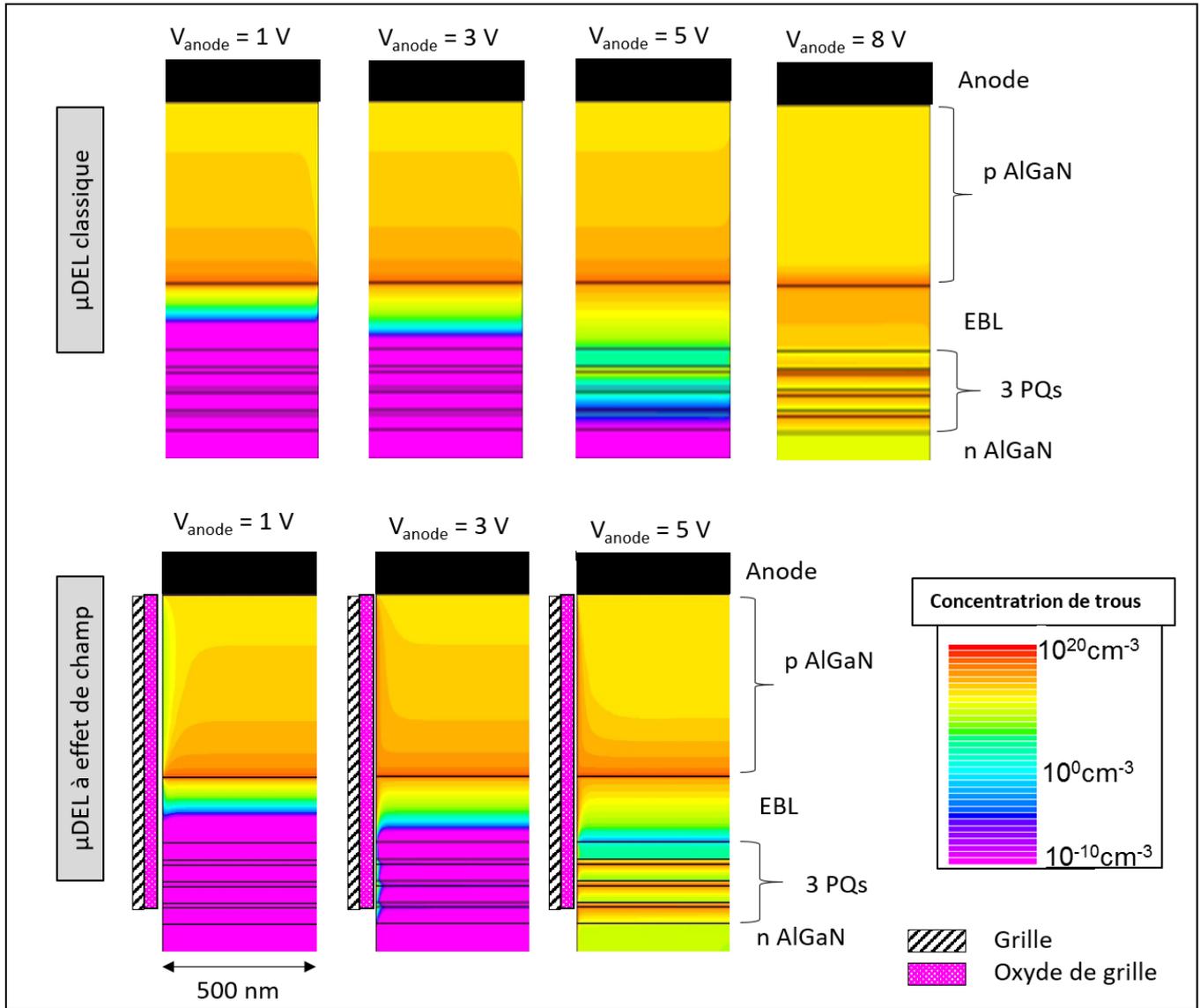


FIGURE II.7 – Évolution de la concentration de trous dans l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, l'EBL, et les puits quantiques en fonction de la tension d'anode.

Étudions à présent les courants dans la structure à effet de champ au rendement le plus élevé, mettons-nous à $V_{\text{anode}} = 5\text{V}$ et $V_{\text{gate}} = -2\text{V}$.

La figure II.8 représente une vue en coupe d'une demi-structure (nous pouvons retrouver la structure en utilisant la symétrie axiale). Nous voyons sur cette figure les densités de courant des porteurs représentées par un code couleur.

- dans la partie n (où il y a des flèches noires), nous observons la densité de courant d'électrons.
- dans la partie p et la zone active (où il y a des flèches blanches), la densité de courant de trous est représentée.

Ainsi nous pouvons constater que les trous attirés par la grille utilisent le canal sur le flanc pour aller dans la zone active, alors que les électrons repoussés par la grille vont rejoindre la zone active plus au centre.

Maintenant que nous connaissons la répartition spatiale des charges à leur entrée dans la zone active, nous pouvons nous intéresser à la répartition spatiale des recombinaisons dans les puits quantiques. La figure II.9.a illustre la répartition des porteurs (électrons et trous), et le taux de recombinaisons radiatives sur l'épaisseur d'un puits quantique, la figure II.9.b s'intéresse à la répartition de ces mêmes données, mais le long d'un puits quantique.

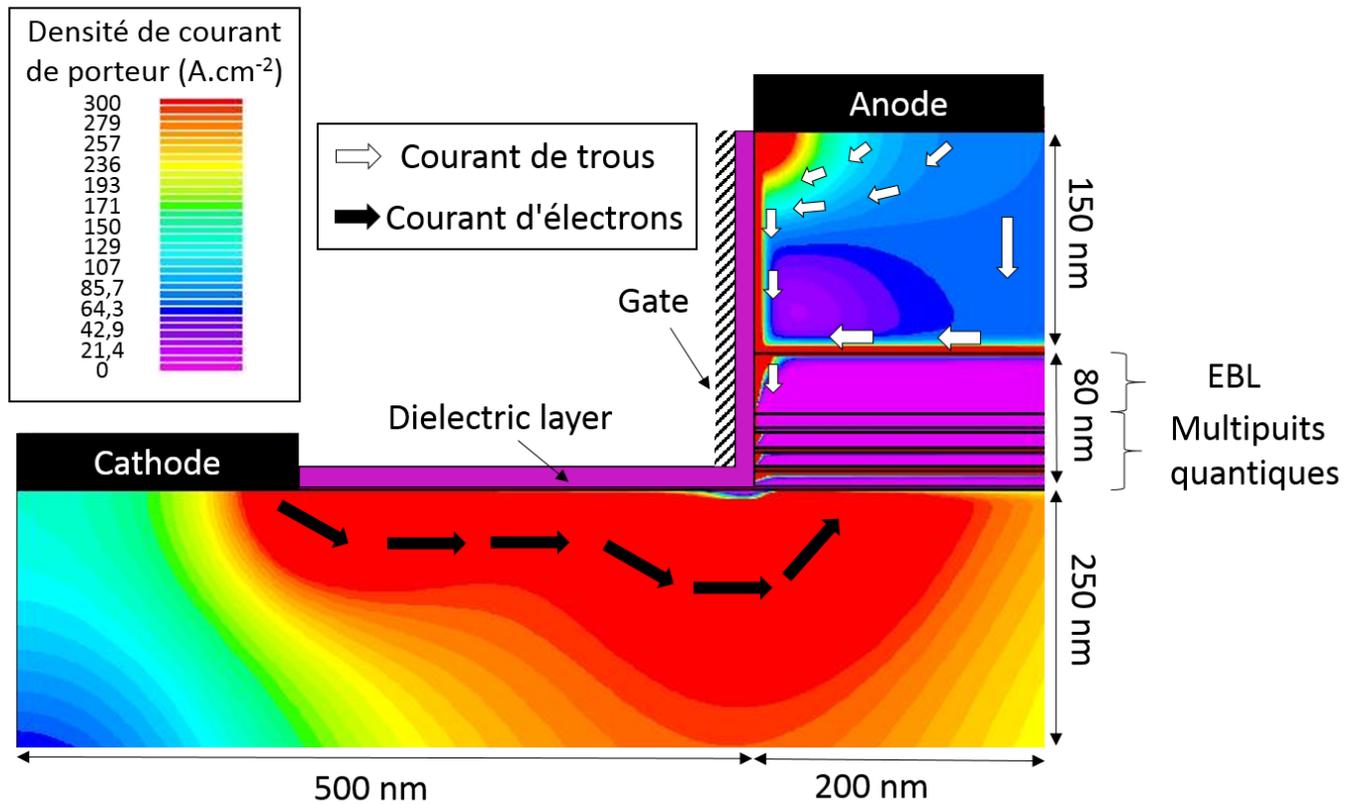


FIGURE II.8 – Représentation des déplacements des charges jusqu'aux puits quantiques.

Sur la figure II.9.a nous voyons que les électrons sont confinés d'un côté alors que les trous sont confinés de l'autre, ceci est dû à l'effet Stark induit par la piézoélectricité. En effet comme les puits quantiques en $Al_{0,5}Ga_{0,5}N$ sont enclavés par des barrières en $Al_{0,7}Ga_{0,3}N$, un fort champ piézoélectrique est induit et les bandes d'énergie sont courbées, donc les charges sont séparées. Même si cet effet limite les recombinaisons radiatives, la taille réduite des puits permet une bonne recombinaison. Nous pouvons observer que le taux de recombinaisons radiatives a son maximum à proximité de la concentration maximale de trous, ceci est dû à la grande mobilité des électrons.

Regardons à présent, sur la figure II.9.b), la répartition des charges et des recombinaisons le long du puits quantique, c'est à dire du bord au centre de la structure, là où le taux de recombinaisons est à son maximum (ligne en pointillés sur la figure II.9.a).

L'axe des abscisses de la figure II.9.b représente la position horizontale, elle est en échelle logarithmique, la valeur 0 correspond à l'interface entre le puits quantique et l'oxyde de grille. Nous pouvons donc voir qu'au plus près de la grille la concentration d'électrons est faible, donc le taux de recombinaisons radiatives est faible aussi. Au centre de la structure c'est le problème inverse, les trous sont moins nombreux donc le taux de recombinaisons est également faible. Le taux de recombinaisons radiatives est à son maximum à environ 2-3 nm de la grille, ce qui, sur une longueur de $1\mu m$, est très localisé. Cependant quand nous intégrons les recombinaisons radiatives sur la largeur du puits nous nous rendons compte que seulement 20% des recombinaisons se font à moins de 100 nm du bord, donc même si le pic de recombinaisons est sur le bord, celles-ci semblent rester relativement uniformes.

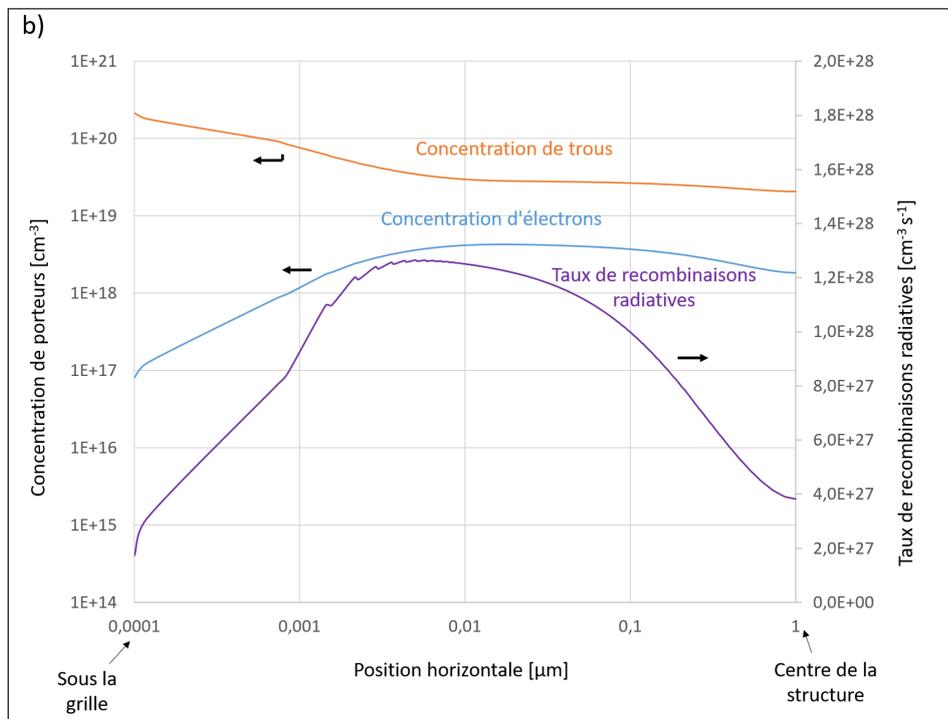
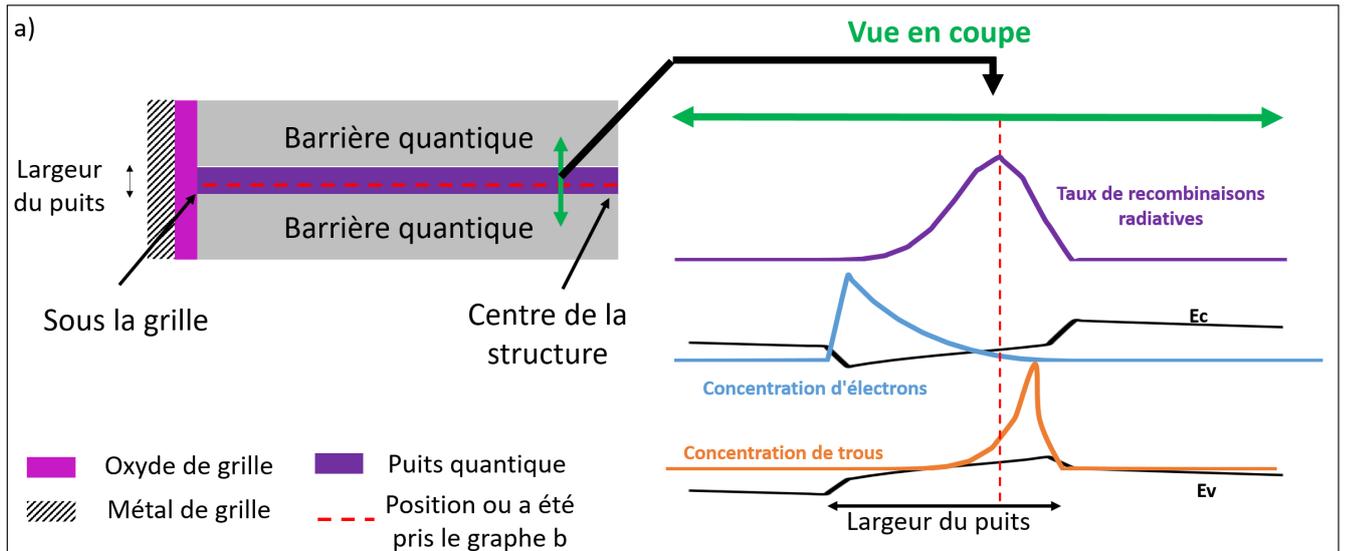


FIGURE II.9 – a) Représentation de la position verticale dans un puits quantique où ont été prises les mesures du graphe b. b) Taux de recombinaisons radiatives et concentration de porteurs le long d'un puits quantique du bord de la structure à son centre, données prises au maximum de recombinaisons, trait en pointillé sur le graphe a.

II.7 Robustesse de la structure de la DEL à effet de champ

Maintenant que le principe de la μDEL à effet de champ est vu, regardons ce qui pourrait limiter la création d'une telle μDEL . Le but de cette partie est donc d'étudier par le biais de la simulation différents paramètres pour déterminer lesquels sont limitants pour la μDEL à effet de champ.

II.7.1 Dopage p de l' $Al_xGa_{1-x}N$

Nous avons vu dans le chapitre I que l' $Al_xGa_{1-x}N$ avec une forte concentration d'aluminium était très difficile à doper de type p. En effet même si la concentration de dopants injectés et activés est élevée, seulement une faible partie sera ionisée. Comme le dopage p est l'un des points critiques de l' $Al_xGa_{1-x}N$, il est intéressant de voir l'impact de ce facteur sur la μDEL à effet de champ.

La figure II.10 montre le TWPE maximum en fonction du nombre de dopants injectés et activés dans la couche d' $Al_xGa_{1-x}N$ p, pour 2 structures la μDEL classique et à effet de champ.

La μDEL à effet de champ a été à l'origine imaginée pour parer au problème de faible dopage de la couche d' $Al_xGa_{1-x}N$ p. La figure II.10 montre qu'effectivement avec une structure à effet de champ un faible dopage de la couche p est moins limitant pour le WPE. Par exemple avec un dopage de $1 \times 10^{14} cm^{-3}$, la μDEL à effet de champ présente un rendement de l'ordre de 25%, alors que celui de la μDEL classique est quasiment nul. De plus pour des dopages plus importants, l'écart des rendements semble s'amenuiser.

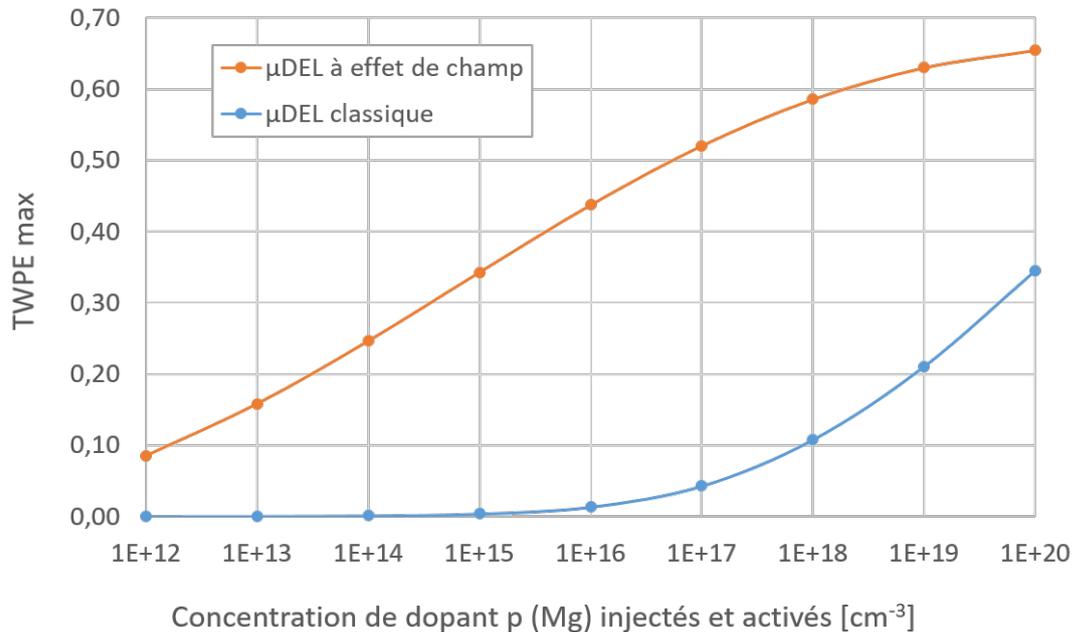


FIGURE II.10 – TWPE vs dopage de l' $Al_xGa_{1-x}N$ p.

II.7.2 Rayon de la mésa

Comme l'effet de champ s'applique sur les bords de la structure, il est plus grand quand nous optimisons la dimension de la surface de grille vis-à-vis du volume global de la μDEL . Pour la simulation, nous avons choisi des mésas de forme cylindrique pour des questions de simplification, en changeant le rayon de la mésa il est alors possible de changer le ratio

$$L_g/S_{DEL} = \frac{\text{Longueur de grille}}{\text{Surface de la } \mu DEL} [\mu m^{-1}] \quad (\text{II.21})$$

avec :

- Longueur de grille : la longueur de la grille sur les flancs de gravures.
- Surface de DEL, la surface planaire (plan c) des mésas.

Le ratio $\frac{\text{Longueur de grille}}{\text{Surface de la } \mu\text{DEL}} [\mu\text{m}^{-1}]$ (L_g/S_{DEL}) sera systématique nommé "ratio L_g/S_{DEL} " par la suite.

La figure II.11 présente le TWPE maximum en fonction du rayon de la mesa.

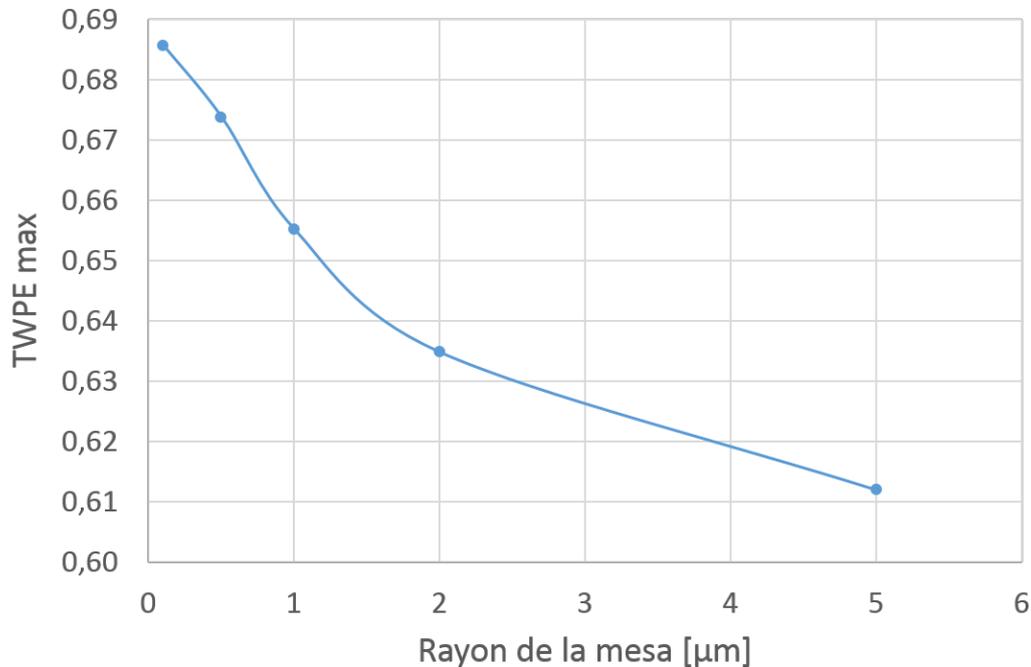


FIGURE II.11 – *TWPE en fonction du rayon de la mesa.*

Associé à cette figure, le tableau II.3, donne la relation entre le rayon de la mesa et le ratio L_g/S_{DEL} .

Rayon de la mesa [μm]	$\frac{\text{Surface de grille}}{\text{Volume de la } \mu\text{DEL}} [\mu\text{m}^{-1}]$
0.1	20
0.5	4
1	2
2	1
5	0.4

TABLE II.3 – *Tableau de correspondance entre rayon de la mesa et ratio L_g/S_{DEL} .*

Nous pouvons vérifier que le rendement maximum varie en fonction du rayon de la mesa, cependant même pour un rayon de $5\mu\text{m}$, la μDEL à effet de champ a un bon rendement. Il est donc possible de garder un rayon de mesa important afin d'éviter un procédé technologique trop compliqué.

II.7.3 Oxyde de grille

II.7.3.1 Épaisseur de la couche d'oxyde

La couche d'oxyde a technologiquement un rôle majeur, il faut qu'elle soit isolante électriquement, tout en étant suffisamment fine pour ne pas limiter l'effet de la grille.

Des simulations ont donc été faites pour déterminer l'importance de l'épaisseur de la couche d'oxyde. La figure II.12 montre le TWPE en fonction de la tension à l'anode, pour différentes épaisseurs d'oxyde.

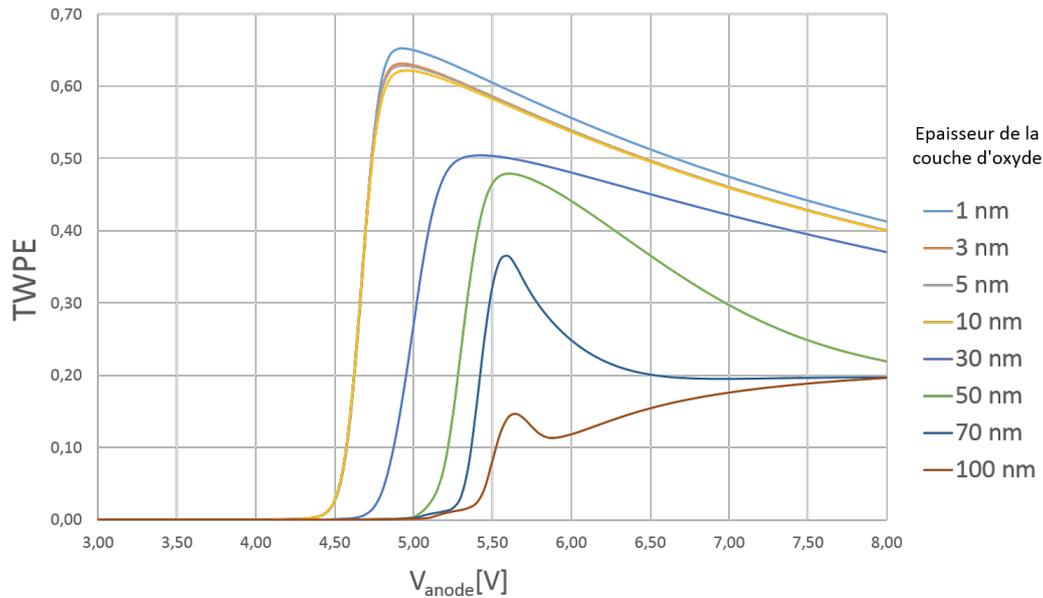


FIGURE II.12 – $TWPE$ en fonction de V_{anode} pour différentes dimensions de la couche de diélectrique, avec $V_{grille} = -2V$

Sur la figure II.12, nous observons une réduction des avantages de l'effet de champ (cf. partie II.5) avec la dimension de l'oxyde de grille, plus l'oxyde de grille est grand, moins le TWPE max est important et plus grande est la tension V_{anode} correspondant au TWPE maximum.

Plus l'épaisseur de la couche d'oxyde est importante, plus la tension à l'interface semiconducteur/oxyde va être faible, donc plus l'effet de champ sera faible. La tension à l'interface semiconducteur oxyde, va aussi dépendre de la nature de l'oxyde, en particulier de sa constante diélectrique. Ici pour rappel, nous travaillons avec un oxyde qui a les propriétés de l' Al_2O_3 i.e. avec une constante diélectrique de 9,3.

Cependant, nous pouvons présupposer qu'une forte tension de grille peut compenser une grande épaisseur d'oxyde. Étudions donc notre structure avec une couche d'oxyde importante et augmentons la valeur absolue de la tension V_{grille} . La figure II.13 propose une étude du TWPE en fonction de V_{anode} pour différentes tensions V_{grille} avec une couche d'oxyde de 100 nm.

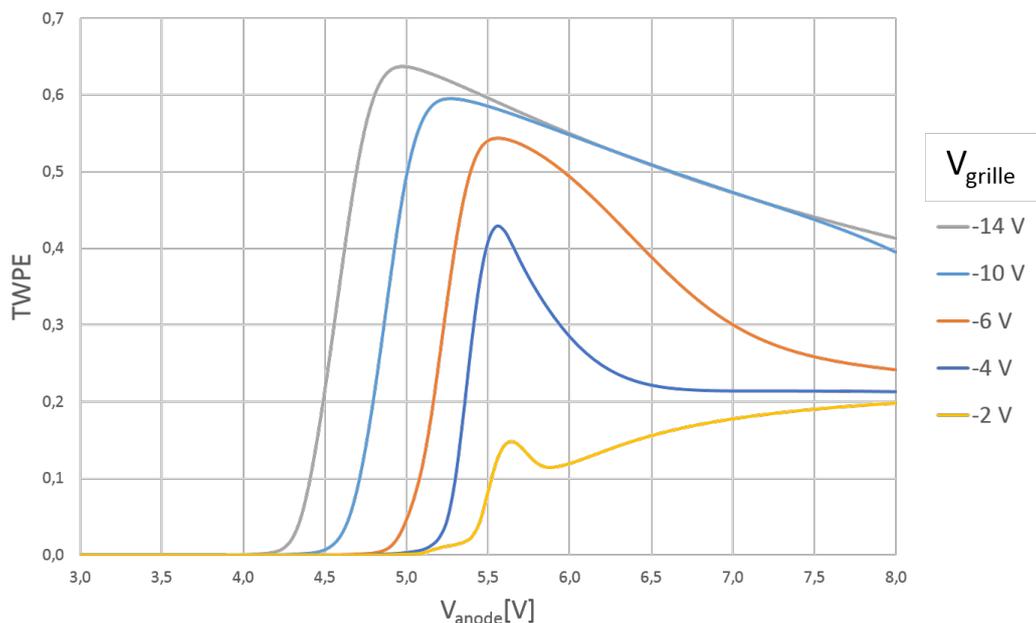


FIGURE II.13 – $TWPE$ en fonction de la tension de grille, pour une couche de diélectrique de 100 nm.

Comme attendu, une forte tension, appliquée entre la grille et la cathode, permet de compenser un oxyde de grille de taille importante. Cependant, il est tout de même préférable d'avoir un oxyde de faible dimension pour ne pas être obligé d'appliquer une telle tension sur la structure. D'un point de vue simulation, il n'y a aucune différence entre avoir un oxyde épais associé à une grosse tension et avoir un oxyde fin associé une plus faible tension ; cependant pour éviter des phénomènes d'échauffement il est préférable d'avoir un oxyde aussi fin que possible, mais ne générant pas de fuites, et une tension faible. Au cours de la thèse des épaisseurs entre 30 et 50 nm ont été utilisées.

II.7.3.2 Dépôt non-uniforme de l'oxyde de grille

Nous avons considéré jusqu'à présent que le dépôt de l'oxyde de grille sur les flancs de l' $Al_xGa_{1-x}N$ p était uniforme et égal à 10nm. Cependant en réalité suivant les procédés utilisés l'épaisseur variera le long du flanc. Dans Silvaco Atlas, nous ne pouvons définir de pente, tout est défini sur la base de rectangle. Cette non-uniformité de dépôt sera donc représentée par des paliers d'oxyde disposés en escaliers. Les figures II.14 et II.15 représentent les 2 possibilités de dépôt non-uniforme.

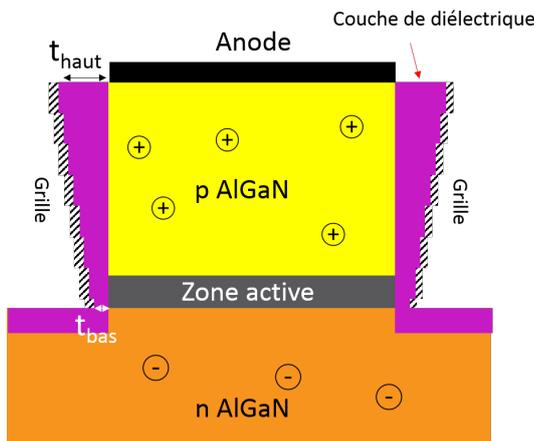


FIGURE II.14 – Dépôt de diélectrique anisotrope avec $t_{haut} > t_{bas}$.

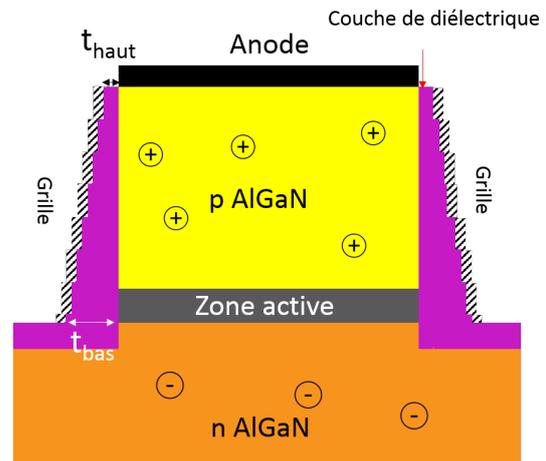


FIGURE II.15 – Dépôt de diélectrique anisotrope avec $t_{haut} < t_{bas}$.

Les figures II.14 et II.15 définissent ainsi les données t_{haut} et t_{bas} qui sont respectivement l'épaisseur de la couche d'oxyde de grille au niveau de l'anode et au niveau du bas de la zone active.

Nous avons simulé des structures correspondant à celles des figures II.14 et II.15, en faisant varier t_{haut} et t_{bas} . La figure II.16 présente le TWPE en fonction de V_{anode} pour t_{haut} fixé à 30 nm et t_{bas} variant de 10 nm à 50 nm.

La figure II.16 montre que les effets du champ électrique sont de plus en plus amoindris avec t_{bas} croissant. L'épaisseur de la couche d'oxyde au niveau des puits quantiques semble jouer un rôle significatif, car la diminution en TWPE est importante.

Regardons à présent le deuxième cas où t_{bas} ne varie pas (fixé à 30 nm), et que t_{haut} varie. La figure II.17 illustre ce cas, en montrant le TWPE en fonction de V_{anode} avec t_{bas} fixé à 30 nm et t_{haut} variant de 10 à 50 nm.

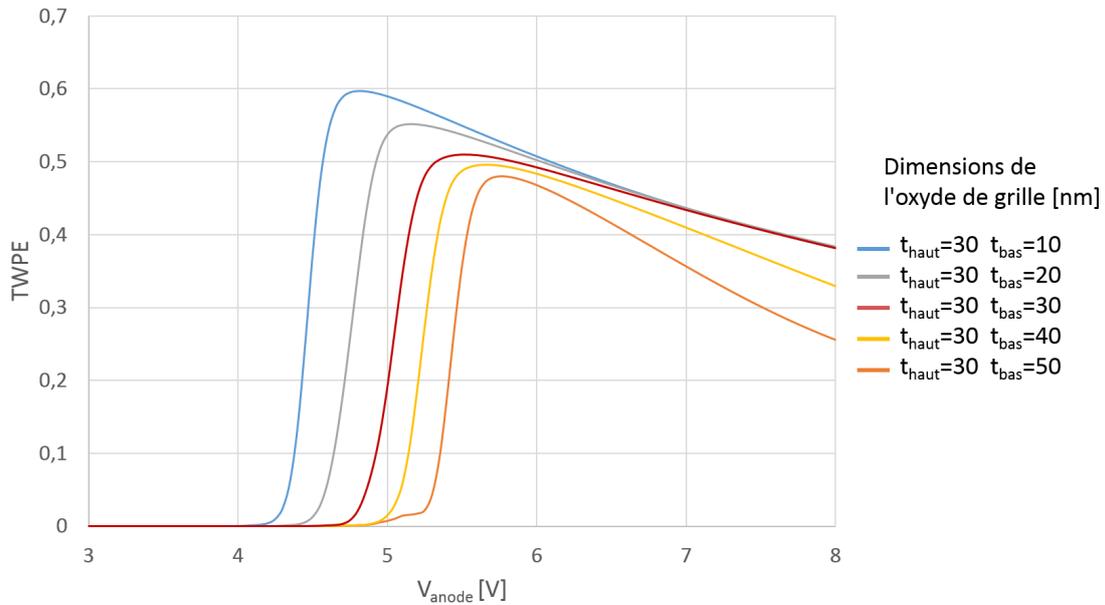


FIGURE II.16 – $TWPE$ en fonction de V_{anode} avec t_{haut} fixé à 30 nm, et t_{bas} qui varie entre 10 et 50 nm

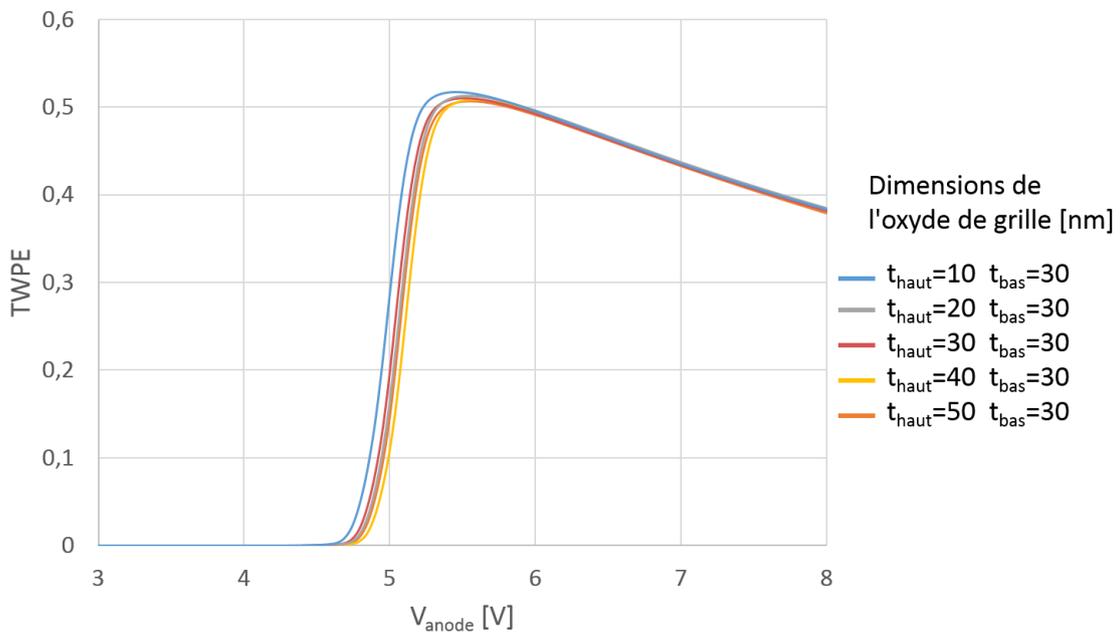


FIGURE II.17 – $TWPE$ en fonction de V_{anode} avec t_{bas} fixé à 30 nm, et t_{haut} qui varie entre 10 et 50 nm

Nous pouvons voir sur la figure II.17 que le TWPE ne varie presque pas avec t_{haut} . Nous pouvons donc en conclure que l'épaisseur importante va être celle au niveau des puits quantiques, mais une fois celle-ci contrôlée, le gradient d'épaisseur d'oxyde sur les flancs n'a pas de réelle importance.

II.7.3.3 Espaceur protecteur de l'anode

Comme vu au chapitre I, nous déposons usuellement un espaceur en SiO_2 pour protéger l'anode lors de la gravure de l' $Al_xGa_{1-x}N$. Cet espaceur est souvent relativement épais, et peut être profond suite

à une surgravure du métal d'anode et s'enfoncer dans l' $Al_xGa_{1-x}N$ p (voir partie I.5.3.2). La figure II.18, représente la structure μDEL à effet de champ avec un espaceur en SiO_2 protégeant l'anode ; y sont définis aussi les paramètres $t_{espaceur}$, largeur de l'espaceur autour de l'anode et $h_{espaceur}$, épaisseur de l'espaceur sous l'anode.

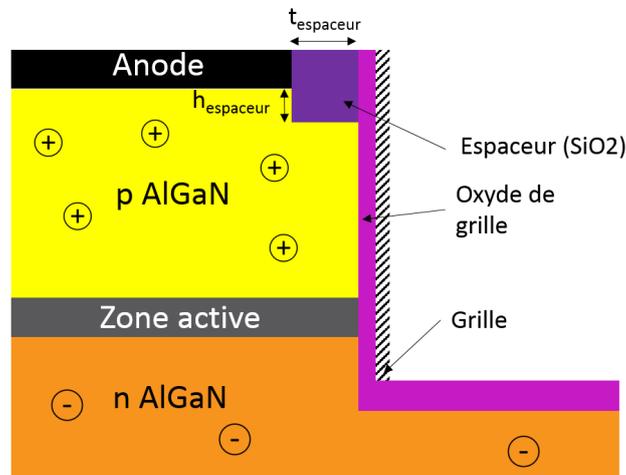


FIGURE II.18 – Représentation de l'espaceur dans la structure μDEL à effet de champ.

Cependant comme nous pouvons le voir, cet espaceur coupe le canal de trous entre l'anode et la grille. Et cet espaceur a communément des dimensions relativement importantes pour ce genre de dispositifs :

- $t_{espaceur}$ peut valoir entre 100 et 300 nm, suivant la dimension de la couche protectrice désirée.
- prenons $h_{espaceur} = 50$ nm ce qui correspond à un cas de surgravure relativement maîtrisée.

Regardons l'impact de la largeur de l'espaceur sur le TWPE. La figure II.19 représente le TWPE en fonction de V_{anode} pour différentes largeurs d'espaceur ($t_{espaceur}$).

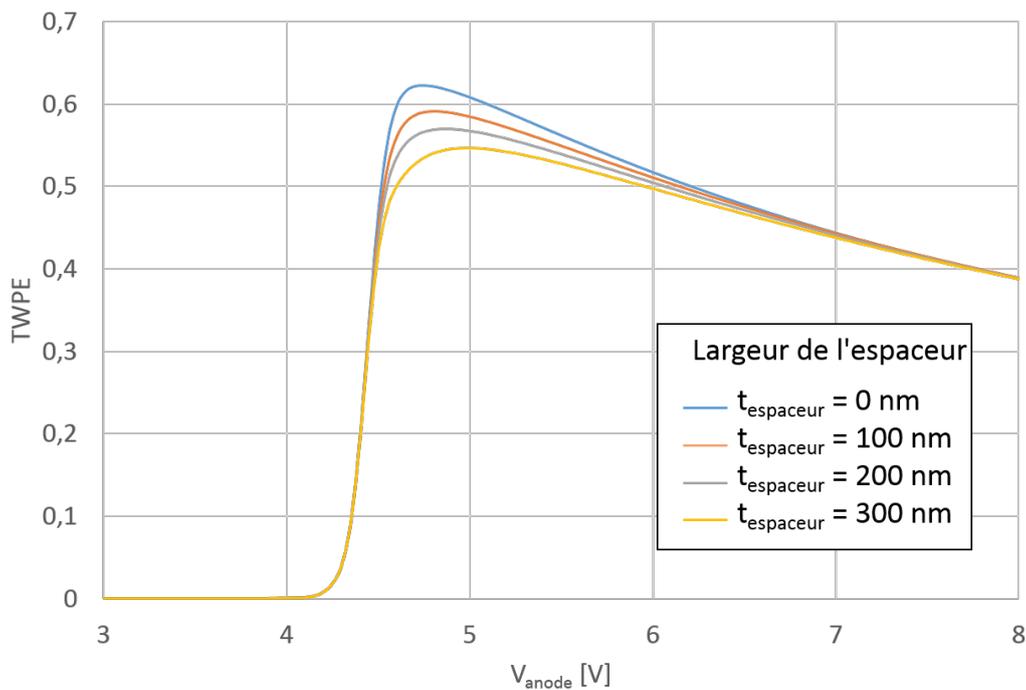


FIGURE II.19 – TWPE en fonction de V_{anode} pour différentes valeurs de $t_{espaceur}$, avec $h_{espaceur} = 50$ nm.

Nous pouvons voir donc que le TWPE est réduit par la présence de cet espaceur. Il reste cependant toujours bien plus élevé que pour la μDEL classique. Toutefois, il serait intéressant de limiter la dimension de cet espaceur pour optimiser l'effet de champ. Par la suite, des technologies sans espaceurs seront réalisées avec un métal anode choisi pour être résistant à la gravure de la méso (par exemple du platine).

II.7.4 La gravure de la méso

II.7.4.1 Longueur de grille

Lors de la fabrication de μDEL , il faut graver les couches qui couvrent l' $Al_xGa_{1-x}N$ dopé n afin d'accéder à la cathode, et ainsi définir la méso. Cependant comme les différentes couches de la structure sont de nature chimique proche, il est compliqué d'arrêter la gravure à un endroit précis. Et dans le cas de la μDEL à effet de champ, le moment où l'on arrête la gravure définit la profondeur de la grille. La figure II.20 illustre 3 cas de figure :

- la figure II.20.a illustre le cas où la gravure est arrêtée trop tôt, la grille s'arrête dans le p- $Al_xGa_{1-x}N$ et le canal de trous ne va pas jusqu'aux puits quantiques : on parle de sous-gravure.
- la figure II.20.b illustre le cas idéal, la grille s'arrête à la fin des puits quantiques.
- la figure II.20.c illustre le cas où la gravure est arrêtée trop tard, le canal continue jusque dans le n- $Al_xGa_{1-x}N$: on parle de surgravure.

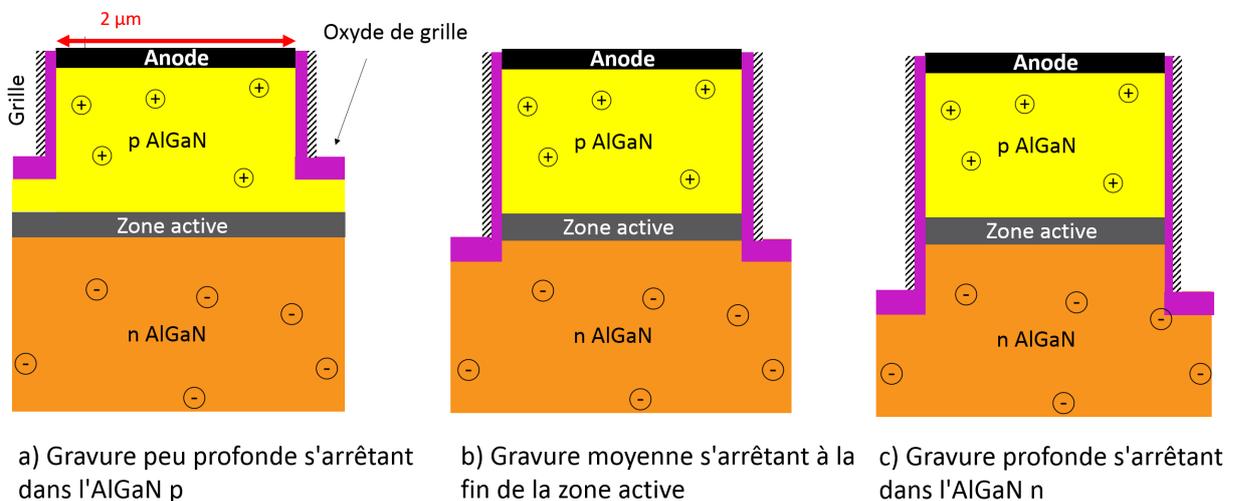
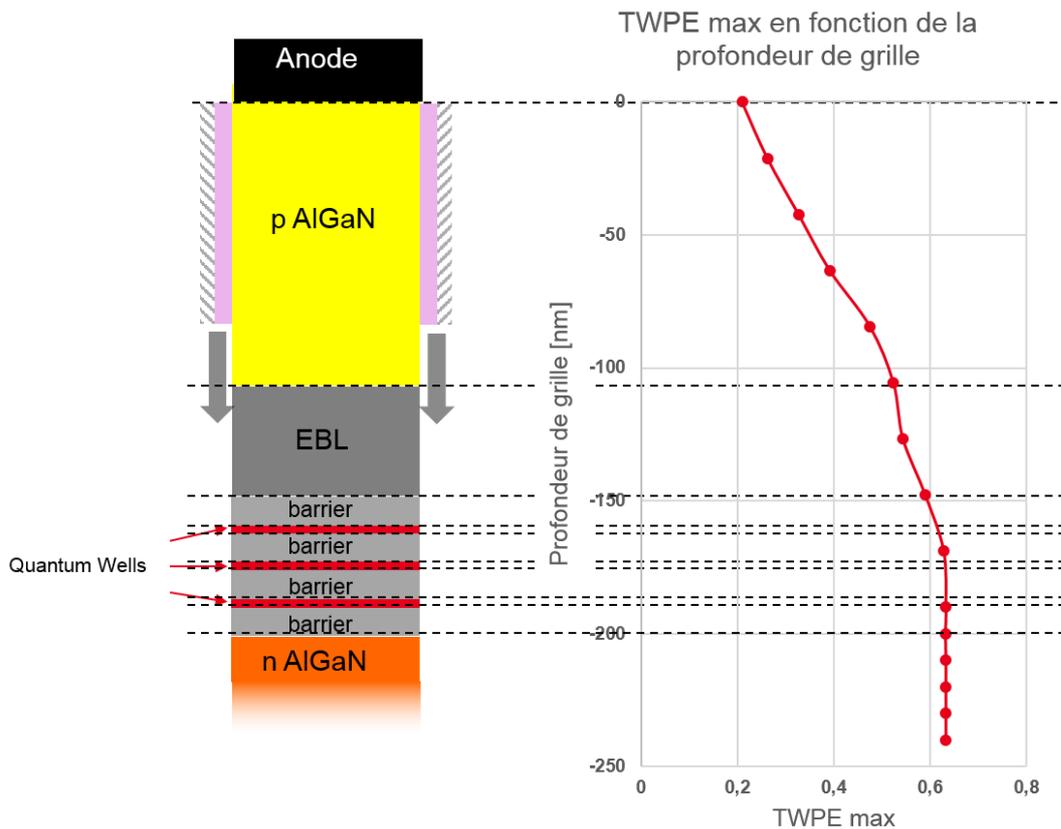


FIGURE II.20 – Exemple de l'impact de différentes gravures sur l'allure de la μDEL .

Il est compliqué d'arrêter la gravure précisément à la bonne profondeur, c'est pourquoi il ne sera pas possible d'avoir toujours le cas de la figure II.20.b. Technologiquement, il est alors intéressant de savoir s'il est préférable de se retrouver dans le cas de la figure II.20.a ou c, et de mesurer l'impact de cette profondeur de gravure sur le rendement.

La figure II.21 montre le TWPE en fonction de la profondeur de grille. Pour des questions de lecture, la profondeur de grille est sur l'axe vertical, un schéma à gauche représente à quelle couche correspond chaque profondeur, et le TWPE maximum est sur l'axe horizontal.


 FIGURE II.21 – $TWPE$ en fonction de la profondeur de gravure.

La figure II.21 nous montre que :

- pour une profondeur de gravure nulle, le $TWPE$ correspond logiquement à celui d'une μDEL classique.
- le $TWPE$ croît avec la profondeur de gravure, jusqu'au dernier puits de la zone active.
- le $TWPE$ reste constant si la gravure dépasse les puits. Cela s'explique avec la figure II.6, en effet une gravure plus profonde ne va pas décaler la ZCE dans la couche n, la forte concentration d'électrons empêche ce phénomène. À la fin de la zone active, les trous vont donc être bloqués par la barrière de potentiel que représente la ZCE, et vont diffuser dans les puits quantiques.

Ainsi il va être choisi par la suite de réaliser une gravure plus profonde pour s'assurer que le canal traverse entièrement la zone active.

II.7.4.2 Dommages dus à la gravure

Comme vu au chapitre I, la gravure d'une méso pourrait être endommageante pour les surfaces ayant vu le plasma. Le cas de la μDEL à effet de champ est illustré sur la figure II.22 : les surfaces horizontales, mais aussi verticales (les flancs de gravures) pourraient être endommagées.

Comme dans cette structure les dommages impactant la surface de l' $Al_xGa_{1-x}N$ dopé n n'ont pas d'effets sur la structure, nous allons étudier les dommages présents sur les flancs de l' $Al_xGa_{1-x}N$ p qui pourraient détériorer les canaux de trous.

Il a été décidé de simuler ces dommages en changeant localement le temps de recombinaison Shockley-Read-Hall dans la zone endommagée. Cette zone a été représentée sur la figure II.23.

Sachant que le temps de recombinaison SRH est défini comme étant de $3 \times 10^{-9} s$ dans le matériau massif [82], le temps de recombinaison SRH dans la zone endommagée a été changé pour différentes épaisseurs de cette zone. La figure II.24 représente le maximum de $TWPE$ en fonction de différents paramètres d'endommagement : l'épaisseur de la zone endommagée ($t_{endommagée}$) et le taux d'endom-

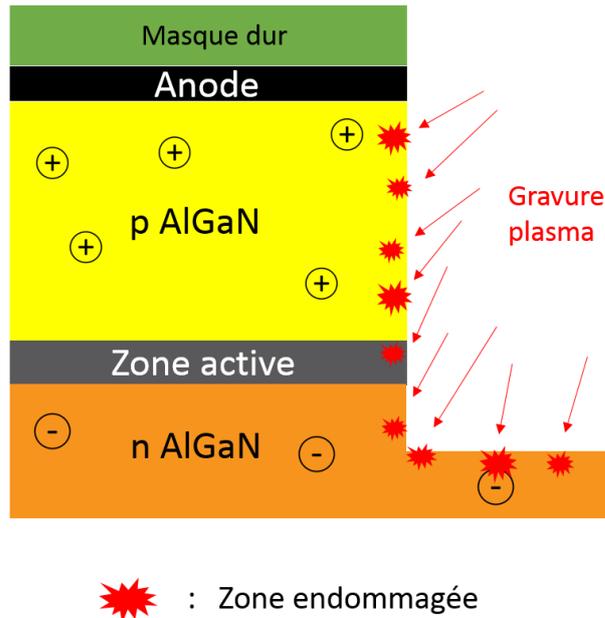


FIGURE II.22 – Représentation des dommages dus au bombardement ionique lors de la gravure plasma.

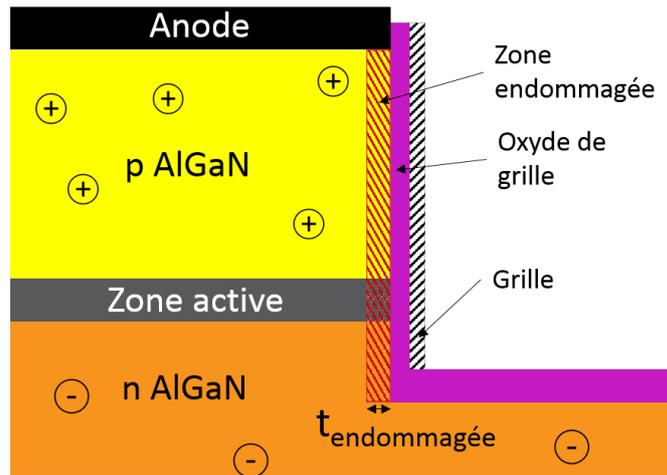


FIGURE II.23 – Représentation de la zone considérée endommagée par la gravure.

magement représenté par le temps de vie SRH. Pour le TWPE de la μDEL classique représenté en pointillé vert, le temps de recombinaison SRH est pris uniformément égal à $3 \times 10^{-9} s$.

Nous pouvons observer que l'endommagement est un point critique de la technologie à effet de champ. Un fort endommagement de cette zone va fortement diminuer le TWPE, nous pourrions donc même avoir un rendement plus faible que dans une μDEL classique. Comme la littérature donne très peu d'informations sur les temps de vie SRH de zone endommagée suite à une gravure, il va falloir donc s'assurer d'avoir une surface très peu endommagée, pour que la DEL à effet de champ fonctionne. Cependant, si nous regardons la courbe violette, nous nous rendons compte que même avec un temps de recombinaison SRH 100 fois plus court que dans le matériau massif nous conservons quand même un rendement supérieur à 30%.

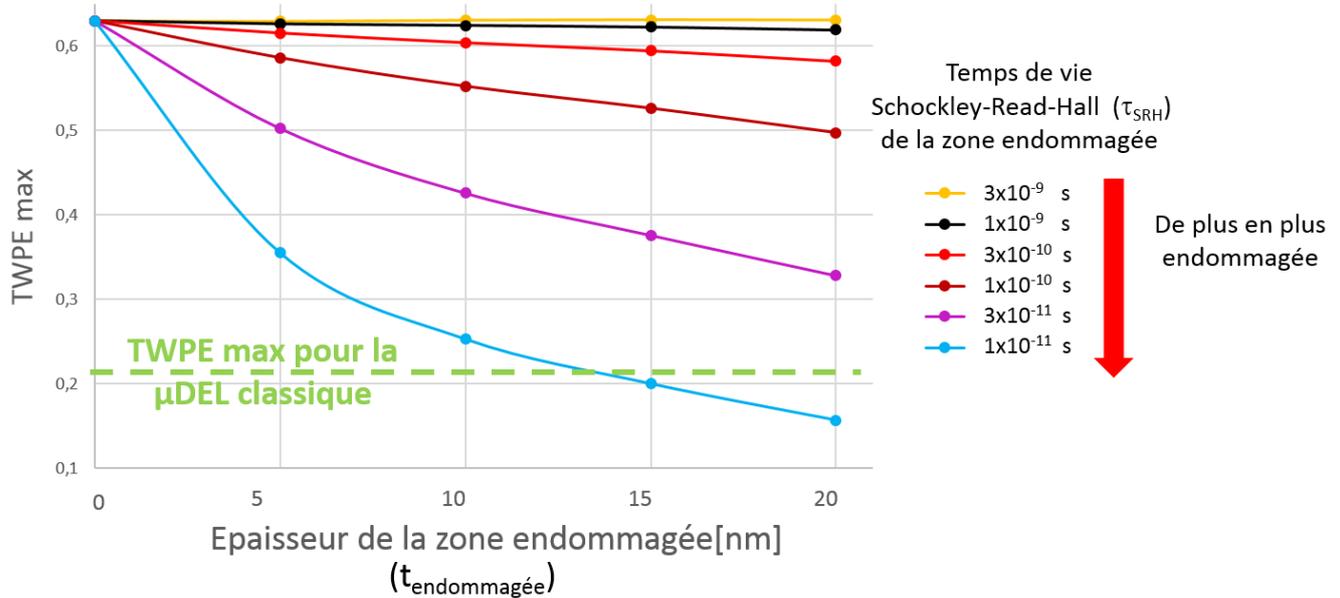


FIGURE II.24 – WPE en fonction de l'endommagement des flancs.

Résumé du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons vu que la structure à effet de champ semble très prometteuse : elle propose un rendement TWPE 3 fois supérieur à la structure classique, pour une tension plus faible. Nous avons analysé le principe de fonctionnement des canaux de trous pour comprendre les souplesses et contraintes technologiques liées à la réalisation technologique d'une telle DEL ; nous avons démontré que :

- nous pouvons accepter une surgravure de la méso : pour nous assurer de graver plus profondément que la zone active, malgré la non-uniformité du processus de gravure, nous visons une surgravure de 500 nm.
- nous pouvons utiliser un oxyde de grille épais pour limiter la probabilité de courant de fuite entre le semiconducteur et la grille, il suffirait alors d'appliquer une plus forte tension de grille pour avoir le même effet de champ. Cependant, une plus forte tension implique une chauffe plus importante, et un bon compromis entre effet de chauffe et courant de fuite serait d'utiliser un oxyde entre 30 et 50 nm d'épaisseur.

Et il est préférable de :

- s'affranchir de l'espaceur protecteur de l'anode : un métal d'anode résistant à la gravure de la méso sera choisi.
- optimiser le ratio $\frac{\text{Longueur de grille}}{\text{Surface de la } \mu\text{DEL}}$: des structures avec de forts ratios ($\simeq 0.13 \mu\text{m}^{-1}$) seront imaginées.
- d'optimiser l'état de la surface des flancs de gravure qui serait très limitant pour avoir un bon TWPE : une division par 3 du TWPE a été simulée.

Ce dernier point étant réellement peu étudié par la littérature et se révélant critique, le chapitre III étudiera la nature des défauts de flancs de gravure et comment s'en affranchir.

Chapitre III

Étude des flancs de gravure

Le chapitre précédent a montré que la qualité des flancs de gravure allait être primordiale pour le bon fonctionnement des DELs-UV à effet de champ, ce chapitre va se concentrer sur leur étude :

- nous allons commencer par introduire les épitaxies que nous allons utiliser au cours de ce travail. Cette présentation sera faite avec une caractérisation par analyse de spectrométrie de masse des ions secondaires, Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS), puis différentes études de photoluminescence et de résistivité de couche auront pour but de montrer l'hétérogénéité des plaques commandées. Toute hétérogénéité importante limiterait la pertinence de résultats quantitatifs.
- puis nous présenterons les différentes gravures sur lesquelles nous nous appuyerons au cours de ce travail, et leurs spécificités.
- au final, pour chacune des gravures étudiées, nous allons analyser les flancs de gravures avec de multiples outils de caractérisation. Le but étant de déterminer la nature des défauts de gravure, et de les quantifier d'une gravure à l'autre.

III.1 Plaques étudiées

Des plaques du commerce en $Al_xGa_{1-x}N$ ont été commandées pour étudier les gravures. Malheureusement, face aux difficultés pour trouver des jonctions avec une forte concentration x ($x \simeq 0.7$) dans l' $Al_xGa_{1-x}N$, nous nous sommes contentés d'une concentration $x < 0.25$, les jonctions sélectionnées et commandées émettent alors entre 365 et 370 nm. Présentons dans cette partie ces épitaxies, en commençant par une étude de l'empilement puis en étudiant leur homogénéité via une étude de photoluminescence et une étude de résistivité de couche.

Le tableau III.1 décrit l'empilement, fourni par le vendeur, des couches des jonctions commandées :

Couche	épaisseur	dopage	matériau
Couche p	150 nm	Mg : 3.5×10^{19}	$Al_{0.18}Ga_{0.82}N$
EBL	25 nm	Mg : 1×10^{19}	$Al_{0.25}Ga_{0.75}N$
8 Puits quantiques	13 nm par paire puits/barrière	Si : 1×10^{18}	$In_{0.02}Ga_{0.98}N/Al_{0.2}Ga_{0.8}N$
HBL	80 nm	Si : 2×10^{18}	$Al_{0.23}Ga_{0.77}N$
Couche n	2.4 μm	Si : 3×10^{19}	$Al_{0.04}Ga_{0.96}N$

TABLE III.1 – Tableau descriptif de l'empilement de couches des DELs commandées.

Une analyse SIMS a été réalisée sur l'une des plaques afin de déterminer plus précisément sa composition.

III.1.1 SIMS

Une analyse SIMS est un procédé d'analyse de surface qui consiste à bombarder la surface d'un échantillon avec un faisceau d'ions. La matière est alors pulvérisée et partiellement ionisée. Ces ions sont alors accélérés vers un spectromètre de masse, qui les analyse pour déterminer la composition de la couche. Comme en bombardant la couche celle-ci est gravée, il est alors possible de déterminer des profils de concentration d'éléments en fonction de la profondeur. Le SIMS est la technique d'analyse de surface la plus sensible, mais l'interprétation quantitative et précise des résultats en particulier provenant d'alliages est compliquée [91].

Sensibilité de la technique : cette technique a une limite de détection de 1 ppm et une résolution en profondeur inférieure à 20 nm.

Contraintes : c'est une méthode de caractérisation destructive.

Pourquoi l'utiliser : nous l'utilisons pour déterminer l'empilement réel de nos couches pour vérifier et préciser les données constructeurs.

La figure III.1 montre la concentration d'aluminium du sommet de la couche p ($x=0$) jusqu'à la couche n (à partir de $x=0.46 \mu\text{m}$). La concentration d'aluminium est donnée en coups/s. Nous pouvons remonter normalement aux valeurs numériques grâce à un calibrage fait sur des échantillons étalons de matériaux bruts cependant comme les alliages se comportent différemment des matériaux bruts, leur quantification n'est pas toujours pertinente, nous ne verrons donc pas, ici, les résultats de cette analyse.

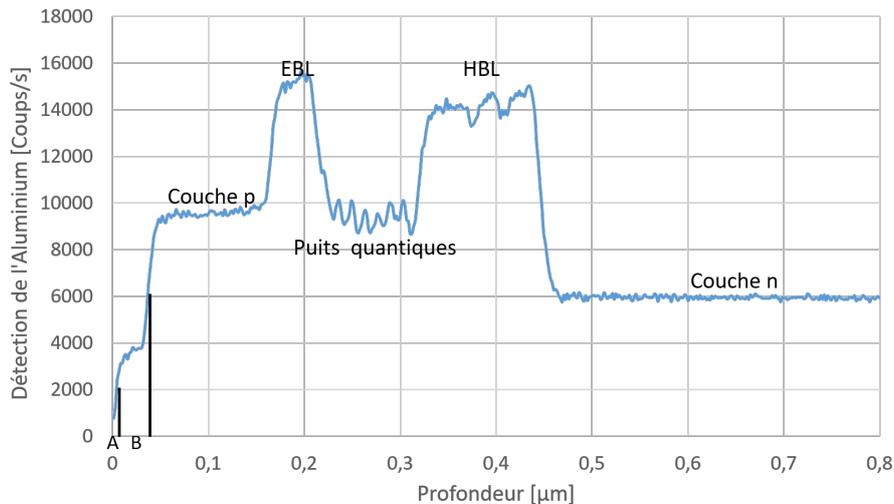


FIGURE III.1 – Analyse SIMS d'une des plaques commandées.

Nous distinguons bien les différentes couches, cependant nous pouvons nous apercevoir que, contrairement aux informations données par le constructeur, en surface la quantité d'aluminium diminue fortement en 2 paliers : un premier à la surface de 8 nm (Zone A), et un deuxième juste en dessous de 29 nm d'épaisseur (Zone B).

Nous pouvons donc supposer que la concentration d'aluminium dans l' $Al_xGa_{1-x}N$ a été diminuée sur les dernières couches jusqu'à avoir, éventuellement, une fine couche de GaN en surface pour faciliter le contact électrique, ceci aurait été réalisé durant l'épitaxie en baissant à 2 reprises la concentration d'aluminium (zone A et B sur la figure III.1).

De la figure III.1, les épaisseurs des différentes couches peuvent être mesurées. Cependant, les premiers points de l'analyse peuvent être des artefacts de mesure. En effet lors du bombardement ionique d'un échantillon, une partie des ions est implantée dans ce dernier. La profondeur de l'implantation est

déterminée par l'énergie et l'angle d'incidence des ions. Ainsi, dans un premier temps, la concentration de l'espèce implantée croît avec la durée du bombardement avant d'atteindre une concentration maximale. Il existe alors un intervalle de temps donné, en début de mesure, où le nombre d'ions implantés est plus important que le nombre d'atomes, de l'espèce implantée, qui est pulvérisé. Ceci constitue un régime transitoire [92] qui rend compliqué l'interprétation des premiers points : les points de mesure de la zone A pourraient être faussés.

Le tableau III.2 présente les données déduites de la figure III.1.

Couche	Zone A	Zone B	Couche p	EBL	puits quantiques	HBL
Épaisseur	8 nm	29 nm	130 nm	43 nm	100 nm	137 nm

TABLE III.2 – Mesures des épaisseurs à partir de l'analyse SIMS figure III.1. Mesures faites en mesurant les paliers à mi-hauteur des zones transitoires, avec une précision de $\pm 3\text{nm}$

Maintenant qu'une étude SIMS a été réalisée pour préciser la composition des épitaxies nous allons étudier leur homogénéité. Ce travail est important, car il permet de justifier, ou non, des études comparatives entre différentes plaques ou zones d'une plaque.

III.1.2 Étude de l'homogénéité des plaques

III.1.2.1 Photoluminescence

Pour étudier l'homogénéité des plaques, nous allons commencer par les étudier en photoluminescence : d'abord des plaques vierges, puis des plaques architecturées. La figure III.2 montre à quoi ressemble un spectre obtenu par photoluminescence (dans ce cas sur une plaque vierge). Pour chaque spectre, nous étudierons le maximum : sa valeur (en mV) et sa position (en nm). Ici, nous avons un pique centré autour de 368 nm, avec une amplitude de 5 mV.

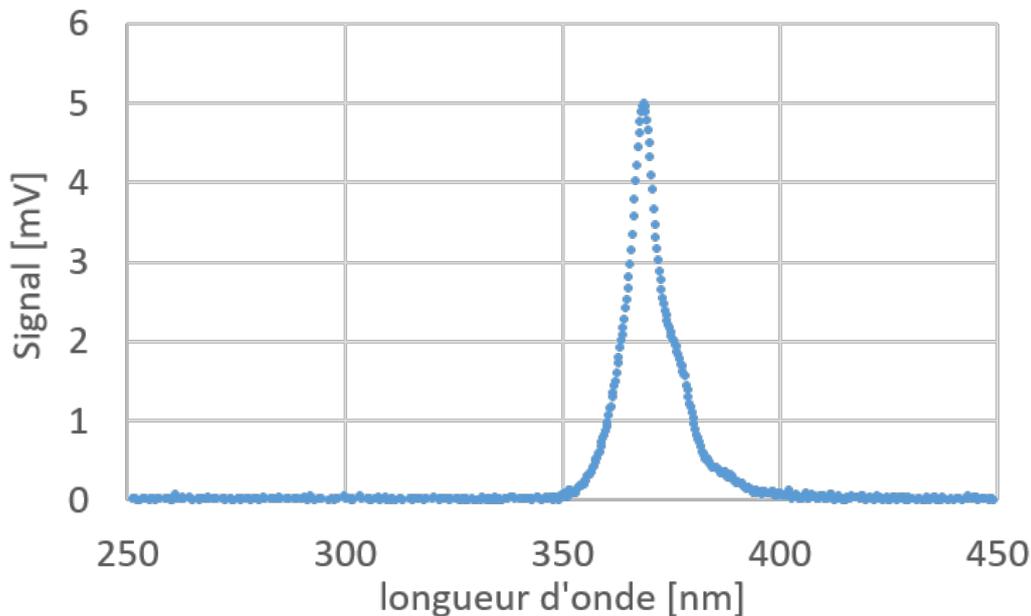


FIGURE III.2 – Spectre de photoluminescence obtenu sur une plaque du commerce vierge de tout processus technologique.

Plaques vierges Pour faire une étude de l'homogénéité, nous avons réalisé des cartographies en photoluminescence sur deux plaques achetées (figures III.3.a et b).

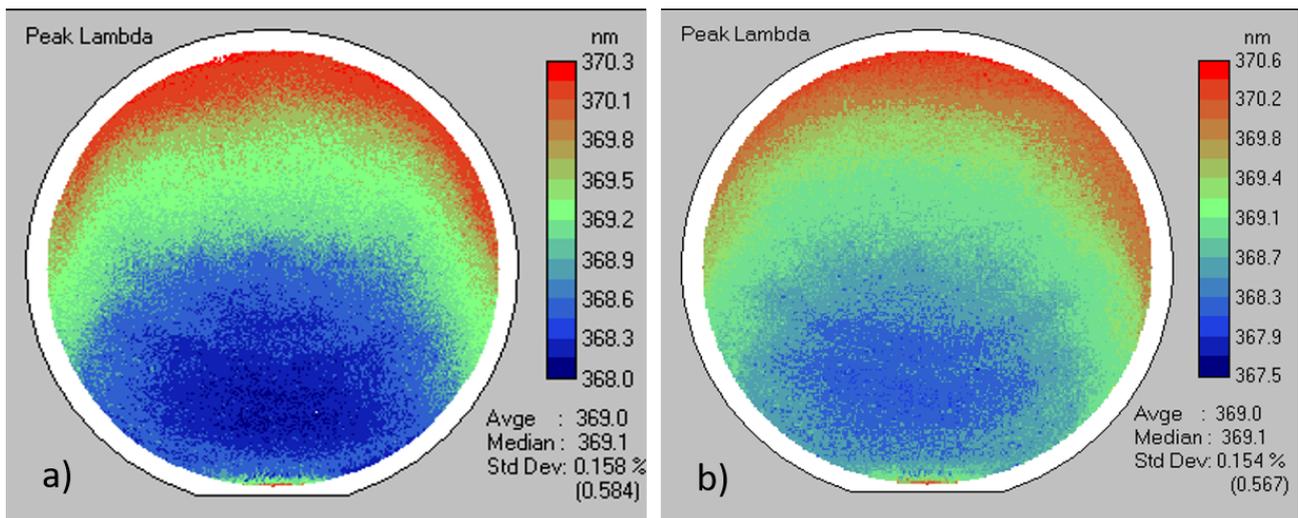


FIGURE III.3 – Cartographie des longueurs d’onde sur deux plaques (a et b) du commerce vierges.

Les longueurs d’onde émises ne varient pas beaucoup que ce soit sur une plaque, ou d’une plaque à l’autre. Regardons à présent l’intensité du signal associé (en volt) sur les figures III.4.a et b.

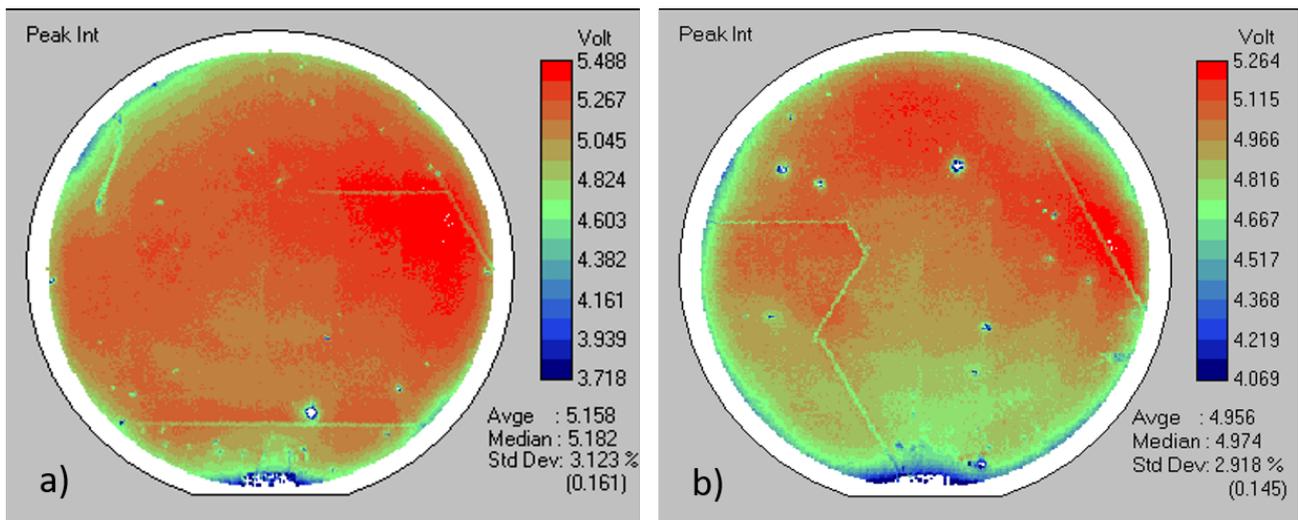


FIGURE III.4 – Cartographie des intensités du signal aux longueurs d’onde référencées (cf figure III.3) sur deux plaques du commerce vierges.

L’intensité du signal est moins homogène, en particulier sur une même plaque elle varie de 3.7 volts à 5.4 volts. De plus, nous pouvons remarquer la présence de défauts et fissures.

Ainsi la photoluminescence montre que l’émission en longueur d’onde est homogène sur la plaque, mais que l’intensité émise varie beaucoup.

Plaques architecturées Regardons à présent des plaques architecturées qui ont subi les mêmes processus, malgré une unique différence : une rotation de 90 ° du jeu masque d’une plaque à l’autre. L’impact de cette rotation fait que dans un cas des flancs de gravures sont parallèles au plan a et dans l’autre au plan m. Il s’agit en réalité de plaques, avec des DELs à effet de champ, que je vais présenter dans le chapitre IV. Regardons tout d’abord la cartographie de la longueur d’onde sur les figures III.5.a et b.

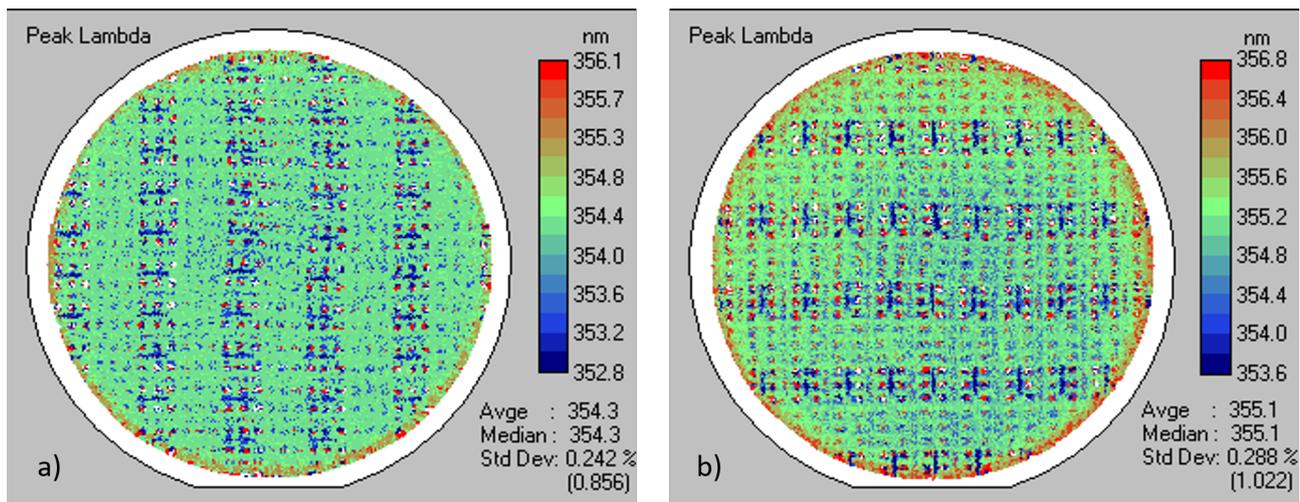


FIGURE III.5 – Cartographie des longueurs d’onde sur deux plaques (a et b) du commerce architecturées.

Nous pouvons tout d’abord remarquer que la plage de longueur d’onde émise n’est pas celle des puits quantiques. Effectivement, les longueurs d’onde émises correspondent à un matériau en $Al_xGa_{1-x}N$, nous regardons ici majoritairement le semiconducteur n (pour les DELs à effet de champ, le semiconducteur p est lui majoritairement recouvert par du platine). Regardons à présent l’intensité associée sur les figures III.6.a et b.

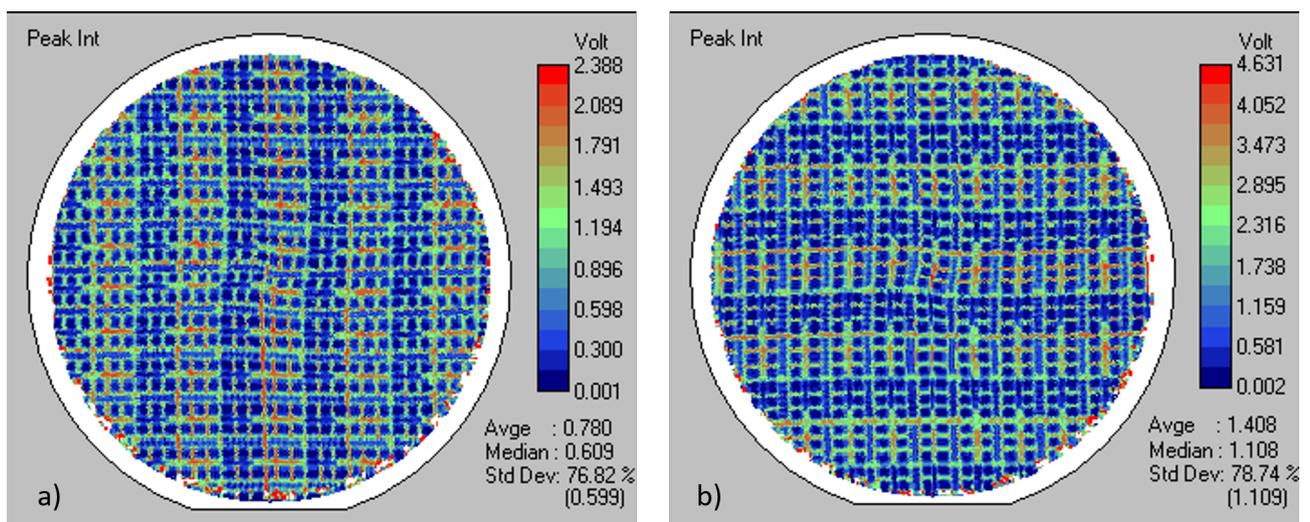


FIGURE III.6 – Cartographie des intensités du signal aux longueurs d’onde référencées (cf figure III.5) sur deux plaques du commerce architecturées.

L’intensité varie, ici, d’un rapport 2 d’une plaque à l’autre. Comme les longueurs d’onde correspondent et que les plaques ont subi le même traitement, il est très peu probable que nous n’analysons pas la même couche d’une plaque à l’autre. Par conséquent, cette énorme variation d’intensité doit probablement venir d’une variation de la qualité de l’ $Al_xGa_{1-x}N$ dopé n.

L’étude de l’homogénéité des structures par photoluminescence est terminée, étudions, à présent, le comportement électrique des structures.

III.1.2.2 Étude électrique

Dans ce paragraphe, nous allons regarder l’évolution de la résistivité de l’ensemble "couche GaN + couche $Al_xGa_{1-x}N$ " dopé p sur deux plaques différentes. Une cartographie de la résistivité de 2 plaques vierges a été réalisée à l’aide d’un appareil de mesure 4 points (cf figure III.7).

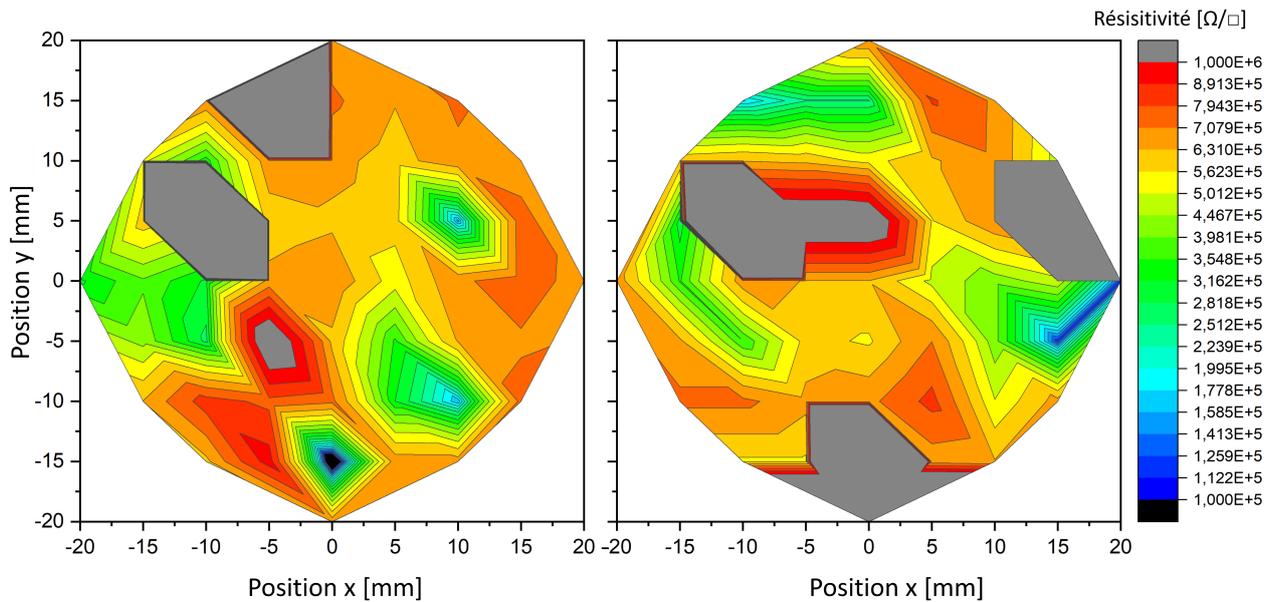


FIGURE III.7 – Cartographie de la résistivité de la couche p mesurée sur 2 plaques vierges (a et b).

L'échelle de couleur a été bornée entre 10^5 et $10^6 \Omega/\square$: Les résistivités supérieures à $10^7 \Omega/\square$ apparaissent en gris, et les résistivités inférieures à $10^5 \Omega/\square$ apparaissent en noir. Nous pouvons remarquer que les résistivités varient énormément sur une même plaque, il y a plus d'un rapport 10 entre la plus faible et la plus forte valeur. Nous ne remarquons autrement pas de différence majeure, ici, d'une plaque à l'autre.

III.1.2.3 Bilan

Nous observons une hétérogénéité importante :

- en photoluminescence après gravure des couches n, d'une plaque à l'autre.
- en étude électrique 4 pointes, de la couche p sur une même plaque.

Cependant, les puits quantiques, étudiés en photoluminescence, semblent relativement uniformes.

Cette hétérogénéité des plaques va compliquer l'étude des flancs de gravure : les études ne pourront pas être quantitatives (et seront comparatives), et certaines études nécessiteront un moyennage statistique.

La présentation des épitaxies que nous utiliserons au cours de notre étude des flancs de gravure est terminée, introduisons à présent les différentes méthodes de gravure qui seront employées.

III.2 Différentes gravures

Dans cette partie, nous présenterons différents moyens de gravure que nous avons utilisés pour former des mésas. Toutes les gravures ont été réalisées en visant $1 \mu\text{m}$ de profondeur, et ont utilisé un masque dur en SiO_2 . Elles ont été réalisées à l'aide d'un jeu de masques appelé "tests électriques" qui sera explicité dans la partie III.3. Pour étudier les flancs de gravure, nous avons réalisé différentes gravures sur les jonctions épitaxiales. La figure III.8 montre le type de gravure que nous pouvons réaliser. Ici, une méssa a été gravée avec une recette RIE-ICP "plasma fast" définie dans la partie III.2.2.1.

La figure III.8 permet de définir ce que l'on entend par "flanc de gravure". Ces flancs de gravures seront étudiés sur des mésas gravées avec les méthodes suivantes :

- la gravure IBE.
- la gravure RIE-ICP avec 2 procédés différents, appelés "plasma fast" et "plasma soft".

— une gravure RIE-ICP plasma soft suivi d'une gravure chimique avec du TMAH.

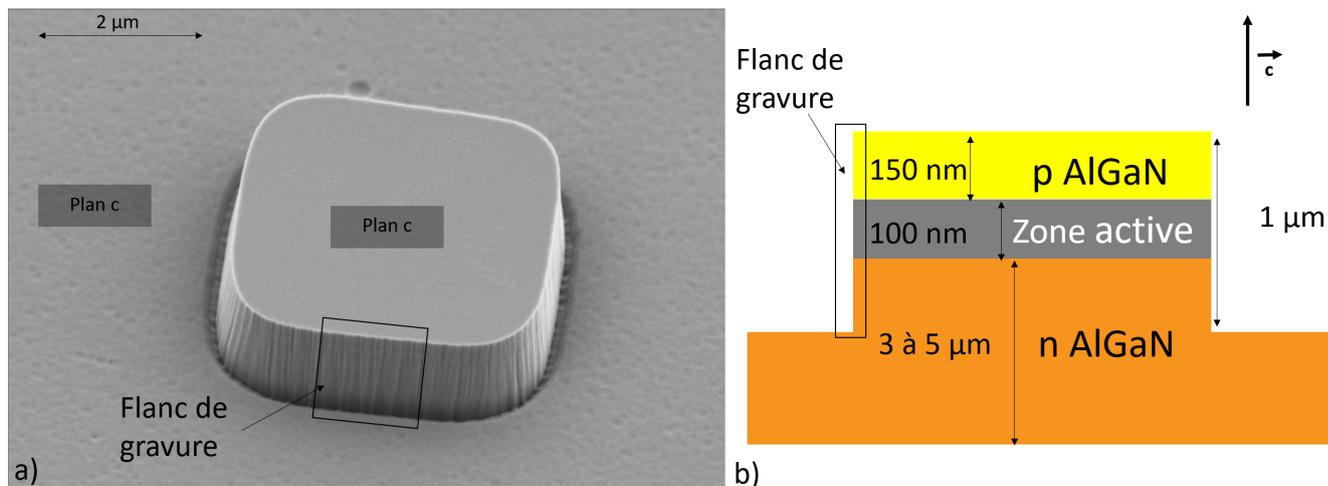


FIGURE III.8 – *Explicitation du terme "flanc de gravure". (a) : Image MEB d'une méssa gravée en ICP-RIE plasma fast. (b) : Schéma en vue en coupe correspondant.*

Commençons par présenter la gravure IBE et ses spécificités.

III.2.1 Gravure IBE

L'IBE est utilisé ici pour graver des mésas dans de l' $Al_xGa_{1-x}N$. Les paramètres de gravure sont décrits dans le tableau III.3.

Ions	Angle [°]	Énergie des ions [keV]	Pression [mbar]	Température [°C]
Ar^+	5	0.6	10^{-4}	25

TABLE III.3 – *Recette de gravure IBE.*

La gravure IBE n'est pas beaucoup utilisée au sein du laboratoire pour graver des profondeurs importantes dans les matériaux en $GaN/Al_xGa_{1-x}N$, car il existe des méthodes plus rapides et moins mécaniques permettant d'obtenir des flancs plus lisses.

La gravure IBE a été simulée avec le logiciel "The Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM)" [93], logiciel qui simule les chocs mécaniques d'ions envoyés avec une certaine énergie et une certaine direction sur de la matière : il permet de déduire des rendements de pulvérisation. Ce paramètre permettra de voir quels atomes ont tendance à être gravés plus efficacement : le gallium, l'azote, ou l'aluminium. Toutes les simulations ont été réalisées sur $Al_{0.2}Ga_{0.8}N$ de densité 5.57 g/cm^3 (calculé comme étant un élément composé de 20% d'AlN, de densité 3.255 g/cm^3 [94][95], et de 80% de GaN, de densité 6.15 g/cm^3 [94]). Pour les énergies de déplacement, de liaison de surface, et de liaison de réseau, qui n'ont que peu d'impact sur les résultats de simulation, nous avons conservé les valeurs proposées par défaut par le logiciel qui sont respectivement 20, 3 et 2 eV.

Le tableau III.4 présente les résultats ainsi obtenus. Les rendements de pulvérisations dépendent des concentrations atomiques des éléments dans la maille : un élément plus présent a de plus fortes probabilités d'être éjecté qu'un élément moins présent. Cependant, nous nous intéressons, ici, à la variation de concentration d'un élément entre le matériau massif et la surface gravée.

C'est pourquoi nous définissons ici une donnée : l'efficacité d'éjection. Sa valeur est indépendante de la concentration atomique de l'élément dans la maille :

$$E_{\text{éjection}}(elt) = \frac{C_{\text{atomique éjectés}}(elt)}{C_{\text{atomique maille}}(elt)} \quad (\text{III.1})$$

avec :

- elt : l'élément étudié.
- $E_{\text{éjection}}(elt)$, l'efficacité d'éjection de l'élément elt [sans unité].
- $C_{\text{atomique maille}}(elt)$, la concentration atomique de l'élément elt dans une maille [en pourcentage].
- $C_{\text{atomique éjectés}}(elt)$ la concentration atomique de l'élément elt parmi tous les atomes éjectés par la gravure [en pourcentage]. Il est calculé à partir des rendements de pulvérisation :

$$C_{\text{atomique éjectés}}(elt_0) = \frac{R_{\text{pulv}}(elt_0)}{\sum_{\text{tous les éléments}} R_{\text{pulv}}(elt)} \quad (\text{III.2})$$

Avec : $R_{\text{pulv}}(elt)$ = le rendement de pulvérisation de l'élément elt .

Cette valeur permettra d'évaluer la présence de lacunes en surface de certains éléments par rapport à d'autres : un élément avec une efficacité d'éjection supérieure à 1 sera moins présent en surface que dans la maille.

Regardons à présent les résultats de simulation :

angle incident \ élément	Aluminium ($C_{\text{atomique maille}}(Al) = 10\%$)	Gallium ($C_{\text{atomique maille}}(Ga) = 40\%$)	Azote ($C_{\text{atomique maille}}(N) = 50\%$)
5 degrés (Surfaces horizontales)	$R_{\text{pulv}}(Al) = 0.172 \text{ at./ions}$ $C_{\text{atomique éjectés}}(Al) = 7.2\%$ $E_{\text{éjection}}(Al) = 0.72$	$R_{\text{pulv}}(Ga) = 0.922 \text{ at./ions}$ $C_{\text{atomique éjectés}}(Ga) = 39.0\%$ $E_{\text{éjection}}(Ga) = 0.975$	$R_{\text{pulv}}(N) = 1.27 \text{ at./ions}$ $C_{\text{atomique éjectés}}(N) = 53.7\%$ $E_{\text{éjection}}(N) = 1.074$
85 degrés (Surfaces verticales)	$R_{\text{pulv}}(Al) = 0.297 \text{ at./ions}$ $C_{\text{atomique éjectés}}(Al) = 8.0\%$ $E_{\text{éjection}}(Al) = 0.8$	$R_{\text{pulv}}(Ga) = 1.34 \text{ at./ions}$ $C_{\text{atomique éjectés}}(Ga) = 36.0\%$ $E_{\text{éjection}}(Ga) = 0.9$	$R_{\text{pulv}}(N) = 2.08 \text{ at./ions}$ $C_{\text{atomique éjectés}}(N) = 56.0\%$ $E_{\text{éjection}}(N) = 1.12$

TABLE III.4 – Simulation SRIM pour la gravure IBE : rendement de pulvérisation et efficacité d'éjection des différents éléments.

L'angle incident de 5 degrés correspond, pour la gravure décrite précédemment, aux surfaces horizontales telles que les sommets de mésas, et l'angle incident de 85 degrés correspond, toujours pour la même gravure, aux surfaces verticales telles que les flancs de gravure.

La simulation montre qu'après une gravure IBE nous aurons probablement des lacunes d'azote en surface (verticale et horizontale), car $E_{\text{éjection}}(N) > 1$.

Maintenant que nous avons présenté les résultats de simulation de gravure, regardons sur la figure III.9 une image MEB d'une méso ainsi gravée. Le motif décrit sur l'image MEB figure III.9.a est un motif de test électrique qui sera explicité dans la partie III.3. Nous pouvons y voir des motifs avec des contacts en platine posés sur des mésas appelés "pad" reliés par des mésas longilignes appelés "brins".

Ici, nous ne nous intéressons qu'à l'allure de la gravure, et donc aux parties b et c, présentant respectivement une image MEB, à 45 degrés, des flancs de gravure et une image en section transversale d'une méso clivée.

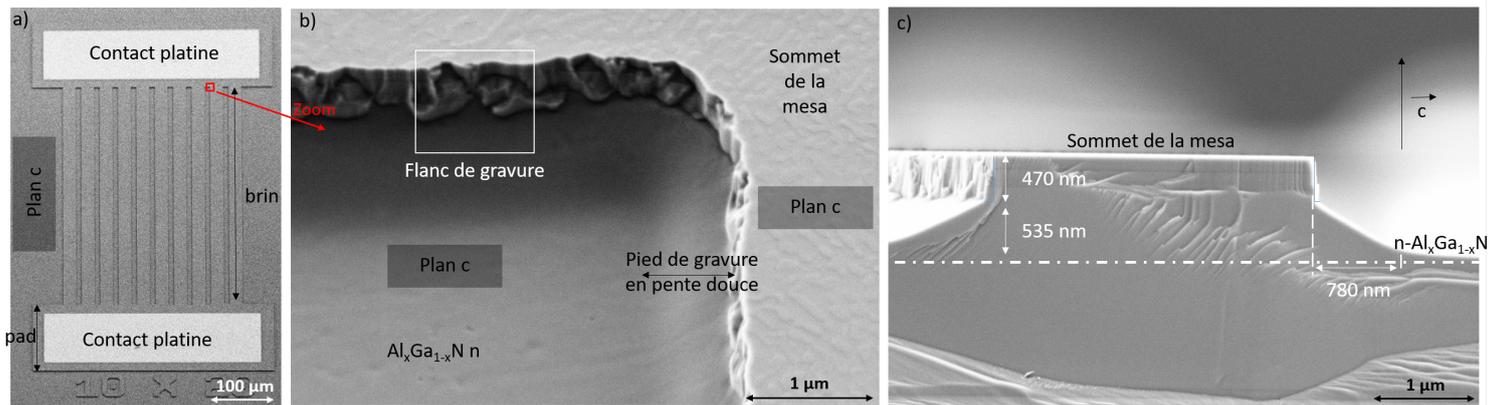


FIGURE III.9 – Image MEB de la gravure IBE sur les motifs électriques. (a) : motif électrique indiquant la position où a été prise l'image b. (b) : image MEB zoomée prise avec un angle de 45° avec la normale (l'axe \vec{c}). (c) : image MEB transversale d'une méssa clivée.

L'analyse de la figure III.9 et différentes mesures sur toute la plaque permettent de définir les caractéristiques de cette gravure :

Spécificité de la gravure : flanc de gravure en 2 parties, avec deux angles distincts correspondant à 2 pentes.

Angle des flancs : 2 angles de gravure, au sommet 9 degrés (± 3) sur une profondeur de 470 nm par rapport à l'axe \vec{c} puis angle de 60 degrés (± 3) sur une profondeur de 535 nm.

Profondeur de gravure : 1000 nm ± 80 .

Respect des dimensions : pour une largeur visée de méssa de $2\mu\text{m}$ de large, les largeurs obtenues en sommet de méssa sont de 2800 nm ± 300 .

État des flancs de gravure : la surface des flancs de gravure est très irrégulière.

La gravure IBE n'est pas maîtrisée pour graver des matériaux en $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$, elle donne des flancs très rugueux. Regardons à présent des gravures RIE-ICP, qui sont plus utilisées pour graver ces matériaux.

III.2.2 Gravure RIE-ICP

III.2.2.1 Plasma fast

La gravure plasma chlorée RIE a beaucoup été développée au sein du laboratoire pour graver en particulier du GaN ; l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ étant chimiquement proche nous utilisons les mêmes procédés de gravure pour ces 2 matériaux. Nous appelons ici la recette utilisée "plasma fast". Voici ses différents paramètres :

P_{ICP} [W]	P_{RIE} [W]	Gaz	Pression [mbar]	Température [°C]	Bias [V]	Vitesse de gravure
2500	500	Cl_2	13.4×10^{-3}	20	255	GaN : 446.5 nm/min

TABLE III.5 – Recette de gravure de plasma fast.

Avec :

- P_{ICP} : la puissance distribuée au plasma pour le densifier de façon inductive. La fréquence de travail est 2 MHz.

- P_{RIE} : La puissance appliquée aux ions en polarisant le porte substrat, donnant l'énergie d'impact des ions. La fréquence de travail est 13,56 MHz.
- le bias est la tension résultante entre l'échantillon et le plasma.

Présentons à présent des résultats SRIM de la gravure : pour cela il faut définir un angle incident de gravure, en gravure RIE les ions sont beaucoup moins directs qu'en IBE. Pour simplifier, nous décidons ici de considérer un angle incident moyen de 10 degrés (par rapport à l'horizontal) et 80 degrés pour les flancs. Pour les gravures RIE, la tension d'accélération est choisie comme égale au bias. Le tableau III.6 présente les résultats ainsi obtenus.

angle incident \ élément	Aluminium ($C_{atomique\ maille}(Al) = 10\%$)	Gallium ($C_{atomique\ maille}(Ga) = 40\%$)	Azote ($C_{atomique\ maille}(N) = 50\%$)
10 degrés (Surfaces horizontales)	$R_{pulv}(Al) = 0.0922\ at./ions$ $C_{atomique\ éjectés}(Al) = 6.8\%$ $E_{éjection}(Al) = 0.68$	$R_{pulv}(Ga) = 0.527\ at./ions$ $C_{atomique\ éjectés}(Ga) = 38.9\%$ $E_{éjection}(Ga) = 0.97$	$R_{pulv}(N) = 0.7351\ at./ions$ $C_{atomique\ éjectés}(N) = 54.3\%$ $E_{éjection}(N) = 1.09$
80 degrés (Surfaces verticales)	$R_{pulv}(Al) = 0.161\ at./ions$ $C_{atomique\ éjectés}(Al) = 7.9\%$ $E_{éjection}(Al) = 0.79$	$R_{pulv}(Ga) = 0.692\ at./ions$ $C_{atomique\ éjectés}(Ga) = 33.9\%$ $E_{éjection}(Ga) = 0.85$	$R_{pulv}(N) = 1.19\ at./ions$ $C_{atomique\ éjectés}(N) = 58.0\%$ $E_{éjection}(N) = 1.17$

TABLE III.6 – Simulation SRIM pour la gravure RIE-ICP plasma fast : rendement de pulvérisation et efficacité d'éjection des différents éléments.

Les résultats SRIM ne supposent que des interactions physiques, autrement dit les résultats ci-dessus ne prennent pas en compte la réaction des ions Cl^- avec la matière.

Mécaniquement nous pouvons voir que nous sommes susceptibles d'avoir des lacunes d'azotes en surface ($E_{éjection}(N) > 1$), et un surplus d'aluminium et de gallium ($E_{éjection}(Al) < 1$ et $E_{éjection}(Ga) < 1$). Ces résultats sont proches de ceux obtenus en IBE.

La figure III.10 montre une image MEB d'une méssa gravée en RIE plasma fast. Les flancs de gravure sont plus lisses qu'en IBE malgré une certaine rugosité de surface apparente.

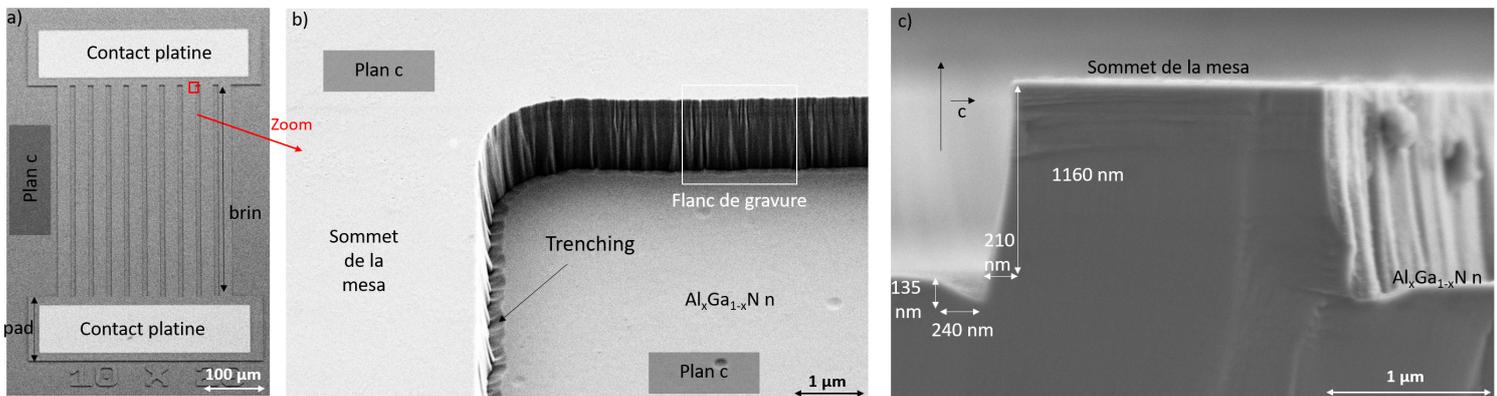


FIGURE III.10 – Image MEB de la gravure RIE, plasma fast, sur les motifs électriques. (a) : Motif électrique indiquant la position où a été prise l'image b. (b) : image MEB zoomée prise avec un angle de 45° avec la normale (l'axe \vec{c}). (c) : image MEB transversale d'une méssa clivée.

Spécificité de cette gravure : présence de surgravure, appelée "trenching", au pied de la méssa, d'une profondeur de 135 nm et d'une largeur de 240 nm.

Angle des flancs : un angle de 10 (+/- 2) degrés par rapport à la verticale a été mesuré pour une gravure de 1160 nm.

Profondeur de gravure : 1100 nm +/-150.

Respect des dimensions : pour une largeur visée de méssa de $2\mu m$ de large, les largeurs obtenues en sommet de méssa sont de $2225\text{ nm} \pm 275$.

La gravure a été de l'ordre de $1\mu m$ de profondeur. Nous pouvons remarquer que le pied de gravure est abrupt (il n'y a pas la pente douce observée avec une gravure IBE). Cependant, nous observons une tranchée due à un phénomène de "trenching".

Le trenching : le trenching est un phénomène qui intervient lors d'une gravure ionique : une tranchée se creuse au pied des méssas [96].

D'après la littérature, il y a deux possibilités à l'origine de ce trenching :

- Les ions de bombardement sont déviés par la pente de la surface à graver, et frappent préférentiellement au pied de celle-ci (illustré en a de la figure III.11) [97] [98] [99].
- Les ions sont déviés par des microstructures chargées, ricochent sur le flanc des méssas et frappent préférentiellement le pied de celles-ci (illustré en b de la figure III.11)[100] [101].

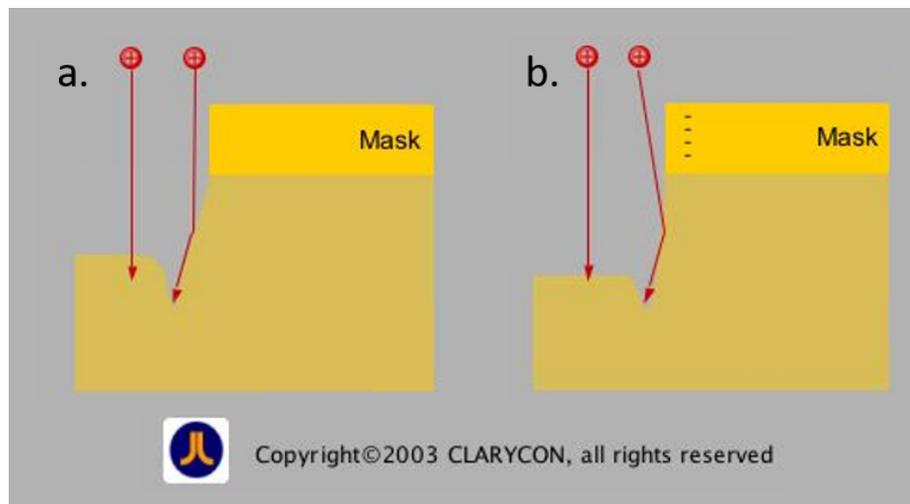


FIGURE III.11 – Schéma d'explication du trenching [96] : (a) les ions ricochent sur la pente de la méssa et frappent préférentiellement au pied de celle-ci, (b) les ions sont déviés par des charges au sommet de la méssa, ricochent sur le flanc de gravure et frappent préférentiellement le pied de la méssa.

Dans les deux cas, le phénomène de trenching a pour origine des ions qui ricochent sur le flanc de gravure à étudier, il est donc probable que ce phénomène soit révélateur d'un flanc plus martelé lors de la gravure et donc potentiellement plus abimé.

Il est donc préférable d'éviter ce phénomène de trenching, la gravure IBE n'en présentait pas, mais ses flancs étaient bien plus rugueux. Présentons à présent une gravure RIE-ICP, appelée plasma soft, qui a été développée pour s'affranchir de ce problème.

III.2.2.2 Plasma soft

Une recette de gravure RIE-ICP a été développée pour graver le $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, nous l'appellerons "plasma soft". Cette gravure est le fruit d'une étude en laboratoire, un ensemble de paramètres de mesure a été déterminé par l'expérience, comme limitant le trenching. Les paramètres de gravure de plasma soft sont référencés dans le tableau III.7.

P_{ICP} [W]	P_{RIE} [W]	Gaz	Pression [mbar]	Température [°C]	Bias [V]	Vitesse de gravure
280	300	Cl_2	10.8×10^{-3}	5	450	GaN : 102.1 nm/min

TABLE III.7 – Recette de gravure de plasma soft

Comme pour les précédentes gravures nous avons fait une simulation SRIM des chocs mécaniques engendrés par la gravure. Le tableau III.8 présente ces résultats, avec un angle incident de 10 degrés.

angle incident \ élément	Aluminium ($C_{atomique\ maille}(Al) = 10\%$)	Gallium ($C_{atomique\ maille}(Ga) = 40\%$)	Azote ($C_{atomique\ maille}(N) = 50\%$)
10 degrés (Surfaces horizontales)	$R_{pulv}(Al) = 0.144\ at./ions$ $C_{atomique\ éjectés}(Al) = 7.0\%$ $E_{éjection}(Al) = 0.70$	$R_{pulv}(Ga) = 0.801\ at./ions$ $C_{atomique\ éjectés}(Ga) = 39.2\%$ $E_{éjection}(Ga) = 0.98$	$R_{pulv}(N) = 1.10\ at./ions$ $C_{atomique\ éjectés}(N) = 53.8\%$ $E_{éjection}(N) = 1.08$
80 degrés (Surfaces verticales)	$R_{pulv}(Al) = 0.268\ at./ions$ $C_{atomique\ éjectés}(Al) = 7.9\%$ $E_{éjection}(Al) = 0.79$	$R_{pulv}(Ga) = 1.21\ at./ions$ $C_{atomique\ éjectés}(Ga) = 35.7\%$ $E_{éjection}(Ga) = 0.89$	$R_{pulv}(N) = 1.91\ at./ions$ $C_{atomique\ éjectés}(N) = 56.4\%$ $E_{éjection}(N) = 1.13$

TABLE III.8 – Simulation SRIM pour la gravure RIE-ICP plasma soft : rendement de pulvérisation et efficacité d'éjection des différents éléments.

Pour rappel, les résultats SRIM ci-dessus ne prennent pas en compte la réaction des ions Cl^- avec la matière, nous n'avons qu'une vision de l'action mécanique.

Nous pouvons voir que les efficacités d'éjection sont proches de celles obtenues en RIE-plasma fast. Ces deux gravures devraient se comporter de façon semblable.

Commençons par regarder l'allure des flancs de gravure au MEB. La figure III.12 montre une image MEB des flancs des gravures réalisés avec cette recette.

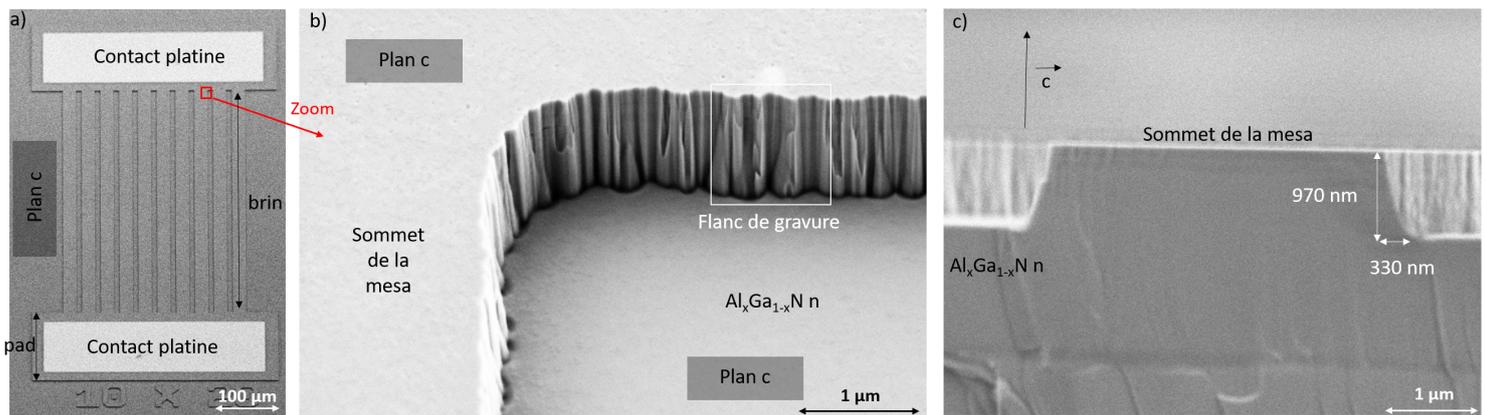


FIGURE III.12 – Image MEB de la gravure RIE, plasma soft, sur les motifs électriques. (a) : Motif électrique indiquant la position où a été prise l'image b). (b) : image MEB zoomée prise avec un angle de 45° avec la normale (l'axe \vec{c}). (c) : image MEB transversale d'une mesa clivée.

Spécificité de cette gravure : Gravure ne présentant pas de trenching.

Angle des flancs : Un angle de 18 (+/- 2) degrés par rapport à la verticale a été mesuré pour une gravure de 970 nm.

Profondeur de gravure : 1050 nm +/-150.

Respect des dimensions : Pour une largeur visée de méssa de 2µm de large, les largeurs obtenues en sommet de méssa sont de 2450 nm +/- 350.

Nous pouvons voir en particulier que nous ne retrouvons pas le trenching observé sur la figure III.10, la gravure est cependant moins verticale. Toutefois d'un point de vue rugosité la gravure est d'apparence très similaire à celle réalisée avec la recette "plasma fast" (figure III.10).

Les gravures RIE-ICP sont de meilleure qualité que la gravure IBE, cependant les flancs de gravure restent rugueux. C'est pourquoi il est intéressant à présent de s'intéresser à un traitement chimique qui aura pour but de lisser les flancs en enlevant toute partie endommagée par la gravure.

III.2.3 Attaque chimique

Au vu de la rugosité de surface laissée par les gravures précédentes, nous allons ici réaliser un traitement de surface chimique pour lisser les flancs de l' $Al_xGa_{1-x}N$. Les mésas seront définies et gravées en RIE-ICP plasma soft, et les flancs seront à posteriori lissés par une gravure chimique.

Dans la littérature, deux attaques chimiques sont réalisées : l'attaque par hydroxyde de potassium et l'attaque TMAH [102] [103] [104][105][106] [107].

L'article [107] présente une étude exhaustive des attaques TMAH. L'auteur conclue qu'une attaque pendant 1h à 85 degrés est prometteuse, c'est le procédé que nous utiliserons.

III.2.3.1 Théorie

Étudions dans cette partie le principe de fonctionnement de la gravure TMAH du flanc de gravure en plan m (cf. partie I.3.1).

La figure III.13.a présente deux configurations finales possibles après la gravure TMAH. Ces configurations vont être différenciées par leur nombre de liaisons pendantes.

- pour la configuration 1, chaque atome d'azote avec un cercle strié n'aura qu'une liaison pendante.
- pour la configuration 2, chaque atome d'azote avec un cercle noir plein aura 2 liaisons pendantes.

Il existe une quantité physique appelée Etching Barrier Index (EBI) [108] définie de la sorte :

$$EBI(S) = D_{atomes}(S) \times N_{liaison\ pendantes}(S) \quad (III.3)$$

avec :

- S, la surface étudiée.
- EBI(S), l'Etching Barrier Index de la surface S [\AA^{-2}]
- $D_{atomes}(S)$, la densité planaire d'atomes de la surface S [\AA^{-2}].
- $N_{liaison\ pendantes}(S)$, le nombre de liaisons pendantes par atome d'azote sur la surface S .

Cette quantité permet de décrire la résistance de chaque surface d'un échantillon en GaN plongé dans une solution de gravure alcaline, plus cet index est important plus la gravure a de chance de s'arrêter sur la surface correspondante. L'EBI de la surface de la configuration 2 est 2 fois plus important que celui de la surface de la configuration 1, car il y a autant d'atomes sur la surface (5 représenté sur le schéma), mais 2 liaisons pendantes par atome d'azote pour la configuration 2 contre 1 pour la configuration 1. La gravure devrait donc se terminer sur la configuration 2.

Décrivons les différentes étapes de la gravure :

- Tout d'abord les atomes de gallium sur la surface c, non protégés par le masque, et sur le flanc (surface m) ont des liaisons pendantes chargées positivement, et sont susceptibles d'attirer et de réagir avec les OH^- (figure III.13.b) : des complexes GaO_x sont formés. Les complexes se dissolvent dans la solution alcaline (figure III.13.c).
- Ensuite les atomes de gallium en position notée 1 (figure III.13.d) sont exposés à la solution, et peuvent être attaqués par des OH^- , les atomes d'azote en dessus ou au-dessous de l'atome de gallium en position 1 vont aussi être retirés. Les atomes d'azote en position 2, juste en dessous du bord du masque (comme montrés en figure III.13.d) ayant 2 liaisons pendantes, sont susceptibles de former une liaison avec le masque (indiqué par une petite flèche). Ces atomes, protégés par le masque forme une force importante de répulsion contre les OH^- , les empêchant ainsi d'attaquer les atomes de gallium en position 2 et 2'. Par conséquent l'attaque chimique s'arrête à la frontière délimitée par le masque.
- Sur la figure III.13.e, les atomes Ga et N en position 3 sont en configuration 1 avec un faible EBI. Ainsi les atomes de gallium en position 3 seront attaqués par les OH^- , formant ainsi

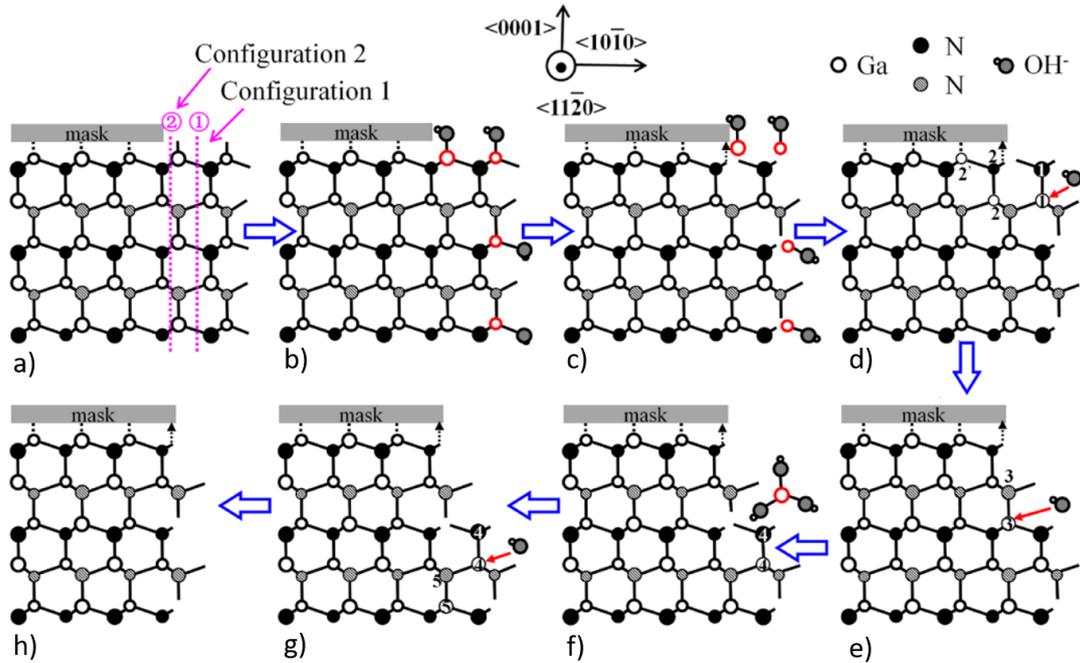


FIGURE III.13 – Théorie du principe de gravure du TMAH sur les plans m . (a) Échantillon de départ. (b) Les atomes de gallium sur les plans c et m attirent les OH^- . (c) Les GaO_x se dissolvent dans la solution alcaline. (d) Les OH^- attaquent les liaisons Ga-N. (e) Les ions OH^- attaquent les liaisons Ga-N avec les atomes d'azote avec une seule liaison pendante. (f) Les atomes de gallium attirent les OH^- , un GaO_x est créé et dissout dans la solution alcaline. (g) Les étapes d, e et f sont répétées. (h) Les liaisons pendantes des atomes d'azote repoussent les ions OH^- . [109]

des complexes GaO_x qui se dissoudront dans la solution alcaline (figure III.13.f). Sur la figure III.13.g, les atomes de gallium et d'azote en position 4 vont eux aussi réagir avec les OH^- , ils sont équivalents à ceux en position 1. Les atomes en position 5 sont eux équivalents à ceux en position 3 : le processus des figures III.13.e et f va être répété.

— Finalement, la surface m du GaN va devenir celle de la figure III.13.h, où les atomes d'azote, avec leurs liaisons pendantes, vont protéger les atomes de gallium d'une attaque des OH^-

Une surface lisse est obtenue en plan m , délimitée par la bordure du masque. En pratique, nos gravures TMAH ne sont pas toujours réalisées avec un masque dur. La surface N du GaN en surface est peu attaquable et sert de masque si elle est en bon état. Ainsi une gravure TMAH va rendre verticaux les flancs de gravure en les attaquant par le haut. La gravure s'arrêtera quand l'attaque par le haut ne sera plus possible i.e. quand la surface supérieure restante sera intacte.

III.2.3.2 Expériences

Testons à présent la gravure chimique TMAH concrètement sur des matériaux en $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Des mésas ont été gravées en RIE-ICP plasma fast jusqu'au PSS, les cônes sur la surface (figure III.14) au pied de gravure sont les cônes du substrat PSS (vu en partie I.5.1.3). Nous avons commencé par faire des tests d'attaque chimique de différentes durées sur ces mésas. La figure III.14 montre des images MEBs des tests de gravure chimiques réalisés :

- Les motifs de test ont été réalisés grâce à un masque avec des mésas avec de multiples orientations (6 variations de 15 degrés pour avoir un maximum d'orientations possibles).
- Les mésas ont été gravées en RIE-ICP plasma fast avec l'aide d'un masque dur en SiO_2 , puis les surfaces ont été traitées en TMAH. Avant la gravure TMAH il subsistait une faible couche de SiO_2 en surface.
- Les tests ont été faits pour différentes durées d'immersion dans le TMAH chaud : de 0s (plaque non plongée dans le TMAH) figure III.14.a à 5h figure III.14.e.

— Il ne s'agit pas du même motif d'une image à l'autre, mais l'orientation cristalline a été conservée.

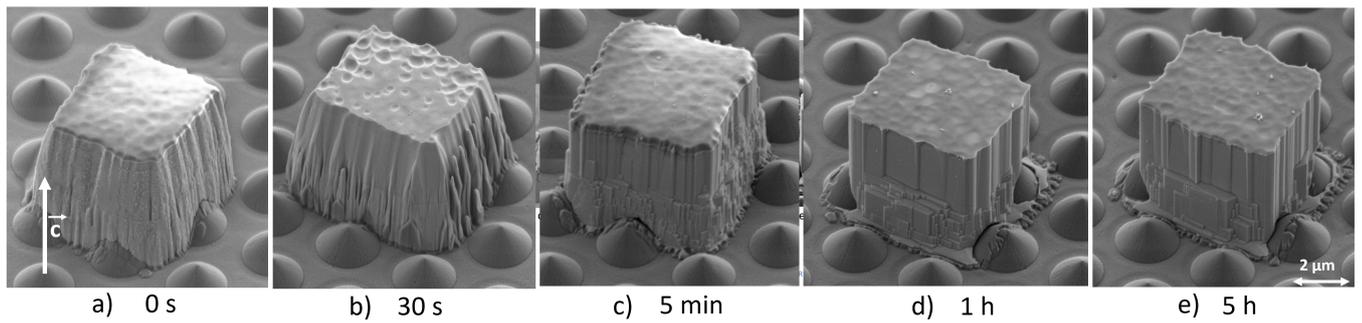


FIGURE III.14 – Images MEB de mésas ayant subi une gravure TMAH à 85 °C pendant : 0s, 30s, 5min, 1h, 5h. Les cônes observés correspondent au substrat PSS.

La figure III.14.a présente une méssa qui n'a pas été immergée dans le TMAH, il subsiste à sa surface une couche de SiO_2 . Après 30s, figure III.14.b, sur certaines mésas (dont celle présentée) la couche de masque dur a été retirée par le TMAH, l'attaque TMAH sur les flancs est déjà visible. Après 5 minutes, figure III.14.c, sur certaines mésas il subsiste encore la couche de SiO_2 ; les flancs des mésas commencent à être facettés. Après 1h, figure III.14.d, plus aucune couche de masque dur n'est visible, et les mésas sont facettées de façon stable, aucune attaque supplémentaire du TMAH n'est visible après 5h (cf figure III.14.e).

Regardons à présent la gravure d'une heure, sur des mésas avec différentes orientations vis-à-vis des plans cristallins (cf. figures III.15.a, b,c et d). Les orientations en degrés indiquées sous les images MEB sont des orientations relatives entre elles, et ne suggèrent aucune orientation vis-à-vis des plans cristallins. Toutefois en regardant les cônes sur le substrat PSS nous pouvons en déduire l'orientation cristalline, qui a été représentée sur chacune des figures.

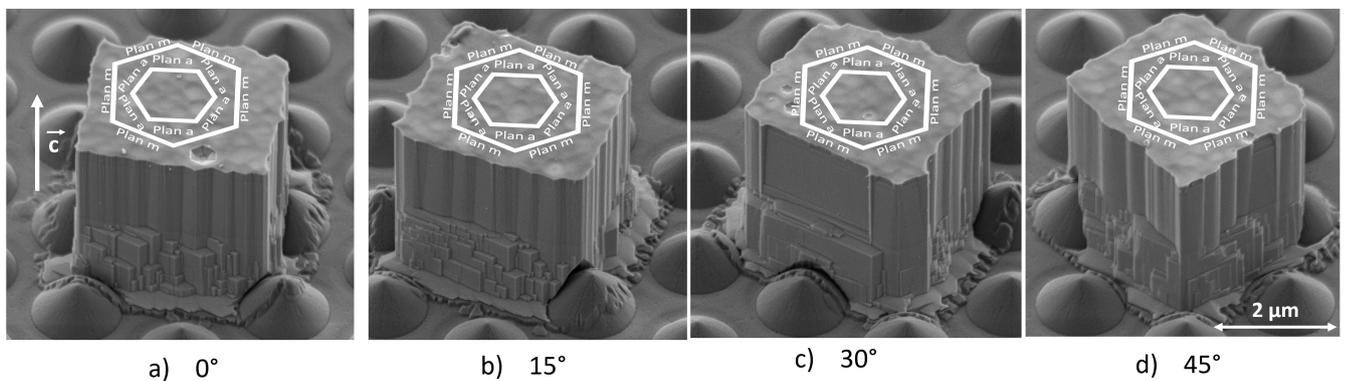


FIGURE III.15 – Images MEB de mésas ayant subi une gravure TMAH à 85 °C pendant 1h avec différentes orientations par rapport au substrat : 3 variations de 15° autour de l'axe \vec{c} . Sur chacune des , est représentée 2 hexagones indiquant les plans a et m du réseau cristallin hexagonal, les faces parallèles aux plans m sont lisses.

Nous pouvons remarquer que suivant les orientations les flancs sont plus ou moins rugueux : la figure III.15.c présente une face particulièrement lisse contrairement aux autres. En regardant la figure III.15.a sur la face supérieure il est possible d'observer un hexagone gravé par le TMAH, suivant les plans cristallins m. La gravure n'est pas homogène en profondeur, en effet il semblerait que suivant la composition en aluminium la gravure soit différente. Lors des gravures que nous réaliserons par la suite, la profondeur de gravure sera comprise entre 1 et 1.5 μm , et nous resterons donc dans la couche de surface.

Le TMAH chaud permet ainsi d'avoir des faces lisses lorsque celles-ci sont parallèles aux plans m du réseau cristallin.

Réalisons deux tests aux dimensions de gravure réelles sur un motif de test électrique, gravé dans un premier temps en RIE-ICP plasma soft : la figure III.10 présente les flancs de gravure de deux motifs électriques :

- Figure III.16.b, les mésas ont une face parallèle au plan a .
- Figure III.16.c, les mésas ont une face parallèle au plan m .

La figure III.16.d présente un brin clivé dans le cas où celui-ci est orienté parallèle au plan a .

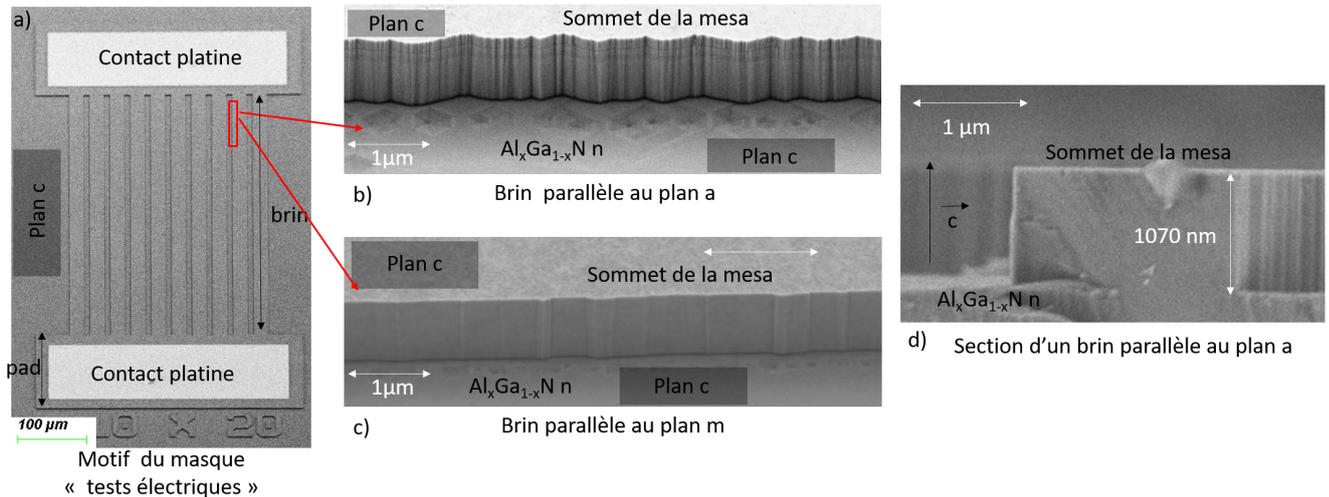


FIGURE III.16 – Image MEB du flanc de gravures des brins, suivant l'orientation cristalline de la plaque : (a) motif général, (b) les brins sont parallèles au plan a , (c) les brins sont parallèles au plan m , (d) section d'un brin parallèle au plan a .

La gravure TMAH du plan m , donne une surface très lisse alors que la gravure plan a est beaucoup plus rugueuse.

Spécificité de cette gravure : gravure chimique gravant des petits hexagones au pied de la méssa sur quelques couches atomiques d'épaisseur.

Angle des flancs : un angle de 0 degré par rapport à la verticale a été mesuré.

Profondeur de gravure : 1050 nm +/-150, les dimensions sont les mêmes qu'en plasma soft

Respect des dimensions : pour une largeur visée de méssa de $2\mu m$ de large, les largeurs obtenues en sommet de méssa sont de 2100 nm +/- 300.

La gravure TMAH rend les surfaces plan m beaucoup plus lisses que celle plan a , nous allons donc par la suite principalement nous intéresser à des surfaces orientées plan m , même si les surfaces orientées plan a seront aussi étudiées.

Nous avons présenté toutes les gravures de l' $Al_xGa_{1-x}N$ utilisées au cours de ce travail, en qualifiant les rugosités obtenues; cependant, aucun lien n'est établi entre la rugosité d'une gravure et les performances du dispositif final, c'est pourquoi il faut à présent caractériser les flancs de gravure pour :

- quantifier les défauts de gravure en fonction du procédé.
- déterminer la nature de ces défauts.

L'étude de ces flancs doit permettre, à terme, d'avoir sous la grille d'une DEL à effet de champ des flancs de bonne qualité où de nombreux trous vont circuler ; c'est pourquoi nous allons commencer

par réaliser une analyse purement électrique des flancs de gravures, et ainsi déterminer la résistivité relative des flancs vis-à-vis du matériau massif.

III.3 Analyse électrique

Nous avons, dans cette partie, développé un moyen de caractérisation purement électrique des flancs de gravure.

III.3.1 Principe

Dans cette sous-partie, nous présenterons le principe de l'analyse électrique que nous allons réaliser.

Le but de cette analyse électrique est d'étudier le passage du courant dans de l' $Al_xGa_{1-x}N$ p vierge de toute gravure ou ayant subi des gravures. Pour cela, nous avons imaginé le motif schématisé sur la figure III.17. Nous allons mesurer le courant entre 2 électrodes, posées sur une couche d' $Al_xGa_{1-x}N$ p, séparés par X brins gravés jusqu'au n. Nous supposons que le courant de trous ne traverse pas la jonction, et que le courant circule sur une hauteur h_B correspondant à l'épaisseur du semiconducteur p.

Chaque brin mesure L_B μm de large, qui dans le cas idéal est égal à $200/X$ pour avoir une section de courant, dans l'ensemble des brins, constante quelle que soit la valeur de X ($= X \cdot \frac{200}{X} \cdot h_B = h_B \cdot 200 \mu m$). Le courant passera alors par ces X brins entre l'électrode A et l'électrode B.

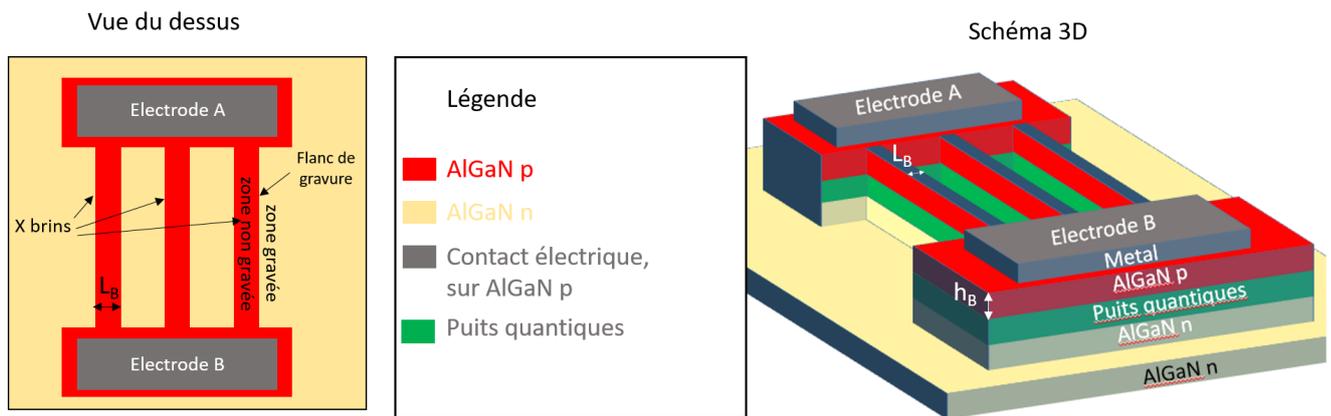


FIGURE III.17 – Schéma de principe de l'analyse électrique.

Différents motifs sont obtenus en faisant varier la valeur de X (ici de 1 à 50). Dans le cas idéal où $L_B = 200/X \mu m$, la section effective empruntée par le courant entre l'électrode A et B ne varie pas d'un motif à l'autre alors que le nombre de flancs de gravure lui varie. Ainsi en comparant le courant entre 2 motifs avec un X différent, nous allons étudier l'impact des flancs de gravure sur le courant.

Sur le schéma représenté, il y a 3 brins, et comme chaque brin à 2 flancs de gravure, il y a 6 flancs de gravure.

Nous venons de présenter le principe de l'analyse électrique que nous utilisons dans cette étude, en particulier nous avons vu qu'il faut structurer les épitaxies pour réaliser des motifs de test électrique. Décrivons-les à présent dans la prochaine sous partie.

III.3.2 Réalisation

Un jeu de masques de motifs électriques (vu sur la figure III.17) a été réalisé pour différentes valeurs de X. La longueur des brins a été choisie de manière à ce que la résistivité de la couche p soit

prépondérante vis-à-vis de la résistance de contact : les brins font $500 \mu\text{m}$ de long.

Décrivons rapidement le masque réalisé, voici les différents champs de motifs avec le nombre de brins réalisés et les largeurs des brins visées :

Nombre de brins (X)	Largeur visée d'un brin (L_B)	Largeur de la section de courant visée ($X \times L_B$)
1	$200\mu\text{m}$	$200 \mu\text{m}$
2	$100\mu\text{m}$	$200 \mu\text{m}$
5	$40\mu\text{m}$	$200 \mu\text{m}$
10	$20\mu\text{m}$	$200 \mu\text{m}$
20	$10\mu\text{m}$	$200 \mu\text{m}$
40	$5\mu\text{m}$	$200 \mu\text{m}$
50	$2\mu\text{m}$	$100 \mu\text{m}$
50	$1,75\mu\text{m}$	$87.5 \mu\text{m}$
50	$1,50\mu\text{m}$	$75 \mu\text{m}$
50	$1,25\mu\text{m}$	$62.5 \mu\text{m}$
50	$1\mu\text{m}$	$50 \mu\text{m}$

TABLE III.9 – Descriptions des différents motifs électriques présents dans un champ de motifs.

Remarquons que pour les 5 dernières valeurs, nous ne sommes pas dans le cas idéal où $L_B = 200/X\mu\text{m}$, nous n'aurons donc pas une section de courant constante d'un motif à l'autre. Cependant en regardant à densité de courant constante les valeurs seront toujours comparables, et cela permet d'explorer de plus faibles dimensions. De plus, en réalité la largeur d'un brin obtenu après gravure ne correspond pas à la largeur visée, en effet nous avons vu précédemment que les largeurs obtenues pouvaient varier de plusieurs centaines de nanomètres sur une même plaque.

La figure III.18 montre une image MEB où nous voyons un bout de champ de motifs électriques : nous y voyons les 8 premiers motifs cités ci-dessus. Des brins les plus gros aux plus petits, de droite à gauche et de haut en bas. Nous voyons le matériau patterné et en blanc les plots métalliques de platine.

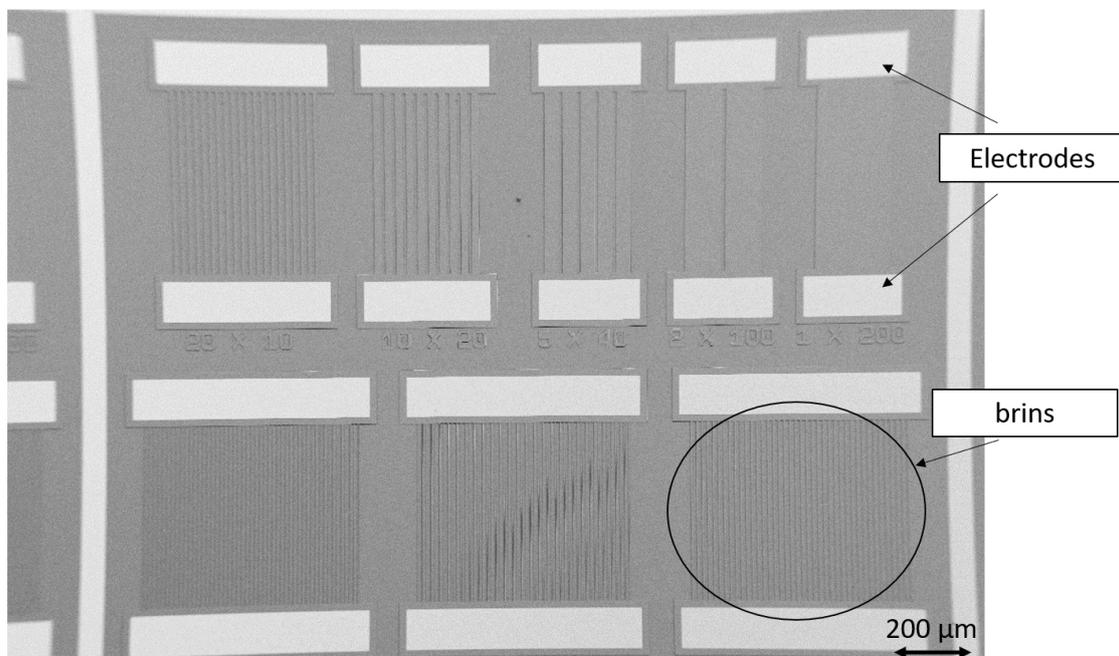


FIGURE III.18 – Image MEB d'une partie d'un champ de motifs électriques.

Des plaques ont pu être ainsi réalisées pour toutes gravures vues en partie III.2.

Pour des raisons de simplicité, les électrodes ont été déposées en lift-off, le métal qui a été choisi est le platine pour 2 raisons :

- il permet un contact électrique correct sur p-GaN, après un recuit à 400 degrés pendant 5 minutes à l'air, avec une résistivité de contact que nous avons mesuré à $8,64 \times 10^{-4} \Omega.cm^2$.
- il est inerte à la plupart des solutions chimiques. Il ne sera donc pas altéré lors de la gravure TMAH.

Les motifs électriques ont été décrits, étudions à présent le principe de l'analyse électrique.

III.3.3 Analyse

Cette sous-partie a pour but de détailler les mesures électriques réalisées et l'analyse qui en découle.

Nous avons fait des mesures I(V) pour tous les motifs (pour les différentes valeurs de X). Pour les différents motifs le courant est mesuré pour une tension balayant la plage -10V \longleftrightarrow +10 V et des courbes similaires aux courbes III.19 et III.20 sont obtenues.

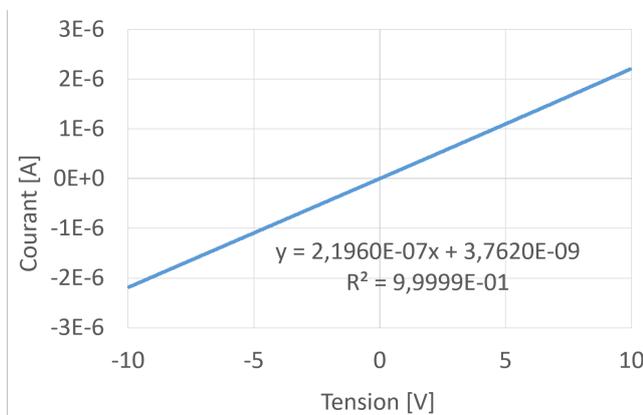


FIGURE III.19 – Exemple d'I(V) obtenu sur un motif électrique : courbe linéaire.

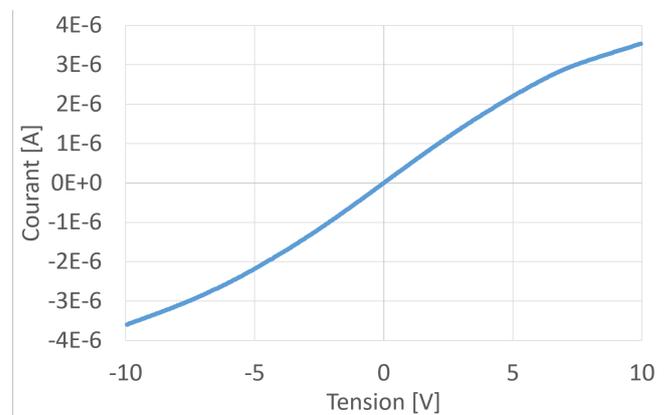


FIGURE III.20 – Exemple d'I(V) obtenu sur un motif électrique : courbe qui sature.

Comme les brins ont été gravés jusqu'à la couche de type n, le courant va se propager sur une épaisseur allant de la couche de type p jusqu'à la zone active, la zone active est une barrière de potentiel empêchant les trous d'aller dans le n. Ainsi, connaissant l'épaisseur de la couche p, il est possible d'en déduire une densité de courant. Toutefois, comme il existe toujours une différence entre la largeur des brins visée et celle obtenue, les brins ont été remesurés au MEB avant chaque calcul de densité de courant. Notons que la différence en question varie suivant les procédés de gravure, mais aussi suivant la position, du dispositif étudié, sur la plaque.

Nous pouvons voir sur la figure III.19 que la courbe I(V) est linéaire. La résistance de contact semble donc bien négligeable vis-à-vis de la résistance associée à la résistivité de couche. Toutefois, certaines courbes, comme celle figure III.20, ne sont pas linéaires à fort courant, une saturation du courant est visible (nous pouvons noter que contrairement au cas où la résistance de contact est non-négligeable, dans ce cas la résistivité mesurée sera plus faible près de 0V). En effet, de nombreuses études montrent que la vitesse d'un porteur de charge sature à fort champ électrique, y compris dans les matériaux III-N [110] [111]. Cette saturation du courant aurait pour origine une saturation de la mobilité à fort champ électrique. Cette dernière a été observée dans le silicium [112] [113], mais la formule (équation III.4) a été généralisée à tous les matériaux :

$$\mu_{high}(\mathbf{E}) = \frac{\mu_{low}}{\left(1 + \left(\frac{\mu_{low} \cdot \mathbf{E}}{v_{sat}}\right)^{\alpha_{sat}}\right)^{\frac{1}{\alpha_{sat}}}} \quad (III.4)$$

avec :

- E : le champ électrique [V/m].

- $\mu_{high}(E)$: la mobilité à fort champ électrique E [$m^2/(V \cdot s)$].
- μ_{low} : la mobilité à faible champ électrique, une constante.
- v_{sat} : la vitesse de saturation des charges, obtenue à fort champ électrique [m/s].
- α_{sat} : une constante décrivant la vitesse à laquelle la vitesse de saturation est atteinte [sans unité].

C'est pourquoi nous étudierons la résistivité près de 0V pour rester dans la gamme de linéarité.

Nous avons :

- présenté le principe de l'étude électrique.
- détaillé la réalisation des motifs de test.
- décrit les analyses électriques qui ont été réalisées.

Nous pouvons donc à présent présenter les résultats de tests électriques obtenus, en commençant tout de suite par les résultats de la gravure IBE.

III.3.4 Gravure IBE

Une plaque a été réalisée avec une gravure IBE. Nous mesurons alors pour chaque motif le courant obtenu entre -10V et +10V, et ceci est fait pour 10 champs de motifs différents, afin d'avoir des données statistiques.

Sur la figure III.21, est affichée la densité de courant (en $A.cm^2$) en fonction de la tension appliquée entre les électrodes A et B pour tout un champ de motifs.

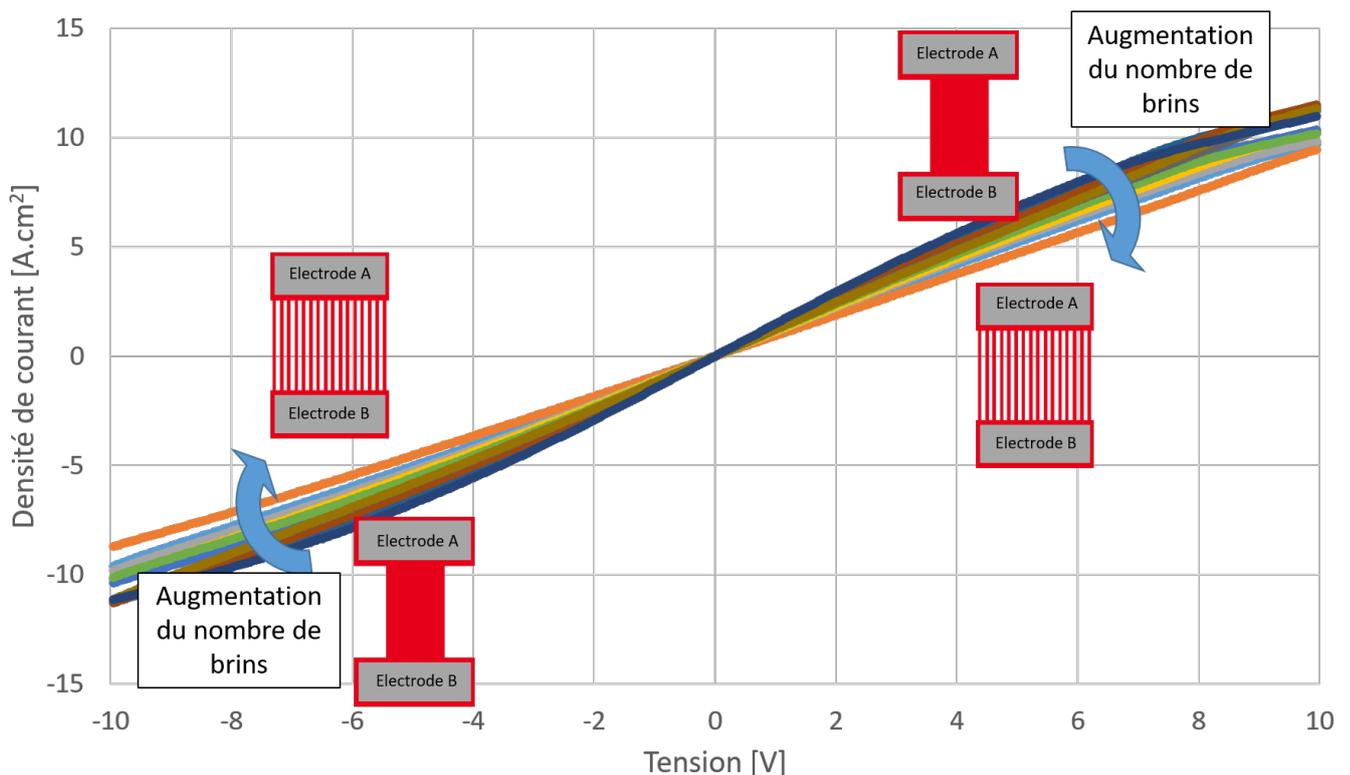


FIGURE III.21 – Courant surfacique en fonction de la tension appliquée entre les 2 électrodes (A et B), pour différents motifs électriques, sur la plaque gravée en IBE : plus il y a de brins moins il y a de courant.

Nous pouvons voir que les $J(V)$ ne sont pas linéaires, nous sommes donc confrontés au cas de saturation expliqué auparavant.

Nous observons que la densité de courant est plus importante quand le nombre de brins entre les 2 électrodes est réduit. Ainsi les flancs de gravure semblent impacter la conduction du courant.

Il est possible de déduire la résistivité pour chaque motif d'un champ de motif. Les résistivités ont été normalisées (mon choix a été de les normaliser par la valeur du motif à un brin, et non par leur maximum), car le dopage hétérogène sur la plaque complique les comparaisons entre les différents champs, la normalisation les rend comparables.

La courbe figure III.22 affiche la résistivité normalisée en fonction du ratio

$$S_b/P_b = \frac{\text{Surface des brins}}{\text{Périmètre des brins}} [\mu\text{m}] \tag{III.5}$$

avec :

- "surface des brins" correspondant à la surface planaire (i.e. parallèle au plan c) occupée par les brins. Autrement dit, cela correspond à la surface occupée en rouge, uniquement par les brins, sur la figure III.17 partie "vue du dessus".
- "périmètre des brins" correspondant au périmètre de ces mêmes brins vus du dessus, soit à la longueur des flancs de gravure des brins sur la figure III.17 partie "vue du dessus"

Ainsi un ratio de 100 représente les motifs à 1 brin (de 200 μm de large), et un ratio de 1 représente les motifs à 50 brins de 2 μm . Le ratio $\frac{\text{Surface des brins}}{\text{Périmètre des brins}} [\mu\text{m}]$ (S_b/P_b) sera systématique nommé "ratio S_b/P_b " par la suite.

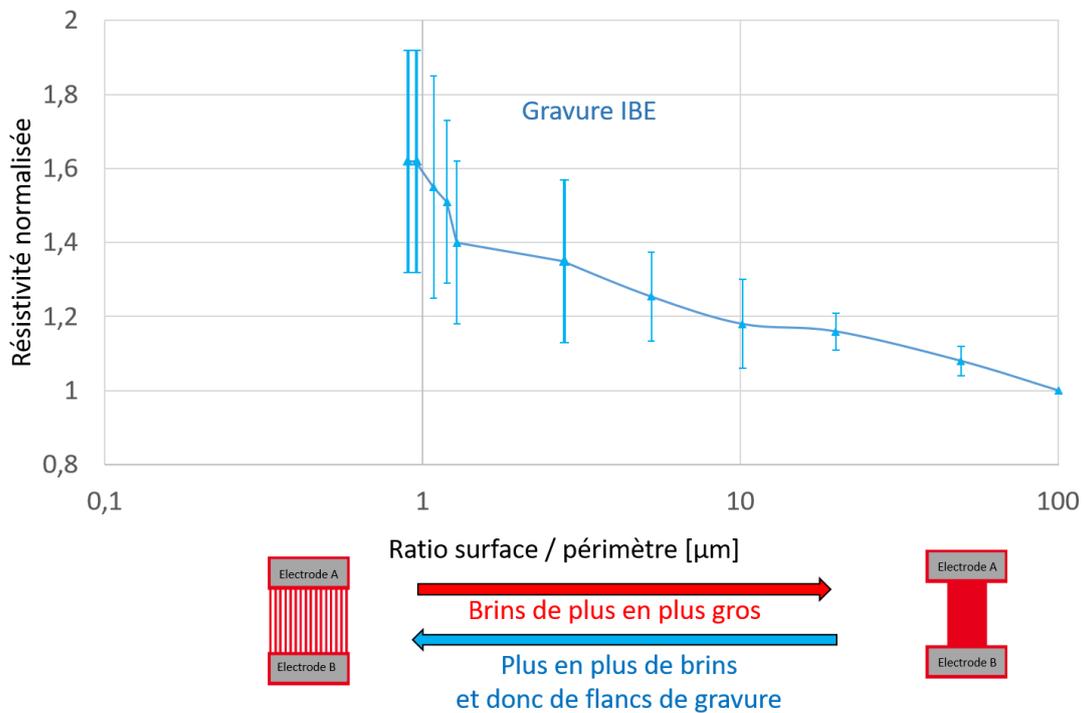


FIGURE III.22 – Résistivité normalisée en fonction de la tension appliquée entre les 2 électrodes (A et B), pour différents motifs électriques, sur la plaque gravée en IBE.

La courbe présentée sur la figure III.22 est la courbe moyenne de toutes les courbes expérimentales obtenues, les barres d'erreurs présentent la dispersion des résultats.

Nous donc observons une augmentation de la résistivité de l'ordre de 60% avec la diminution du ratio S_b/P_b .

Les résultats sont fortement dispersés, cependant la tendance reste toujours la même, plus il y a de brins, plus la résistivité est importante. Ce phénomène pourrait simplement s'expliquer par une rugosité importante qui en augmentant le chemin de conduction sur les flancs, les rend plus résistifs.

La figure III.22 montre qu'en augmentant le nombre de brins, nous augmentons la résistivité des brins, ainsi les flancs de gravures semblent être plus résistifs que le centre des brins pour la gravure IBE.

Après cette observation nous ne pouvons trancher si la gravure IBE rend les flancs de gravure de l' $Al_xGa_{1-x}N$:

- électriquement inertes.
- plus résistifs.
- artificiellement dopés n.

La plaque gravée en IBE a été analysée, regardons à présent les gravures RIE, en commençant par plasma fast.

III.3.5 Gravures RIE

III.3.5.1 Plasma fast

Une plaque a été réalisée avec la gravure RIE-ICP plasma fast. Nous avons, à nouveau, mesuré les courants dans les différents motifs pour des tensions entre les électrodes allant de -10V à +10V. En mesurant à nouveau au MEB la largeur des différents brins, nous pouvons alors en déduire la densité de courant en fonction de la tension appliquée pour les différents motifs. La figure III.23 représente ainsi la densité de courant en fonction de la tension appliquée entre les électrodes.

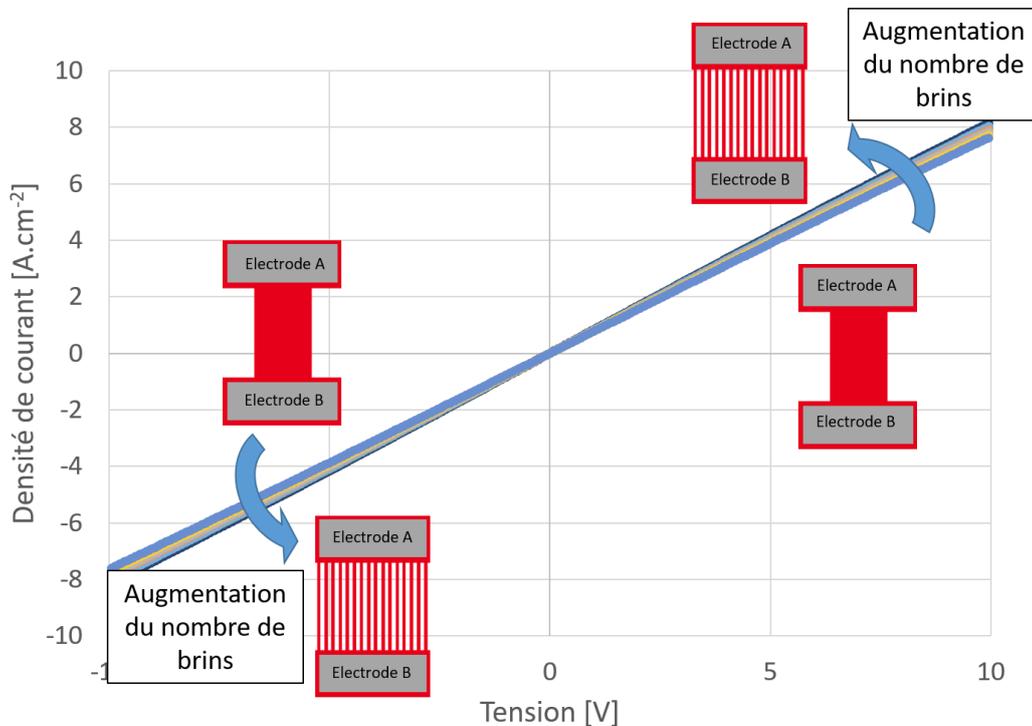


FIGURE III.23 – Courant surfacique en fonction de la tension appliquée entre les 2 électrodes (A et B), pour différents motifs électriques, sur la plaque gravée en RIE (plasma fast).

Nous pouvons voir qu'ici, nous sommes dans la situation opposée à la figure III.21 : plus nous avons de brins et donc de flancs de gravure, plus nous avons de courant. Ce phénomène est inattendu.

Il pourrait s'expliquer par :

- des courants de fuites sur les bords (générés par exemple par hopping).
- une courbure de bande naturelle en surface créant un canal d'accumulation de trous.

Il n'est pour l'instant pas possible de conclure à ce sujet.

Étudions la courbe de résistivité ainsi obtenue, encore une fois pour pouvoir comparer les différentes plaques entre elles malgré leur hétérogénéité, la résistivité a été normalisée par celle du brin unique de 200 μm de large.

La figure III.24 affiche la résistivité des motifs de la plaque gravée en RIE plasma fast en fonction du ratio S_b/P_b défini en équation III.5. La courbe affichée est la courbe moyenne des résultats obtenus, avec des barres d'erreurs représentant les autres résultats. Sur cette courbe a été ajoutée la courbe de la figure III.22, pour pouvoir les comparer.

La figure III.24 nous montre comme attendu que dans le cas de la gravure RIE plus nous avons de brins entre les 2 électrodes plus la résistivité entre ces 2 électrodes est faible. Ainsi il semblerait que les flancs de gravure facilitent le passage du courant entre les 2 électrodes, nous observons une baisse de la résistivité globale de l'ordre de 7% avec la baisse du ratio S_b/P_b . La dispersion des valeurs est ici bien plus faible.

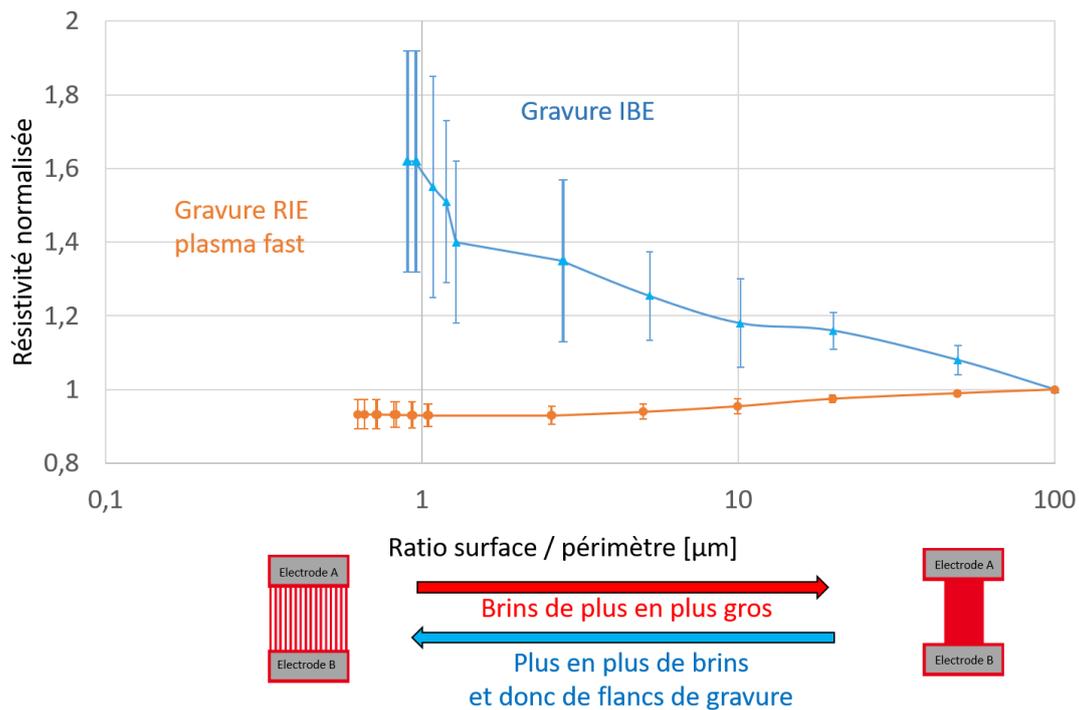


FIGURE III.24 – Résistivité normalisée en fonction de la tension appliquée entre les 2 électrodes (A et B), pour différents motifs électriques, sur la plaque gravée en RIE. La courbe IBE figure III.22 a été ajoutée sur le graphique.

L'étude électrique de la plaque gravée en RIE-plasma fast est terminée, réalisons à présent celle de la gravure RIE-plasma soft.

III.3.5.2 Plasma soft

Commençons comme précédemment par regarder des J(V) typiques de cette plaque avec la figure III.25.

Le comportement est identique à la plaque gravée en RIE-ICP plasma fast, cependant ici la différence de pente entre 2 courbes a l'air plus importante, nous aurons donc une variation de résistivité plus importante.

Analysons maintenant tous ces résultats du point de vue de la résistivité sur la figure III.26. La figure III.26 représente (comme précédemment la figure III.23) la résistivité normalisée (par la valeur du motif à 1 brin) en fonction du ratio S_b/P_b .

Nous pouvons voir une chute importante, de l'ordre de 30 %, de la résistivité en fonction du ratio S_b/P_b pour le procédé de gravure RIE-ICP plasma soft. La dispersion des résultats est plus importante qu'en plasma fast.

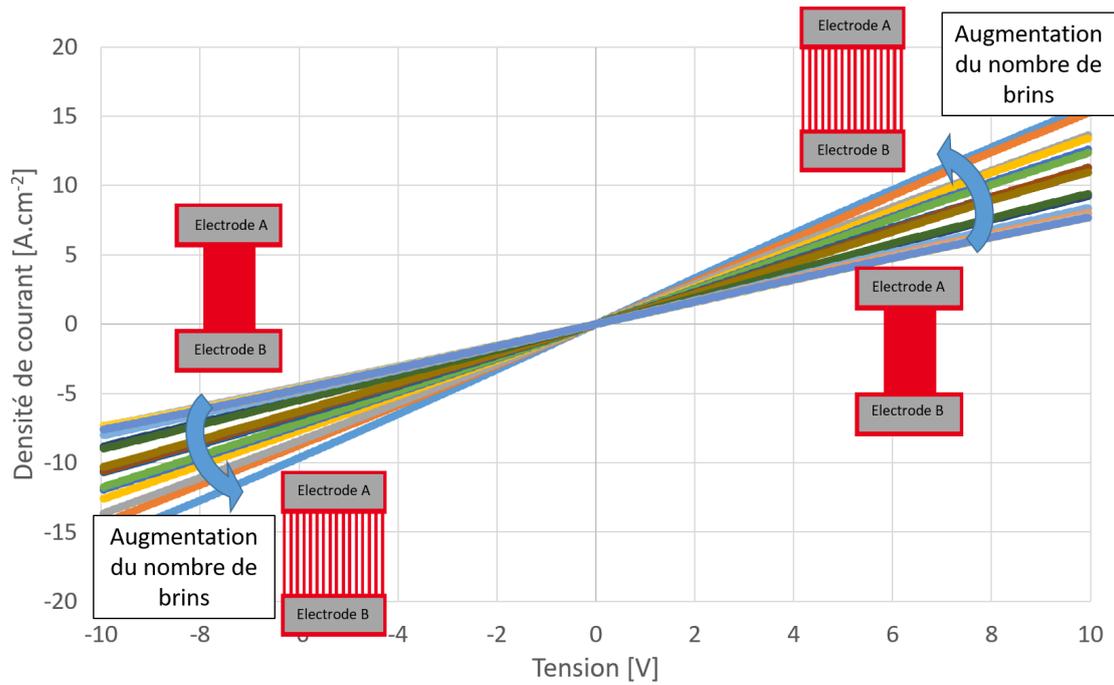


FIGURE III.25 – Courant surfacique en fonction de la tension appliquée entre les 2 électrodes (A et B), pour différents motifs électriques, sur la plaque gravée en RIE (plasma soft).

Les gravures RIE-ICP et IBE ont été analysées, il reste à étudier la gravure chimique qui vient attaquer les flancs après la gravure RIE-ICP plasma soft.

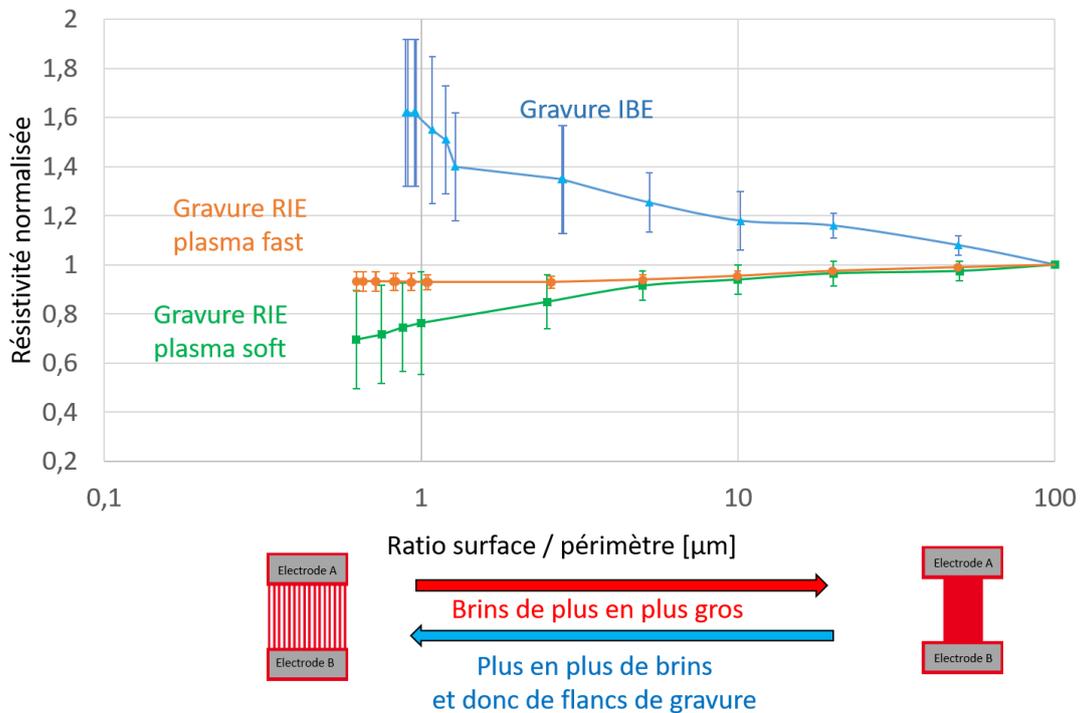


FIGURE III.26 – Résistivité normalisée en fonction de la tension appliquée entre les 2 électrodes (A et B), pour différents motifs électriques, sur la plaque gravée en RIE plasma soft. Les courbes IBE et RIE plasma fast, figure III.24 ont été ajoutées sur le graphique.

III.3.6 Gravure chimique

Deux plaques ont été réalisées avec une gravure chimique TMAH après gravure RIE-ICP plasma soft :

- une plaque avec les côtés des brins parallèles au plan a.
- une plaque avec les côtés des brins parallèles au plan m.

Les plans cristallographiques en question ont été expliqués en partie I.3.1.

Nous avons mesuré, pour les 2 plaques, les courants dans les différents motifs pour des tensions entre les électrodes allant de -10V à +10V. En mesurant à nouveau au MEB la largeur des différents brins, nous pouvons alors en déduire la densité de courant en fonction de la tension appliquée pour les différents motifs.

Cependant suite à ces mesures nous nous rendons compte que sur ces 2 plaques les résultats sont très dispersés donc compliqués à interpréter. En particulier pour la plaque gravée plan a, il est très difficile de déterminer la largeur de chaque brin correctement. Ne pouvant avoir des résultats fiables pour la plaque avec les brins parallèles au plan a, nous nous intéresserons uniquement à la plaque plan m.

La figure III.27 représente ainsi la densité de courant en fonction de la tension appliquée entre les électrodes pour la plaque avec les brins parallèles au plan m.

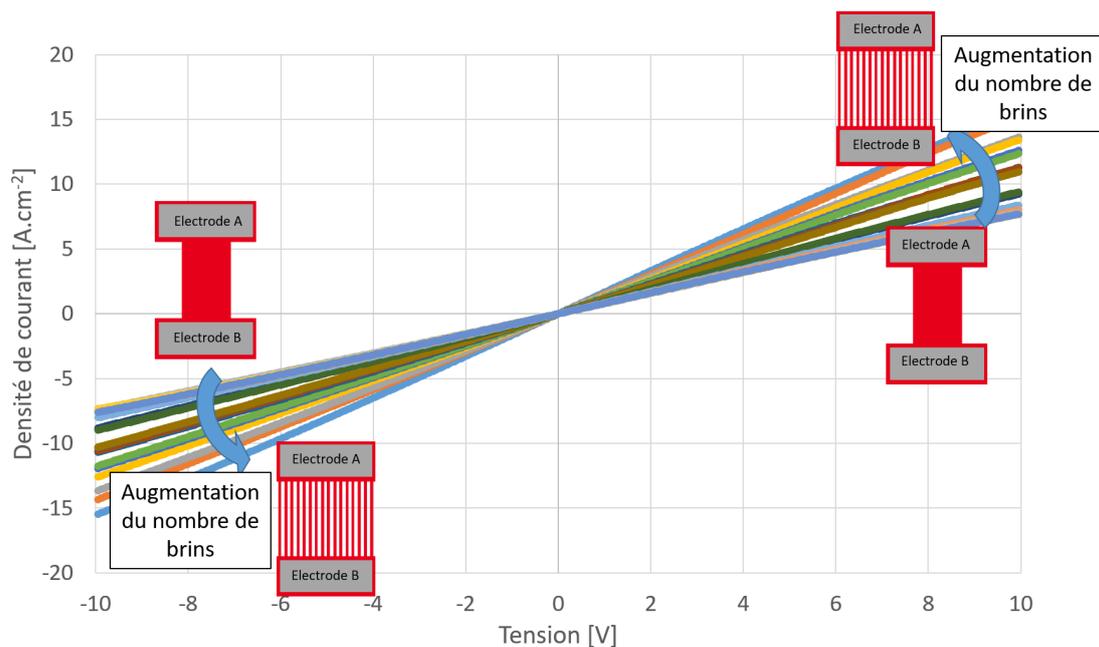


FIGURE III.27 – Courant surfacique en fonction de la tension appliquée entre les 2 électrodes (A et B), pour différents motifs électriques, sur la plaque gravée en plasma puis en TMAH chaud.

Les courbes $J(V)$ sont toujours linéaires, et plus il y a de brins plus la densité de courant est importante. Intéressons-nous à nouveau à la résistivité : la figure III.28 représente la résistivité normalisée (par la valeur du motif à 1 brin) en fonction du ratio S_b/P_b .

La figure III.28 montre que le phénomène de flancs de gravure conduisant le courant s'accroît avec la gravure TMAH, en effet la résistivité moyenne chute jusqu'à 60 % avec la diminution du ratio S_b/P_b . Cependant, comme annoncé précédemment, les résultats sont très dispersés.

Cette grande dispersion pourrait avoir pour origine que pour certains brins, le TMAH s'infiltre par des V-pit et grave l'intérieur des brins plus que nécessaire, détériorant ainsi les propriétés électriques. La figure III.29 présente des V-pit avant et après TMAH.

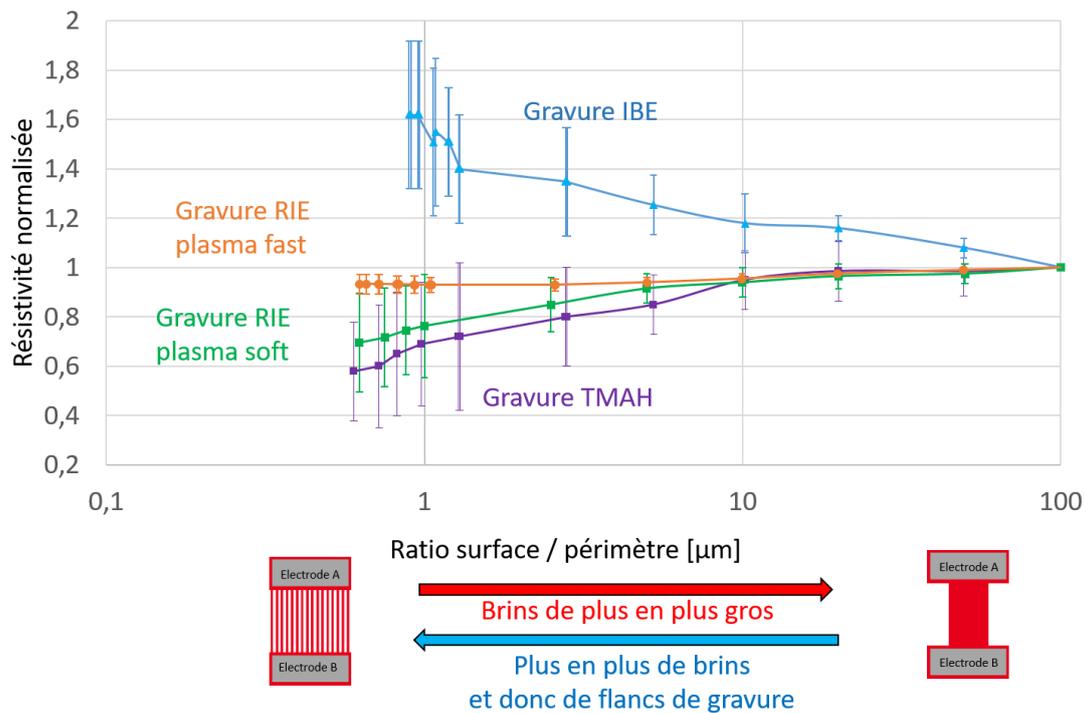


FIGURE III.28 – Résistivité normalisée en fonction de la tension appliquée entre les 2 électrodes (A et B), pour différents motifs électriques, sur la plaque gravée au TMAH chaud. Les courbes IBE et RIE plasma fast/soft, figure III.26 ont été ajoutées sur le graphique.

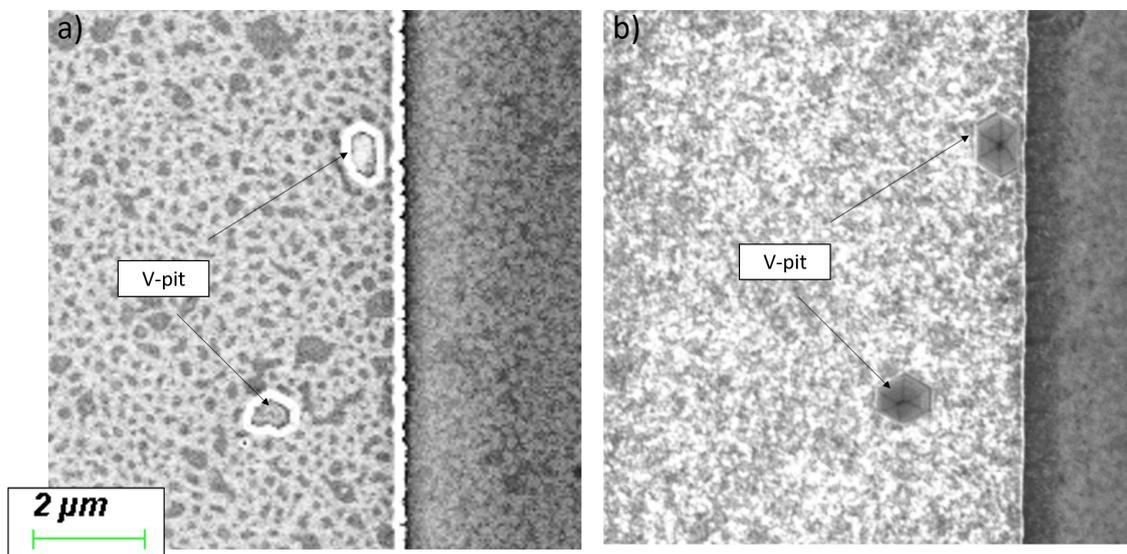


FIGURE III.29 – Image MEB de V-pit avant et après TMAH. (a) : V-pit avant TMAH, (b) : V-pit après TMAH.

Les V-pits ne changent pas sensiblement de largeur, mais sont peut-être plus profonds après TMAH.

Nous avons vu que les brins gravés conduisent mieux le courant par les flancs que par le centre de la structure pour toutes les gravures sauf pour la gravure IBE. Si nous comparons l'allure des gravures MEB et les résultats de conduction, nous pouvons conclure que plus une gravure semble de bonne qualité plus la conduction sur les flancs est importante.

Cette conduction sur les flancs pourrait avoir 2 causes :

- soit une courbure naturelle de bande sur la surface du cristal qui créerait un canal de trous, et faciliterait donc le courant. Suivant les gravures, cet état de surface serait plus ou moins endommagé.
- soit une couche de surface conductrice créée par la gravure : une couche de dépôt métallique, une dopée p, ou de défauts conduisant le courant par "hopping".

Comme le "hopping" est activé par la température, il suffit de faire des tests électriques en faisant varier la température pour valider ou non cette hypothèse.

III.3.7 Tests en température

Pour comprendre l'origine du caractère conducteur des flancs de gravure, nous avons voulu faire des mesures sur motifs électriques en température.

Ces mesures devraient permettre de savoir si le courant sur les bords pourrait provenir d'un mécanisme de "hopping", courant de charges sautant de piège en piège généré thermiquement. Nous pourrions avoir du hopping s'il y avait une plus grosse densité de défauts/pièges profonds sur les flancs de gravure qu'au centre d'une méso.

Création du dispositif : pour faire cette étude à basse température, il a fallu découper un champ de motif électrique, le monter sur une céramique de connexion, souder des fils sur les contacts pour commander les tensions des motifs électriques.

La figure III.30 présente une photo du dispositif ainsi réalisé.

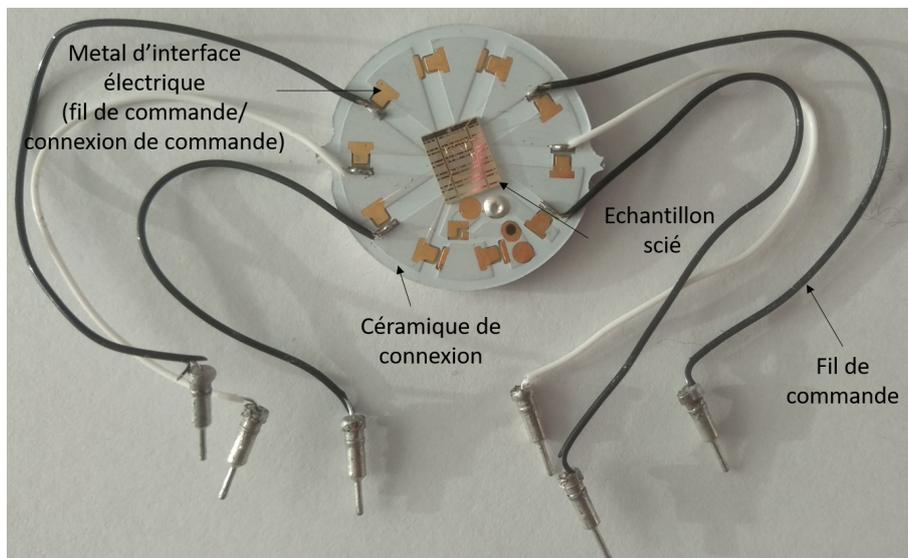


FIGURE III.30 – Photo du dispositif réalisé pour une étude à froid.

Le dispositif ne possédant que 6 fils de commande (pour être compatible avec l'appareil de mesure), il a fallu relier par des connexions en or certains contacts des motifs électriques pour pouvoir tous les adresser.

La figure III.31 montre le champ de motif, les connexions intérieures, et les connexions de commandes reliées aux fils de commandes, en image MEB.

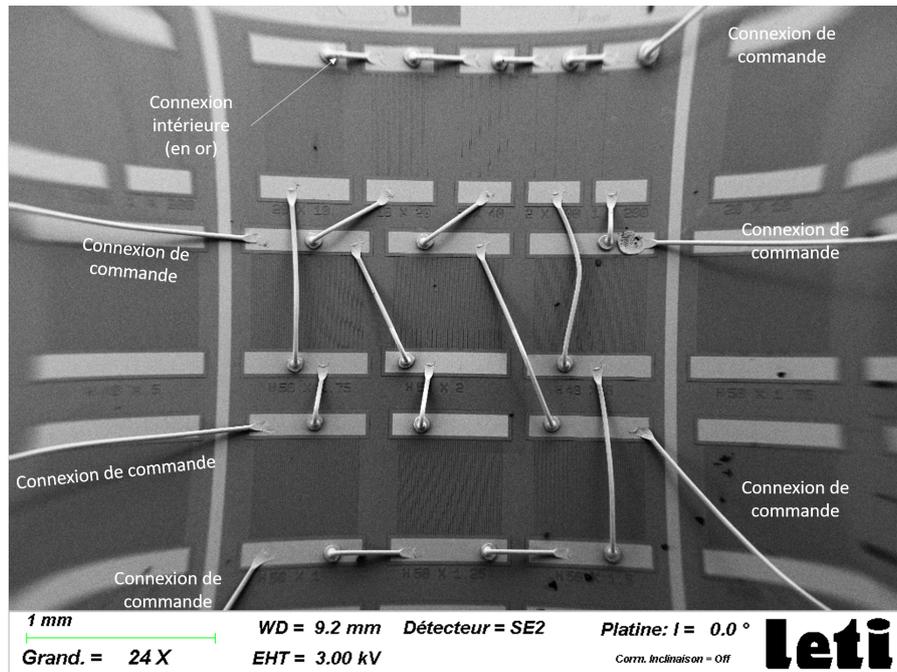


FIGURE III.31 – Image MEB d’un champ de motifs électriques dont certains contacts ont été reliés par des fils en or.

Remarquons que chaque motif électrique est adressable en appliquant une tension entre 2 des 6 connexions de commandes (connectées aux fils de commandes).

Nous aurons ainsi l’appareil de mesure qui va délivrer une tension aux fils de commandes, eux-mêmes connectés à des connexions de commande via un métal d’interface. Les connexions de commande généreront un potentiel à tous les contacts auxquels ils sont reliés (via les connexions intérieures). Et finalement, le courant ne circulera que dans l’unique motif ayant un potentiel appliqué à ses deux contacts.

Une fois le dispositif réalisé, il a été possible de faire des mesures à froid. Nous avons à notre disposition un dispositif de refroidissement à l’hélium liquide, cependant en faisant les mesures nous nous sommes rendu compte que le bruit de mesure devenait prépondérant en dessous de 50 Kelvin.

Nous avons donc fait des mesures en $J(V)$ entre 300 K et 50 K. Les mesures ont été réalisées d’abord à haute température (300K), puis celle-ci a été diminuée au fur et à mesure. Ce choix a été fait pour une question de sécurité, comme l’échantillon pouvait casser avec la température, cela nous permettait d’avoir un maximum de mesures en température avant d’atteindre une température potentiellement fatale à l’échantillon : cependant, aucune détérioration n’a été à déplorer.

Comme précédemment, de ces mesures a été extraite une résistivité, qui a été tracée en fonction du ratio S_b/P_b sur la figure III.32. Cette résistivité a été tracée pour différentes valeurs de température : 300K, 200K, 150K, 100K, 70K et 50K. Sur la figure III.32, les différentes courbes de température sont différenciées par un code couleur.

La figure III.32 montre tout d’abord que la tendance reste la même pour toutes les courbes. Nous pouvons noter, pour la courbe à 50 K, que ses valeurs sont plus éloignées de la tendance globale que les autres, cela est dû à la valeur du bruit qui commence à être prépondérante à cette température.

Comme toutes les mesures sont faites sur un champ de motif unique, nous pouvons montrer les différentes résistivités réelles mesurées dans le tableau III.10.

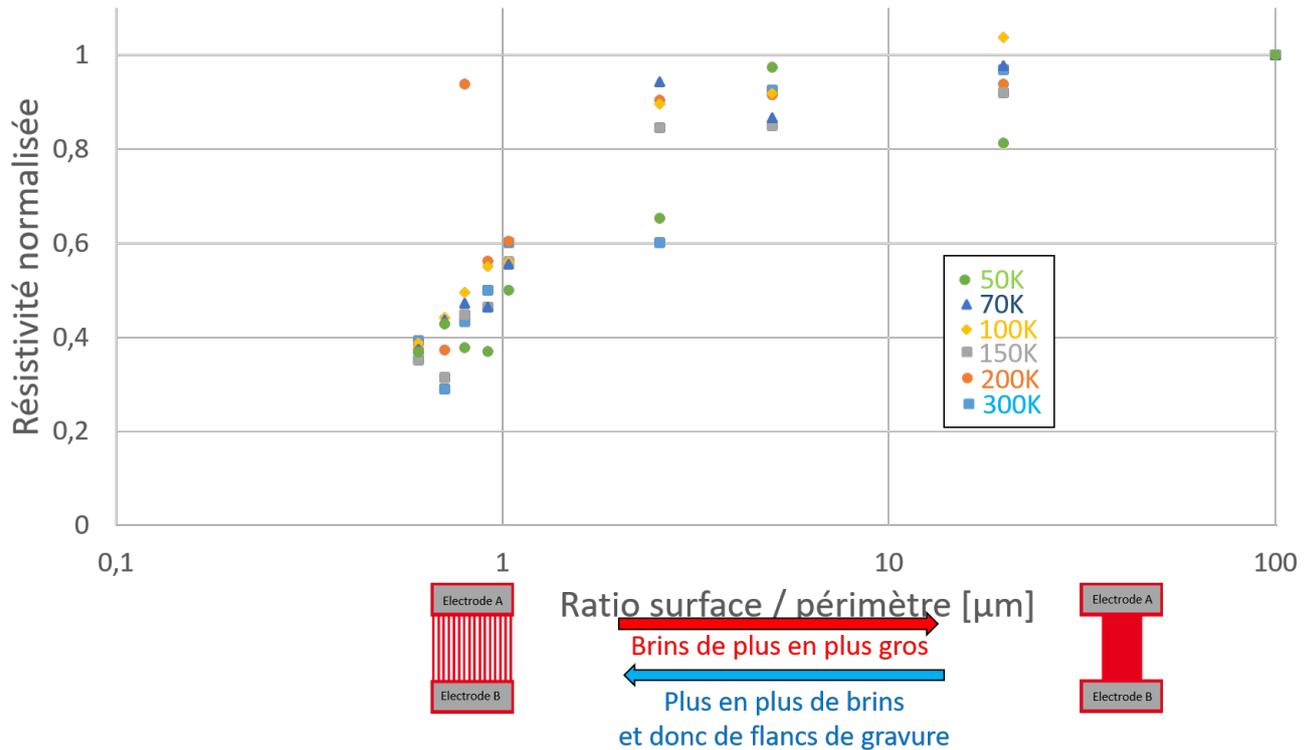


FIGURE III.32 – Étude électrique en température sur un champ de motif gravé en plasma soft

Température [K]	300	200	150	100	70	50
Résistivité [Ohm.cm]	0.648	13.0	67.8	390	2460	17000

TABLE III.10 – Tableau des résistivités réelles mesurées pour le cas du motif à 1 brin, en fonction de la température.

Conclusion : cette étude à froid montre que le caractère conducteur sur les flancs est indépendant de la température. Il n'est donc pas dû à un effet de hopping. Il pourrait avoir pour origine une couche de dépôt métallique, ou dopé p générée par la gravure ; une couche d'accumulation de trous propre à la surface m, d'un cristal d' $Al_xGa_{1-x}N$, pourrait aussi justifier cette conduction en surface.

Réalisons à présent une étude de spectroscopie Auger pour déterminer les matériaux présents sur un flanc de gravure, pour valider ou non la présence d'une couche de dépôt métallique.

III.4 Spectroscopie des électrons Auger

Dans cette partie, nous allons :

- présenter la technique de spectroscopie des électrons Auger.
- faire une première analyse de la couche extérieure des mésas.
- faire une analyse en section transversale des mésas.
- tirer les conclusions qui en découlent sur les défauts de gravure.

La spectroscopie Auger est une technique de micro-analyse qui permet d'identifier les éléments chimiques constituant les premières couches atomiques de la surface analysée. Elle est mise en place dans un MEB, sous ultraviolet avec un analyseur d'électrons.

Nous avons utilisé cette technique pour essayer d'analyser les flancs des échantillons.

III.4.1 Théorie

Lorsqu'un faisceau d'électrons arrive sur un échantillon avec une énergie typique de 10kV, le choc d'un électron sur un atome peut éjecter un électron ($e_{\bar{X}}$) initialement lié (avec une énergie de liaison E_{LX}). Un électron moins lié ($e_{\bar{Y}}$) d'un niveau d'énergie supérieur (avec une énergie de liaison $E_{LY} < E_{LX}$) va alors combler la lacune ainsi créée et libérer une énergie $E = E_{LX} - E_{LY}$. Cette énergie E pourra alors être transmise spontanément à un 3^{ème} électron ($e_{\bar{Z}}$) d'énergie de liaison E_{LZ} , qui va pouvoir s'éjecter de l'atome avec une énergie cinétique E_c donnée par :

$$E_C = E_{LX} - E_{LY} - E_{LZ} \quad (\text{III.6})$$

Ce 3^{ème} électron est appelé l'électron Auger.

L'énergie cinétique d'un électron Auger est liée à l'énergie de liaison des trois niveaux électroniques qui entrent en jeu lors de la désexcitation de l'atome par effet Auger. Elle est donc spécifique à l'atome émetteur et permet de l'identifier chimiquement. Ainsi en mesurant l'énergie cinétique des électrons Auger expulsés nous pouvons déterminer les éléments contenus dans le matériau analysé.

En micro-analyse locale, la sonde électronique incidente est focalisée sur la zone à analyser, ce qui permet d'identifier les éléments constituant les toutes premières couches atomiques (de l'ordre de quelques nanomètres) de la surface avec une résolution latérale pouvant atteindre 10 nm.

Sensibilité de la technique : résolution spatiale de l'ordre de 10 nm (avec une taille de sonde de 10 nm), quantification faite avec une incertitude de l'ordre de 20%, limite de détection entre 0.1 % et 1 %.

Contraintes : les résultats peuvent varier avec la topographie, les isolants sont difficiles à analyser.

Pourquoi l'utiliser : cette technique présente peu de contraintes à mettre en place et a une très bonne limite de détection avec une bonne résolution spatiale. Elle peut donc permettre d'étudier la composition des états de surface des flancs de gravure.

Maintenant que nous avons présenté la spectroscopie des électrons Auger, étudions la couche de surface laissée par la gravure des mésas.

III.4.2 Analyse des échantillons

Seule la gravure RIE-ICP plasma soft n'a pas été étudiée ici, car nous ne nous sommes intéressés à ce procédé de gravure que plus tard.

III.4.2.1 Échantillon gravé en IBE

Nous allons commencer par analyser en Auger l'échantillon gravé en IBE, depuis la surface de la méssa jusqu'à son pied. La figure III.33 montre précisément les endroits qui ont été mesurés en Auger :

- le point 1 est pris sur le sommet de la méssa.
- les points 2 à 6 le long du flanc.
- les points 6 et 7 au pied de la méssa.

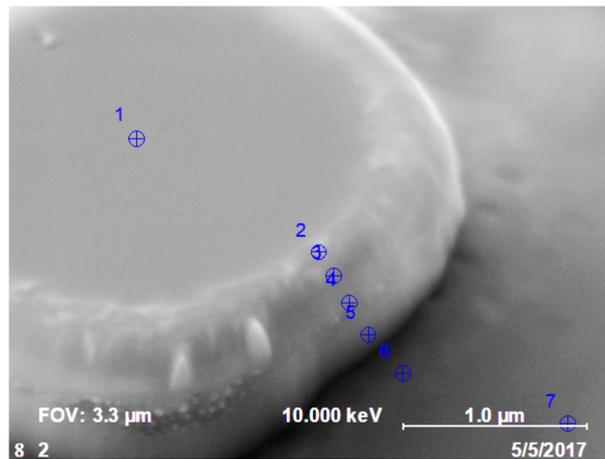


FIGURE III.33 – Représentation des points de mesure Auger sur une image MEB de l'échantillon gravé en IBE.

De chaque zone est issue une courbe en coup par seconde, correspondant au nombre d'électrons captés par la sonde, en fonction de leur énergie cinétique.

À chaque zone étudiée représentée par des croix bleues sur la figure III.33, correspond une courbe sur la figure III.34. Cette correspondance est faite par un code couleur donné à droite sur la figure III.34.

Nous remarquons que les différentes courbes se ressemblent sans être superposées, ceci est dû au bruit de fond. Les électrons primaires et secondaires reçus par le capteur vont générer un bruit de fond sur lequel va s'ajouter le signal des électrons Auger captés. Ce bruit de fond varie suivant la zone étudiée principalement pour une question de topographie, en effet comme la sonde est petite, la proportion d'électrons analysés va varier fortement suivant l'angle d'impact du faisceau d'électrons sur le matériau.

Pour chaque courbe, nous voyons différents pics de signal, chaque pic de signal correspond à une énergie spécifique d'un électron Auger éjecté d'un matériau particulier. Ainsi "C KLL" signifie que :

- l'élément analysé est le carbone.
- l'électron $e_{\bar{X}}$ vient d'une couche K.
- l'électron $e_{\bar{Y}}$ vient d'une couche L(le premier).
- l'électron $e_{\bar{Z}}$ vient d'une couche L(le deuxième).

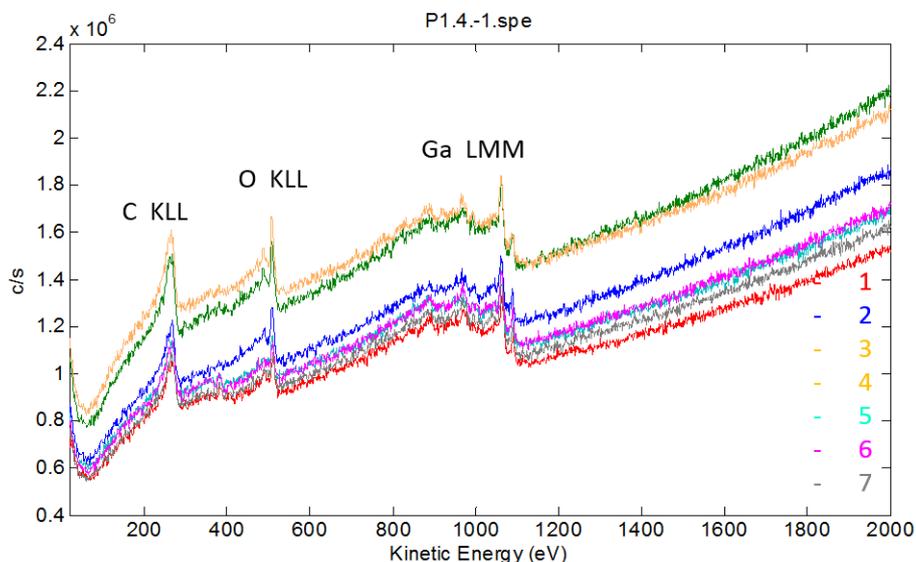


FIGURE III.34 – Mesures de la réponse Auger en coup par seconde en fonction de l'énergie cinétique pour différents points de mesure. Mesures faites sur l'échantillon gravé en IBE.

Remarquons sur la figure III.34 un pic d'intensité d'amplitude remarquable à l'énergie des électrons Auger "C KLL", annonçant une contamination carbonée importante. Cette forte concentration en carbone empêche de détecter correctement les autres éléments constituant le matériau (on ne voit pas l'aluminium ou l'azote). Cette contamination carbonée peut avoir de multiples origines, et est assez redondante en spectrométrie Auger, car il y a du carbone dans l'air ainsi que dans beaucoup d'équipements. Dans le cas de la gravure IBE, le cache séparant le faisceau d'ions du matériau est en graphite, ce cache est bombardé par les ions avant le début de la gravure, il est donc probablement partiellement gravé libérant des atomes de carbone dans l'enceinte. Pour s'affranchir de cette contamination, l'échantillon peut être abrasé in-situ. L'abrasion consiste à bombarder l'échantillon des ions argons (Ar^+) pour enlever la couche carbonée en surface.

Ici une abrasion a été faite : des ions argon ont été envoyés sur l'échantillon avec une énergie de 2 keV pendant 5 minutes. La figure III.35 représente le spectre Auger après abrasion.

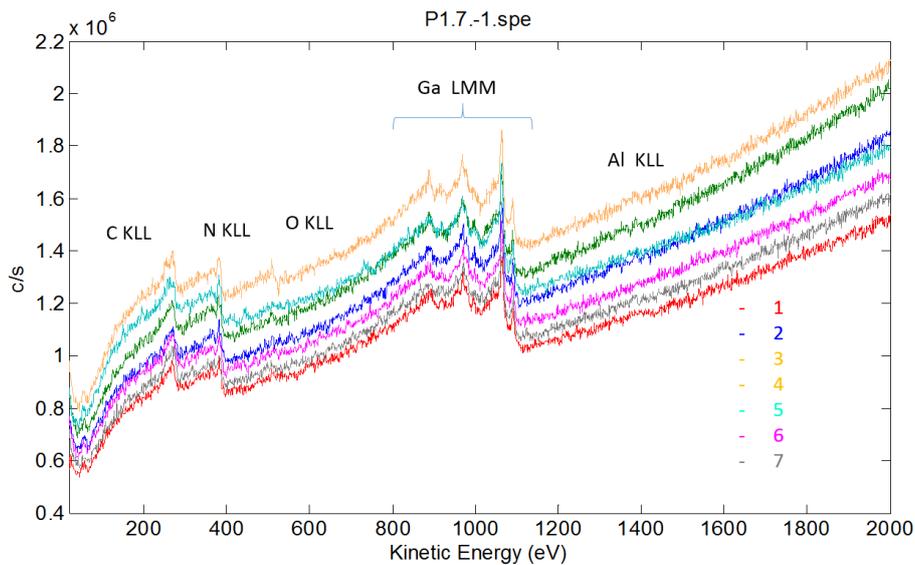


FIGURE III.35 – Mesures Auger après abrasion de l'échantillon gravé en IBE.

La contamination carbonée est maintenant plus faible. Nous pouvons donc analyser les proportions d'atomes sur la surface. Le bilan est fait dans le tableau III.11.

N° mesure \ élément [% atomique]	C	N	O	Al	Ga
1	51.92	10.87	4.51	7.46	25.23
2	51.96	11.14	4.56	6.98	25.35
3	52.49	12.13	4.78	6.58	24.01
4	54.42	10.35	7.25	5.34	22.64
5	54.06	11.28	5.27	3.82	25.57
6	56.91	9.77	4.65	3.53	25.14
7	56.96	8.92	5.15	4.21	24.76

TABLE III.11 – Pourcentage d'atomes déterminés par spectrométrie Auger.

Les concentrations relatives données dans le tableau III.11 sont calculées à partir des valeurs d'intensité mesurées (en coup par seconde), normalisées par des facteurs de sensibilité qui ont été préalablement calibrés avec des échantillons de référence. Cependant, cet étalonnage des facteurs peut donner des marges d'erreur importantes, en particulier pour le gallium qui a été étalonné sur du Ga pur et non sur un alliage (qui ne se comporte pas de la même façon).

C'est pourquoi la quantification donne un ratio incohérent entre la proportion de gallium et la proportion d'azote : la concentration de gallium devrait toujours être plus faible que celle de l'azote

(on travaille dans de l' $Al_xGa_{1-x}N$ avec $0 < x < 1$). Nous ne pourrons donc, en Auger, travailler qu'en relatif, et analyser uniquement les évolutions d'une mesure à l'autre.

Cependant, l'échantillon est encore trop contaminé par le carbone pour avoir une analyse pertinente des autres éléments présents, les valeurs sont faussées.

III.4.2.2 Échantillon gravé en plasma chloré (RIE-ICP)

De la même façon, nous allons étudier la gravure réalisée en RIE "plasma fast". Analysons les zones représentées par des croix bleues sur la figure III.36. Nous avons de nouveau des points sur la méso (point 1), des points sur le flanc (points 2 à 7) et au pied de la méso (point 8).

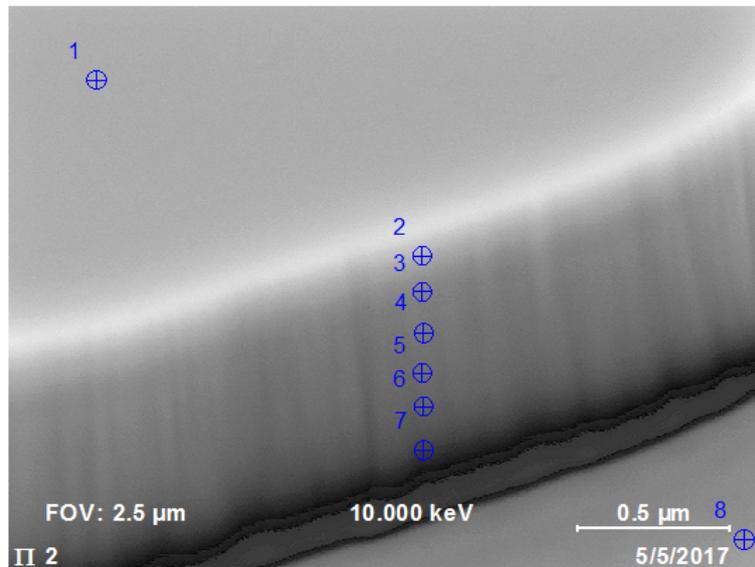


FIGURE III.36 – Représentation des points de mesures Auger sur une image MEB de l'échantillon gravé en plasma chloré RIE.

La figure III.37 montre les spectres obtenus avec en légende un code couleur associé aux zones représentées par des croix sur la figure III.36. Les valeurs ainsi mesurées en coups/s sont représentées en fonction de l'énergie cinétique des électrons Auger réceptionnés.

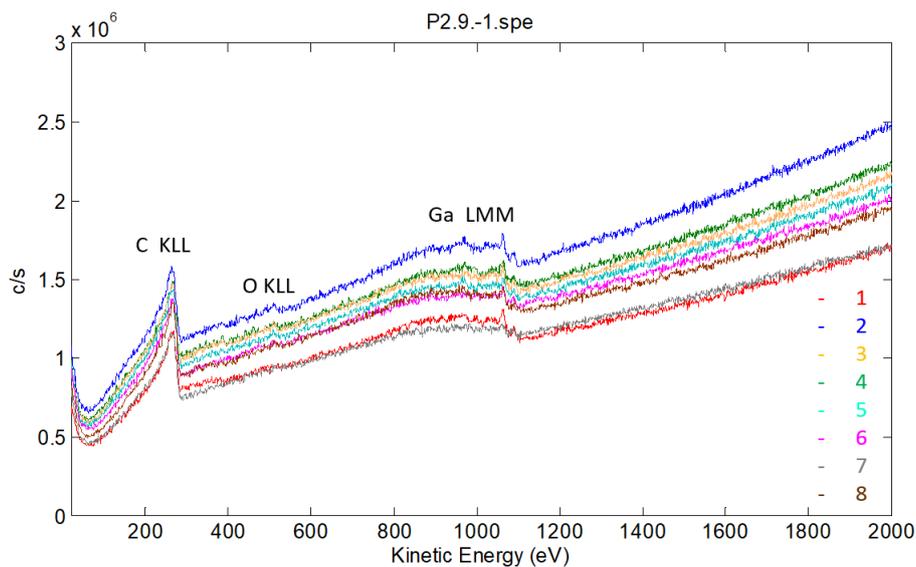


FIGURE III.37 – Mesures de la réponse Auger en coup par seconde en fonction de l'énergie cinétique pour différents points de mesure. Mesures faites sur l'échantillon gravé en plasma chloré (RIE).

Remarquons sur la figure III.37 que la contamination carbonée est extrêmement importante, notons

que le porte-échantillon dans la machine de gravure RIE-ICP est en graphite, il est donc gravé en même temps que l'échantillon, il y a probablement un redépôt de carbone sur la structure. C'est pour cela que nous décidons d'abraser in-situ l'échantillon pour améliorer la détection des autres éléments.

Malheureusement malgré une abrasion à 2 keV pendant 10 minutes, il n'a pas été possible de s'affranchir suffisamment de la présence du carbone pour analyser correctement la surface du matériau. En effet la figure III.38 réalisée après abrasion montre encore un pic de carbone proéminent.

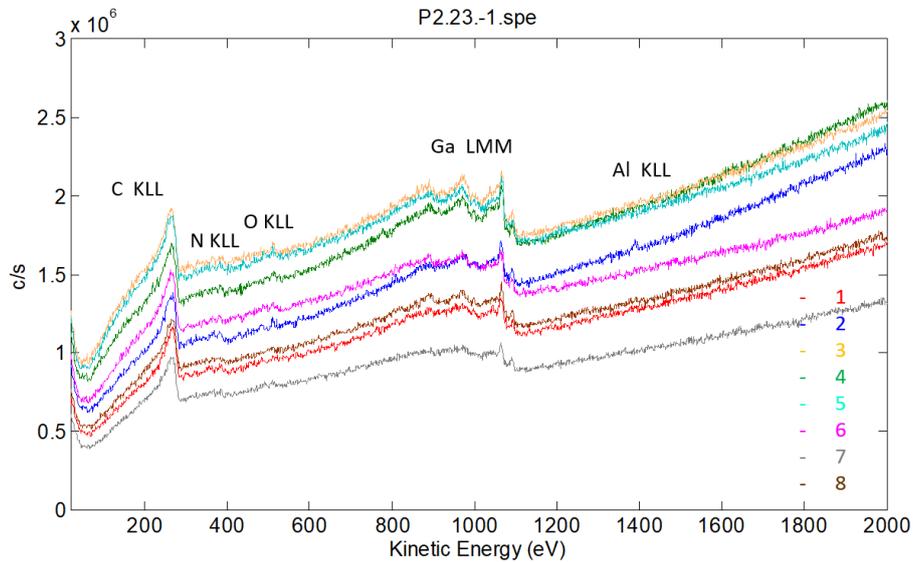


FIGURE III.38 – Mesures Auger après multiples abrasions de l'échantillon gravé en plasma chloré RIE.

Nous avons, malgré tout, essayé d'analyser les proportions des matériaux présents sur la figure III.38, le tableau III.12 est obtenu :

N° mesure \ élément [% atomique]	C	N	O	Al	Ga
1	91.26	0.87	1.84	1.70	4.34
2	90.83	1.15	1.42	1.65	4.95
3	90.15	1.27	2.28	1.02	5.28
4	90.97	1.43	1.56	1.30	4.74
5	91.94	0.92	1.80	0.86	4.48
6	94.66	0.44	1.23	0.87	2.81
7	93.92	0.79	1.39	1.04	2.86
8	93.29	0.53	1.36	0.74	4.08

TABLE III.12 – Pourcentage d'atomes déterminés par spectrométrie Auger par zone analysée.

Nous pouvons donc voir que nous avons encore beaucoup trop d'atomes de carbone en surface de la structure, rendant impossible la lecture des autres éléments.

Aucune autre abrasion n'a été réalisée, la structure ayant été déjà abimée par la première abrasion. La figure III.39 montre l'état du flanc avant et après abrasion (ainsi que les points où ont été prises les mesures). Nous pouvons voir que le flanc a été altéré par l'abrasion. En effet l'abrasion correspond à une gravure IBE douce, mais si celle-ci est trop longue le flanc de gravure est altéré.

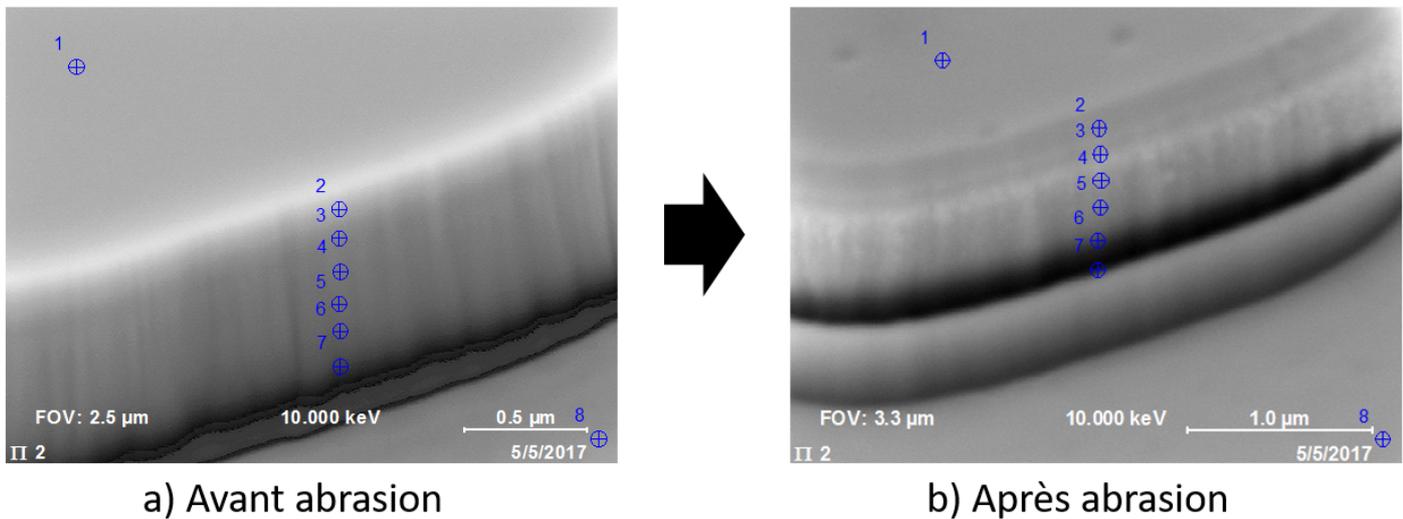


FIGURE III.39 – Représentation des points de mesures Auger sur une image MEB de l'échantillon gravé en plasma chloré RIE : (a) : avant abrasion, (b) : après abrasion.

La comparaison entre IBE et RIE-ICP montre qu'en RIE la contamination carbonée est plus importante en surface, ce sont les seules conclusions que nous pouvons tirer pour l'instant. Étudions à présent une méso ayant été gravée par du TMAH (post gravure RIE-ICP).

III.4.3 Attaque chimique

Il a été choisi de refaire une analyse sur un échantillon gravé en RIE-ICP qui a été par la suite attaqué par une solution de TMAH (pendant 1h à 85°C). La figure III.40 montre les différentes positions où l'analyse par spectroscopie des électrons Auger a été réalisée.

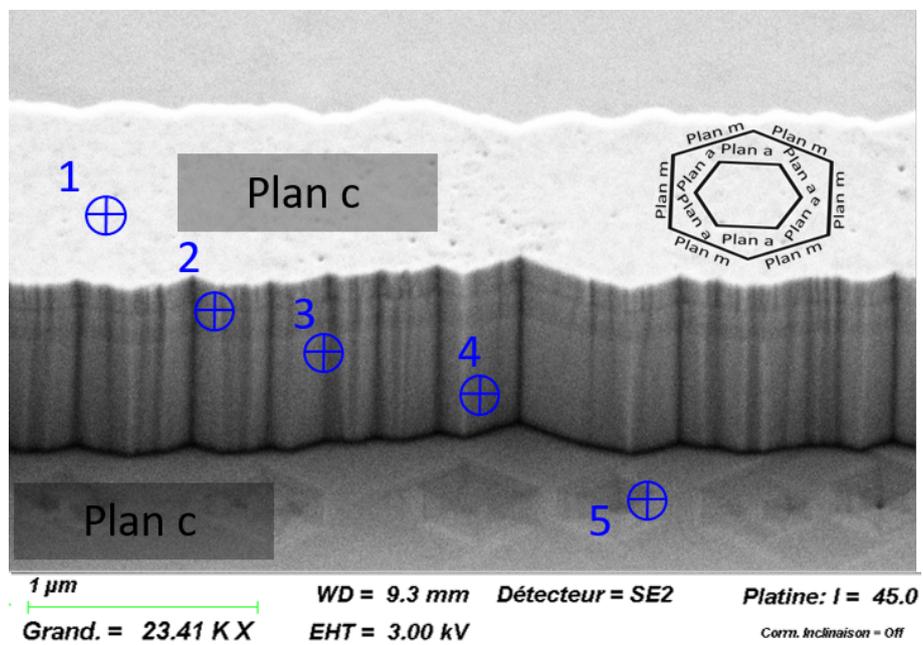


FIGURE III.40 – Représentation des points de mesures Auger sur une image MEB de l'échantillon gravé en plasma puis par attaque chimique au TMAH chaud à 85°C pendant 1 heure.

Nous allons donc analyser :

- point 1 : la surface sur la méso.
- points 2,3,4 : le flanc de gravure.

— point 5 : la surface au pied de la méso.

Regardons à présent les courbes d'analyses de ces différentes positions :

Les courbes sont représentées sur la figure III.41. Chaque spectre étant différencié par un code couleur indiqué sur la légende à droite, correspondant aux points où ont été prises les mesures (les croix bleues sur la figure III.40).

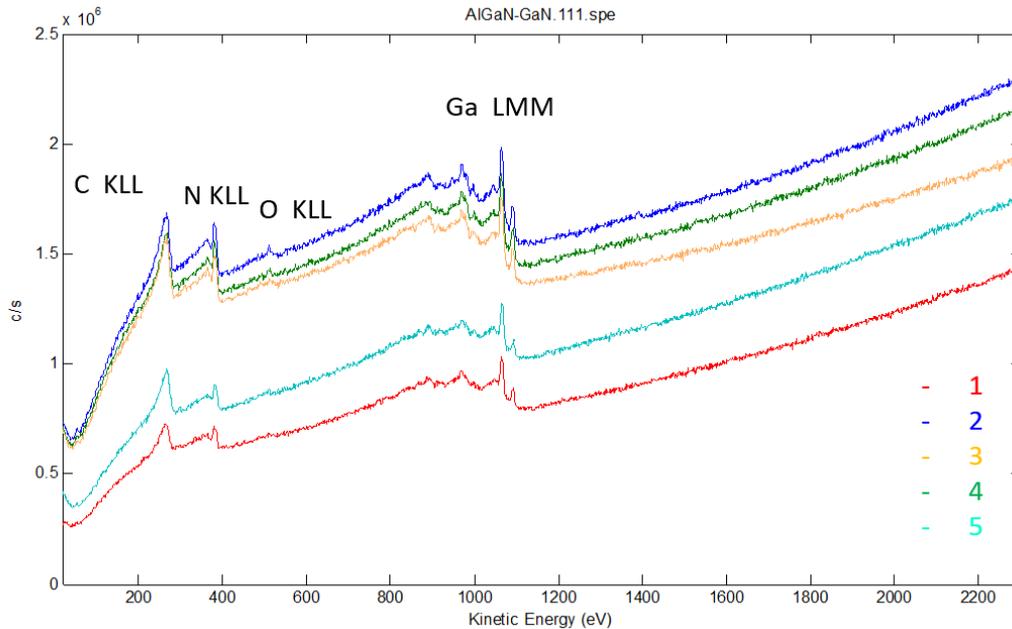


FIGURE III.41 – Mesures de la réponse Auger en coup par seconde en fonction de l'énergie cinétique pour différents points de mesure (vu en figure III.40). Mesures faites sur l'échantillon ayant subi un traitement chimique (TMAH 85°C 1h) post-gravure RIE-ICP (plasma fast).

Le pic de carbone est toujours présent, mais fortement diminué. Regardons à présent les valeurs déterminées par l'analyse et répertoriées dans le tableau III.13.

N° mesure \ élément [% atomique]	C	N	O	Al	Ga
1	48.10	17.88	3.74	<1	29.58
2	49.23	19.47	3.24	3.41	24.65
3	48.33	20.00	3.71	2.83	25.13
4	50.36	19.35	3.22	1.99	25.08
5	54.17	15.80	2.13	2.37	25.52

TABLE III.13 – Pourcentages d'atomes déterminés par spectroscopie Auger sur un échantillon gravé chimiquement post-gravure RIE-ICP (plasma fast).

Il y a environ 50% de carbone, ce qui est important, mais néanmoins plus faible que pour les mesures faites après abrasion en partie III.4. Le traitement chimique a donc l'air d'avoir diminué la contamination carbonée.

Faisons à présent une abrasion pour diminuer cette contamination carbonée. On fait ici une abrasion à 1keV pendant 10 minutes.

Suite à cette abrasion, une analyse Auger a été à nouveau réalisée. Les résultats sont affichés sur la figure III.42.

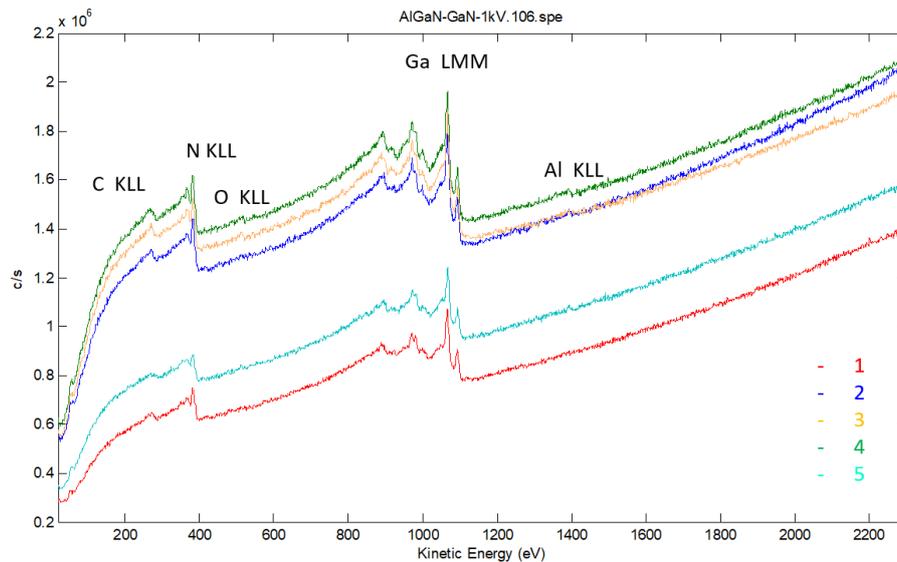


FIGURE III.42 – Mesures de la réponse Auger en coup par seconde en fonction de l'énergie cinétique pour différents points de mesure (vu en figure III.40). Mesures faites sur l'échantillon ayant subi un traitement chimique (TMAH 85°C 1h) post-gravure RIE-ICP (plasma fast) et une abrasion in-situ.

La contamination carbonée est ici bien moindre, l'abrasion a été efficace. C'est donc le premier échantillon où l'abrasion a permis de limiter suffisamment la contamination carbonée pour pouvoir analyser correctement les autres éléments. Regardons à présent cette analyse, les concentrations atomiques en pourcentage des différents éléments sont répertoriées dans le tableau III.14.

N° mesure \ élément [% atomique]	C	N	O	Al	Ga
1	12.69	33.91	2.20	3.28	47.92
2	14.63	31.38	3.20	8.06	47.73
3	14.58	30.87	3.43	8.70	42.42
4	14.28	30.68	3.14	6.15	45.75
5	13.03	29.24	2.90	8.74	46.10

TABLE III.14 – Pourcentages d'atomes déterminés par spectroscopie Auger, après abrasion in-situ, sur un échantillon gravé chimiquement après gravure RIE-ICP.

La contamination carbonée est donc bien plus faible que précédemment, celle-ci reste constamment inférieure à 15%. La présence d'aluminium au sommet de la méssa est faible par rapport aux flancs, ceci était attendu, le SIMS avait révélé du GaN en surface, en partie III.1.1 (il semblerait donc qu'il reste un peu d'aluminium en extrême surface). La concentration d'oxygène est inférieure à 4%, ce qui représente une relativement faible oxydation.

Cependant, nous avons tout de même abrasé la surface et donc retiré une couche très fine. Il ne faut donc pas oublier qu'après abrasion nous n'étudions plus la même extrême surface qu'après gravure.

Nous pouvons tout de même conclure que l'étude Auger a permis de montrer que le traitement TMAH permet d'enlever une partie importante de la contamination carbonée et de la couche d'oxyde de surface.

Dans cette étude, nous voulions observer la surface, cependant nous étions obligés d'abraser cette dernière pour avoir des résultats fiables sur les autres éléments que le carbone. Nous avons décidé d'étudier à présent en section transversale pour comparer le flanc de gravure au matériau massif sur une seule analyse.

III.4.4 Auger en cross section

Dans cette sous-partie, nous allons présenter le principe de mesure en section transversale puis analyser les différentes gravures pour finir par des analyses de la contamination carbonée sur les flancs.

III.4.4.1 Processus d'analyse

Cette analyse a été faite pour une méso gravée en IBE, une méso gravée en RIE-plasma soft et une méso gravée en TMAH. Ici pour montrer le processus d'analyse en cross section, nous allons prendre en exemple la plaque gravée en RIE-ICP plasma soft.

Cette plaque a été clivée au milieu d'une méso. La figure III.43 montre la représentation d'une méso clivée, une fois celle-ci clivée nous allons étudier à la fois le côté gauche et le côté droit pour limiter d'éventuels effets d'angles qui pourraient être présents. Les plans de clivage sont choisis pour être proches de la perpendiculaire aux méso.

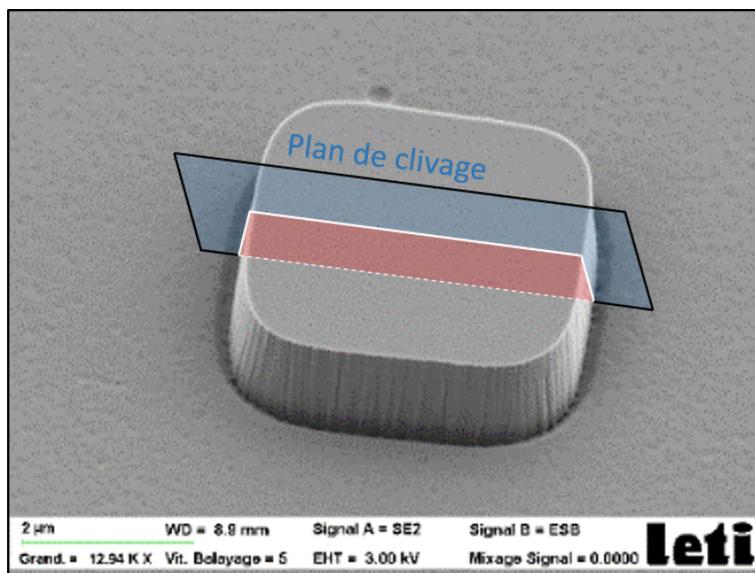


FIGURE III.43 – Schéma représentant un clivage d'une méso.

Une fois l'échantillon clivé, nous étudions en section transversale la face clivée en spectroscopie Auger. La figure III.44 montre l'exemple d'une méso gravée en RIE-ICP plasma soft, qui a été clivée et analysée. L'analyse a été réalisée au niveau du trait bleu sur la figure III.44.b.

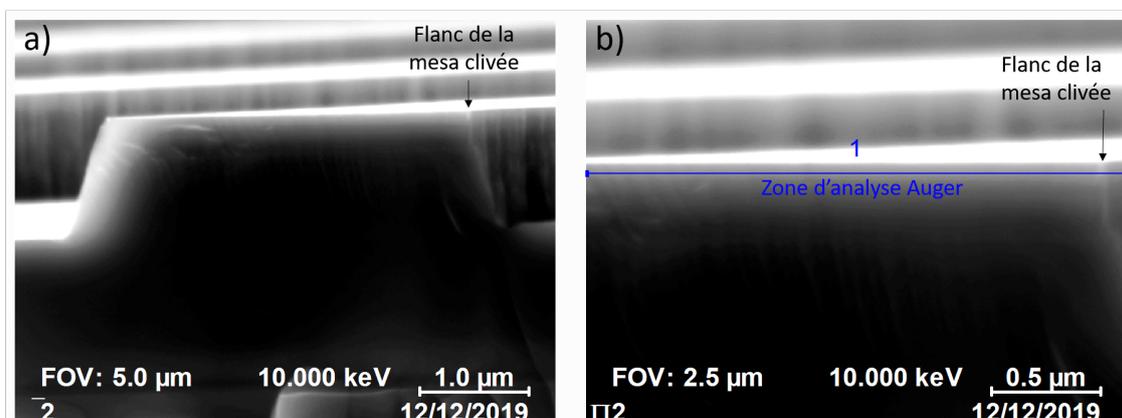


FIGURE III.44 – Images MEB de la méso clivée analysée. À gauche, figure a, un peu dézoomée, à droite, figure b, la même méso clivée avec en bleu la zone où a été prise la zone d'analyse clivée.

Les analyses Auger sont réalisées sur la section clivée, mais dépassent systématiquement à gauche ou à droite de celle-ci : sur la figure III.44 le dépassement est à droite. La longueur de ce dépassement est notée.

Regardons à présent l'analyse associée à la figure III.44.b) : La figure III.45 présente les résultats finaux de l'analyse Auger, elle donne le pourcentage d'atomes mesuré en fonction de la position horizontale où a lieu la mesure.

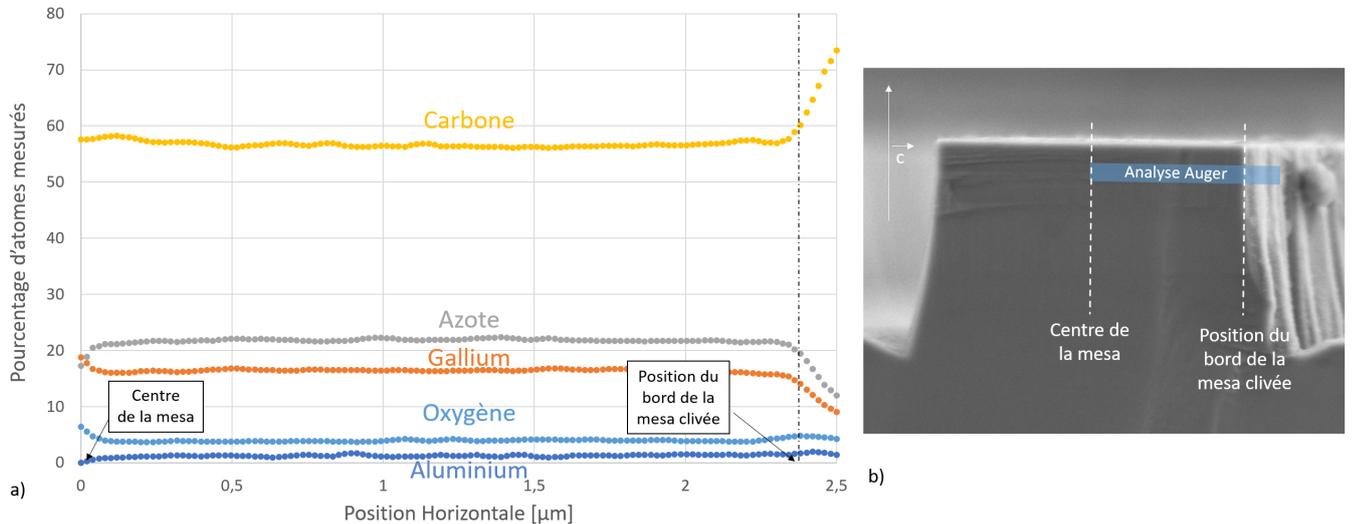


FIGURE III.45 – (a) : Analyse Auger d'une mesa gravée en plasma soft. (b) : Schéma de compréhension, illustrant les positions de mesures.

Nous avons vu précédemment que les valeurs en pourcentages des différents éléments ne pouvaient pas être comparées entre elles, car trop peu précises. Cependant, il est possible de comparer l'évolution d'un élément au cours des différentes analyses. La figure III.45 nous montre que le pourcentage de carbone croît près du flanc tandis que les pourcentages de gallium et d'azote chutent ; les pourcentages d'oxygène et d'aluminium restent quant à eux stables. En connaissant la position où se termine la section de la mesa, nous pouvons déterminer ainsi la dimension de la zone avec une plus forte composition de carbone, et nous pourrions comparer les dimensions de ces zones suivant les gravures.

Maintenant que le processus d'analyse est introduit, présentons les résultats sur les différentes gravures.

III.4.4.2 Analyse des 3 gravures

Dans cette partie, nous allons comparer les analyses, faites en spectroscopie Auger, des 3 gravures :

- la gravure IBE
- la gravure RIE-ICP plasma soft
- la gravure TMAH

Ces analyses ont été réalisées en réalité assez tardivement dans cette thèse, à ce moment-là le choix a été fait de se concentrer sur le procédé "plasma soft" plutôt que "plasma fast", car ce dernier semblait moins prometteur technologiquement. La figure III.46 présente l'évolution normalisée de la concentration de carbone entre le centre de la mesa et le flanc, cette mesure a été faite pour les 3 gravures citées précédemment. Revenons rapidement sur ce qui est entendu par "évolution normalisée de la concentration de carbone entre le centre de la mesa et le flanc", nous la définissons ici par une équation :

$$En_{carbone}(x) = \frac{C_{carbone}(x) - C_{carbone\ min}}{C_{carbone\ max} - C_{carbone\ min}} \quad (III.7)$$

Avec :

- $En_{carbone}(x)$, l'évolution normalisée de la concentration de carbone entre le centre de la mésa en fonction de sa position x [sans unité].
- $C_{carbone}(x)$, la concentration de carbone mesurée à la position x [cm^{-2}].
- $C_{carbone\ min}$ la concentration minimale de carbone mesurée [cm^{-2}].
- $C_{carbone\ max}$ la concentration maximale de carbone mesurée [cm^{-2}].

L'utilisation de l'évolution normalisée permet d'éviter toute comparaison non pertinente entre les différentes valeurs d'une gravure à l'autre. Les valeurs obtenues peuvent beaucoup évoluer suivant les conditions expérimentales.

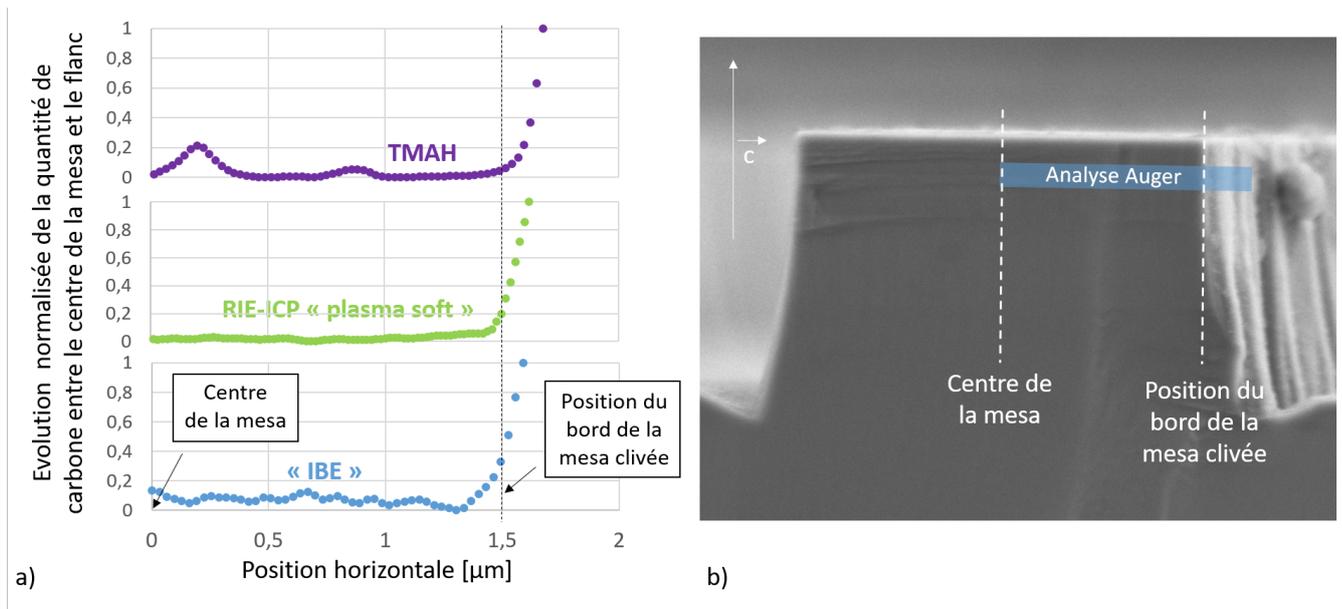


FIGURE III.46 – (a) : Évolution normalisée de la quantité de carbone entre le centre de la mésa et le flanc. (b) : Schéma explicatif.

La figure III.46 montre que toutes les gravures présentent une augmentation de la quantité de carbone près du bord de la mésa clivée : avant d'atteindre la position du bord de la mésa clivée, mais aussi après l'avoir dépassé. L'augmentation du carbone une fois sur le flanc de gravure a pour origine le fait que :

- nous sommes sur la zone avec la plus grosse concentration de carbone.
- la topographie change, ce qui a un fort impact sur les valeurs mesurées.
- de par la géométrie, une fois sur le flanc, chaque mesure est plus loin de la sonde que la précédente. Comme le focus est fait sur la surface, plus on s'éloignera de celle-ci plus la surface analysée sera grande.

Regardons à présent la croissance qui commence avant l'arrivée sur le flanc, il est possible de mesurer la largeur de cette zone carbonée dans la mésa. Le tableau III.15 présente les valeurs ainsi mesurées : l'erreur de mesure a été évaluée à +/- 15 nm (l'imprécision de l'estimation de la position du bord de la mésa clivée, et intrinsèque à la sonde Auger).

	IBE	ICP-RIE	TMAH
Contamination carbonée	138 nm	25 nm	6 nm

TABLE III.15 – Valeurs de la contamination carbonée mesurées en spectroscopie Auger.

Nous pouvons donc remarquer que la dimension de la contamination carbonée est très importante pour la gravure IBE et bien moindre pour les 2 autres gravures. Étudions à présent la nature de cette contamination.

III.4.4.3 Contamination carbonée

Dans cette sous-partie, nous allons nous intéresser à la contamination carbonée mesurée sur les flancs de gravure, cette analyse sera uniquement le fruit d'une exploitation plus importante des résultats Auger.

Analyse à carbone constant : gardons l'exemple de la gravure RIE-ICP plasma soft utilisée précédemment et regardons la figure III.47, qui présente la concentration d'atomes mesurée, normalisée par la concentration de carbone mesurée en fonction de la position horizontale dans la structure.

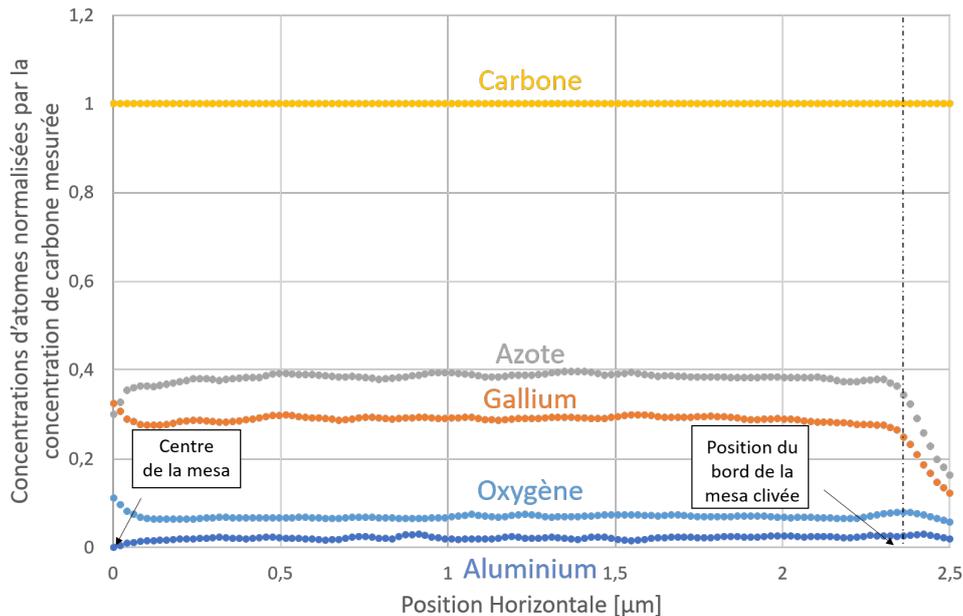


FIGURE III.47 – Concentration normalisée par la concentration carbonée analyse Auger d'une mesa gravée en plasma soft.

Nous pouvons voir sur cette figure que la concentration de carbone est égale à 1, source de normalisation. Par ailleurs, les concentrations d'azote et de gallium chutent près du flanc, mais pas les concentrations d'oxygène et d'aluminium qui restent stables. Cela veut dire que pour chaque carbone il y a toujours autant d'aluminium ou oxygène, nous pourrions donc imaginer la présence de composés en aluminium + carbone + oxygène. De plus, les simulations SRIM montrent que nous aurions en surface une plus forte concentration d'aluminium que dans le matériau massif. Cependant, il est à noter que la courbe de l'aluminium a une valeur très faible (autour de 2% atomique) et le bruit de mesure pourrait être suffisant pour nous empêcher de voir une faible diminution de sa valeur près des flancs de gravure.

Analyse des spectres : en spectroscopie Auger, les spectres des éléments évoluent si leur environnement chimique évolue, autrement dit s'ils ne sont plus liés aux mêmes éléments. L'interprétation de l'évolution de l'allure des spectres est cependant compliquée.

Comme l'analyse précédente demandait beaucoup de points de mesures, les spectres n'ont pas été sauvegardés pour accélérer cette dernière. Cependant, une autre analyse a été réalisée avec moins de points de mesure, et une conservation des spectres. La figure III.48 montre les points où ont été réalisées les mesures Auger.

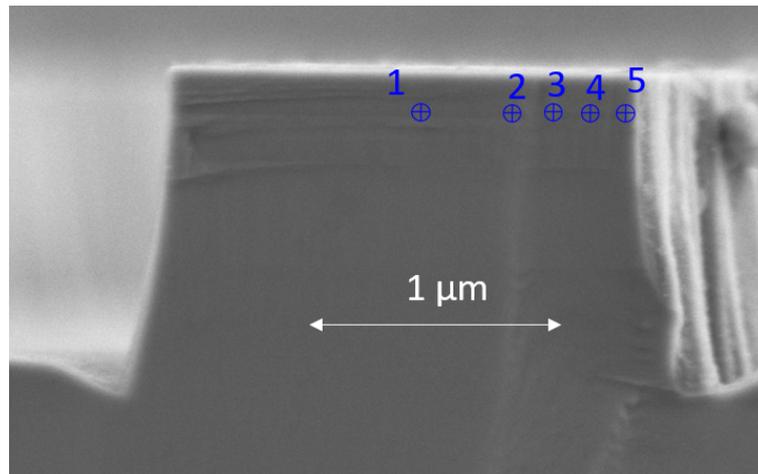


FIGURE III.48 – Image MEB représentant les points où ont été réalisées les mesures Auger.

Il a été choisi de prendre un point au centre de la méso et les autres se rapprochant du flanc. La figure III.49 présente l’allure des spectres pris à ces positions.

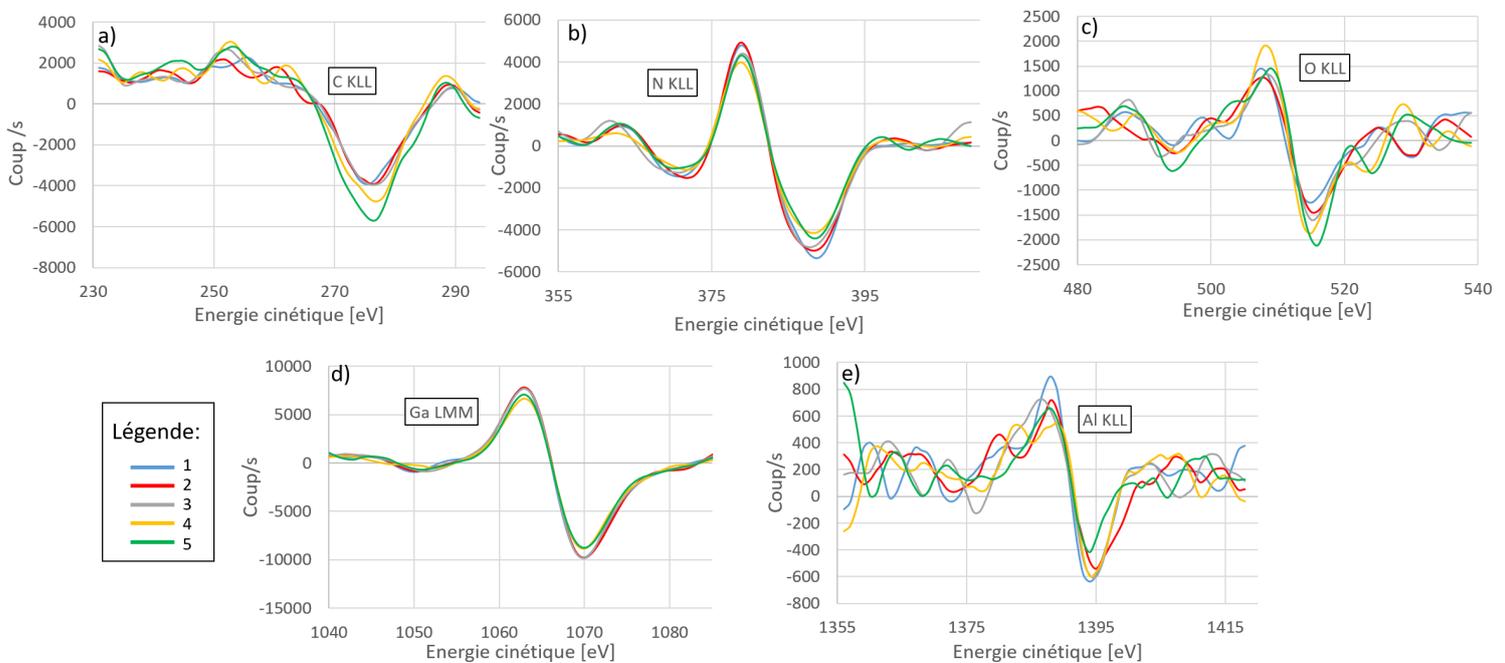


FIGURE III.49 – Représentation des spectres Auger pour les différentes espèces étudiées.

L’interprétation des spectres est compliquée, et peut être sujette à discussion. Cependant, la littérature explique que deux choses peuvent être révélatrices de changement de l’environnement chimique de l’atome analysé [114] [115] :

- une variation de la position du minimum.
- une variation dans la forme (le nombre de maxima/minima locaux) à gauche du minimum.

Regardons à présent les spectres :

- les spectres de l’azote et du gallium (respectivement figures III.49.b et d) sont extrêmement stables que ce soit en position ou en variation de forme : leur environnement chimique ne change pas. Par contre, nous notons une légère diminution de l’amplitude des signaux en se rapprochant du flanc ce qui confirme la chute des concentrations en azote et gallium observée sur les profils.
- les autres spectres, ceux du carbone, de l’oxygène, et de l’aluminium (respectivement figures III.49.a, c et e) connaissent une variation de la position du minimum et de forme. Nous pouvons

voir en particulier que la position du minimum de la mesure 5 se démarque des autres spectres. Il y a donc probablement un changement de l'environnement chimique du carbone, de l'aluminium et de l'oxygène en bordure.

Nous pouvons donc supposer qu'en surface le carbone, l'oxygène et l'aluminium ont des liaisons différentes qu'au centre de la méso. Ils sont donc probablement liés avec d'autres atomes. Nous pourrions donc émettre l'hypothèse que des composés en Al + O + C sont formés en surface. La littérature présente la formation de molécules d' Al_2OC en surface de cristaux d'AlN [88] [116] [117] [118], nous avons nous ici de $Al_xGa_{1-x}N$ qui est proche de l'AlN. L' Al_2OC a une structure hexagonale, avec les atomes de carbone et d'oxygène occupant de façon aléatoire les positions de l'azote de l'AlN avec un gap de 3 eV [119]. Toutefois aucun article n'a été trouvé parlant d' Al_2OC se formant sur de $Al_xGa_{1-x}N$.

III.4.5 Bilan des analyses réalisées

L'analyse Auger est terminée, il est temps de créer un premier tableau récapitulatif des caractérisations qui sera mis à jour après chaque nouvelle caractérisation :

Caractérisation \ Gravures	IBE	RIE-ICP		TMAH (post gravure RIE)
		plasma fast	plasma soft	
Électrique (flancs vs matériau massif)	résistifs	peu conducteurs	conducteurs	très conducteurs
Auger : contamination carbonée de surface	importante	très importante	/	faible
Auger : profondeur contamination	100 nm	/	20 nm	6 nm
Auger : analyse défauts	Gravure RIE : les éléments Al, C et O voient leurs environnements chimiques changer entre le centre de la méso et le flanc.			

TABLE III.16 – Tableau bilan des caractérisations réalisées sur les flancs de gravure.

Afin de mieux comprendre l'état de surface observé, étudions-le en cathodoluminescence. Ceci nous donnera des informations sur la présence ou non de défauts non recombinants. Cette méthode de caractérisation pourra montrer si la gravure détériore le cristal, ou si une couche radiative à une autre longueur d'onde émet en surface : Une couche d' Al_2OC émettrait à 413 nm [119].

III.5 Analyse par cathodoluminescence

Dans cette partie, nous allons :

- présenter l'analyse par cathodoluminescence.
- faire une première analyse de la couche extérieure des mésas.
- faire une analyse en section transversale des mésas.
- tirer les conclusions qui en découlent sur les défauts de gravure.

La cathodoluminescence est une technique spectroscopique de microcaractérisations des matériaux pouvant équiper un microscope électronique à balayage (MEB). La technique consiste à exciter un matériau en le bombardant d'électrons, et à analyser l'émission de photons produits par le matériau lors de sa désexcitation.

III.5.1 Théorie

Lors du bombardement d'un semiconducteur avec des électrons, l'énergie apportée par les électrons incidents est susceptible d'exciter suffisamment le matériau pour que des électrons de la bande de

valence montent dans la bande de conduction (figure III.50.a). Lors de la désexcitation de ces électrons, ils pourraient être temporairement piégés par des niveaux d'énergie intermédiaires, ou se désexciter directement dans la bande de valence (figure III.50.b) [120][121].

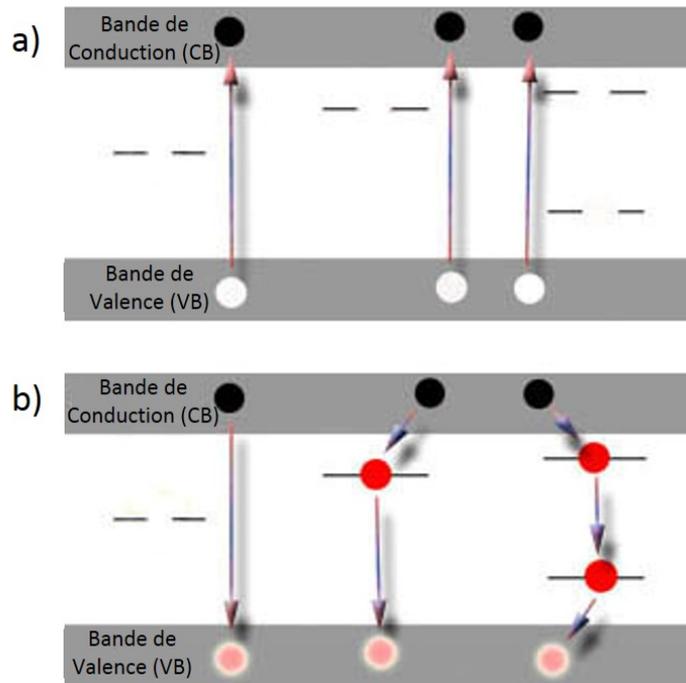


FIGURE III.50 – Théorie sur la cathodoluminescence : diagramme de bandes [120]. (a) : Des électrons de la bande de valence sont excités dans la bande de conduction. (b) : Ces électrons se désexcitent soit directement dans la bande de valence, un photon est créé d'énergie $h\nu = E_g$, soit via des niveaux d'énergie intermédiaires.

Lors de la désexcitation de l'électron, celui-ci va émettre un photon dont la longueur d'onde va dépendre du saut d'énergie $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$. La répartition des longueurs d'onde des photons émis va donc dépendre de la densité de pièges présents dans la zone excitée :

- un milieu avec beaucoup de pièges émettra peu de photons d'énergie $E = E_g$ (avec E_g l'énergie de gap du matériau).
- un milieu avec peu de pièges émettra beaucoup de photons d'énergie $E = E_g$.

La présence de défauts cristallins est une cause de la présence de niveaux d'énergie intermédiaires et donc de pièges.

Sensibilité de la technique : résolution spatiale calculée avec la poire d'interaction en partie III.5.3.2 : 50 nm.

Contraintes : nécessité de métalliser la surface avec 10 nm de platine pour éviter les effets de charge.

Pourquoi l'utiliser : cette technique de caractérisation est peu contraignante et donne une information sur l'état électronique de la zone étudiée en révélant la présence de niveaux d'énergie intermédiaires.

Maintenant que l'outil de caractérisation a été présenté, caractérisons la surface de mésas gravées.

III.5.2 Analyse de surface

Nous allons ici analyser simplement la surface de mésas gravées pour deux gravures différentes : la gravure IBE et RIE-ICP plasma fast.

III.5.2.1 Échantillon gravé en IBE

Commençons par regarder l'échantillon gravé en IBE. La figure III.51.a montre l'image MEB (vue du dessus) d'une méssa gravée en IBE. La figure III.51.b montre l'image spectrale associée à la figure III.51.a. Sur la figure III.51 nous avons un code couleur pour définir les longueurs d'onde d'émissions :

- la plage de longueur d'onde entre 330 et 360 nm est représentée en rouge.
- la plage de longueur d'onde entre 360 et 390 nm est représentée en vert.

La couleur associée à un spectre correspond donc à un mélange de rouge et de vert avec des ratios calculés en fonction des intensités moyennes entre 330 et 360 nm pour le rouge et entre 360 et 390 nm pour le vert. Si l'intensité moyenne entre 330 et 360 nm est à peu près égale à l'intensité moyenne entre 360 et 390 nm, nous verrons donc une couleur jaune.

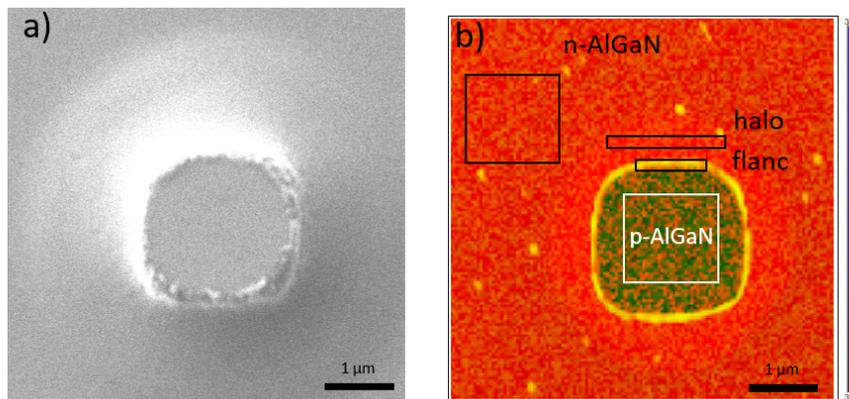


FIGURE III.51 – (a) :Image MEB de l'échantillon gravé en IBE vu du dessus. (b) : Image spectrale acquise par cathodoluminescence associée, avec la couleur rouge pour la plage de longueur d'onde 330-360 nm, avec la couleur verte pour la plage de longueur d'onde 360-390 nm.

Sur la figure III.51 sont définies différentes zones :

- la zone "p-AlGaN", zone sur la méssa où nous analysons le p-GaN de surface et le p- $Al_xGa_{1-x}N$.
- la zone "flanc", zone où est le flanc de gravure, le flanc de la méssa.
- la zone "n-AlGaN" qui correspond au n- $Al_xGa_{1-x}N$.
- la zone "halo" qui correspond à une très légère pente entre le pied de la méssa et la zone "n- $Al_xGa_{1-x}N$ ". La zone "halo" correspond aussi à du n- $Al_xGa_{1-x}N$. Cette zone correspond probablement au pied de gravure arrondi vu sur la figure III.9.

Un relevé du spectre émis par cathodoluminescence a été fait dans chacune de ces zones, il est représenté sur la figure III.52. La figure III.52 montre donc l'intensité du signal (en coups) en fonction de la longueur d'onde d'émission.

La figure III.52, nous montre différentes choses :

- le p- $Al_xGa_{1-x}N$ émet très peu de signal. Ceci est probablement lié à sa faible qualité cristalline réduite par un fort dopage. Il présente une émission faible autour de 400nm qui ne correspond pas exactement au gap de l' Al_2O_3 , ce serait plus probablement des recombinaisons entre des niveaux dopants déjà observés sur p-GaN (dopé au magnésium) [122]. Toutefois le signal est bien trop faible, le semiconducteur p ne pourra donc pas être étudié en cathodoluminescence.
- le n- $Al_xGa_{1-x}N$ émet beaucoup de signal autour de 355 nm. Il pourrait être étudié en cathodoluminescence.

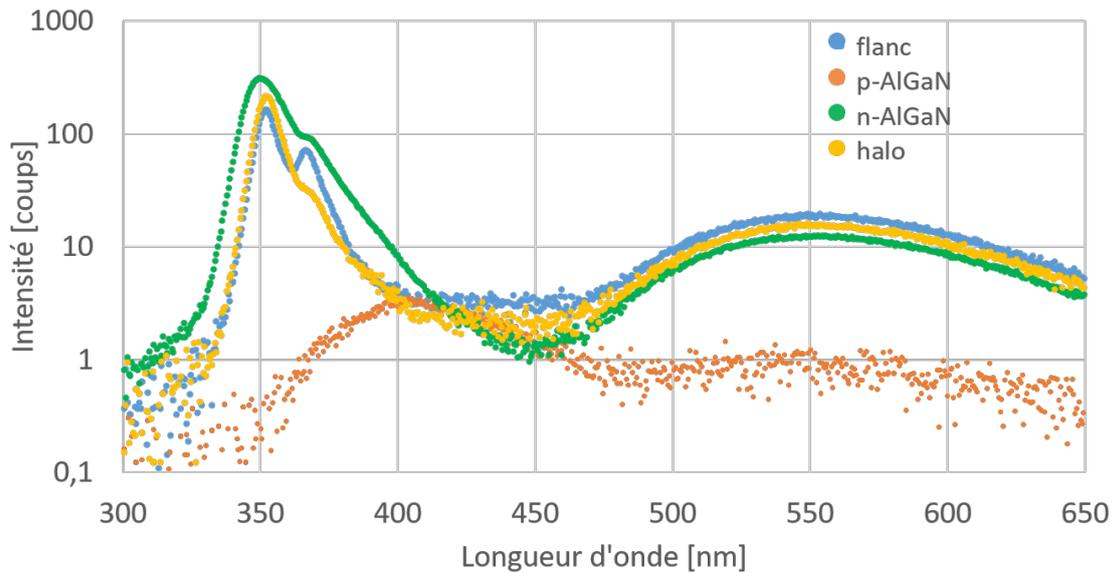


FIGURE III.52 – Analyse en cathodoluminescence des zones représentées sur la figure III.51.

- le halo émet à la même longueur d'onde que la zone " $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ", c'est donc bien du $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, mais le signal est plus faible probablement pour une question de topographie. Le halo semble correspondre au flanc de gravure avec un angle de 60 degrés vue sur la figure III.9, sur une telle pente les faisceaux d'électrons ne pénètrent pas aussi facilement la matière qu'à la perpendiculaire.
- au niveau des flancs nous voyons 2 pics : un pic à 355 nm correspondant au $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et un pic à 370 nm correspond aux puits quantiques qui apparaissent dans cette zone. Les puits quantiques peuvent être étudiés en cathodoluminescence.
- notons que nous ne voyons pas de pics à 413 nm sur les flancs qui correspondraient à un gap de 3eV qui est le gap de l' Al_2O_3 .

L'analyse de la surface de la méso gravée en IBE est terminée, analysons à présent l'échantillon gravé en RIE-ICP plasma fast.

III.5.2.2 Échantillon gravé en RIE-ICP plasma fast

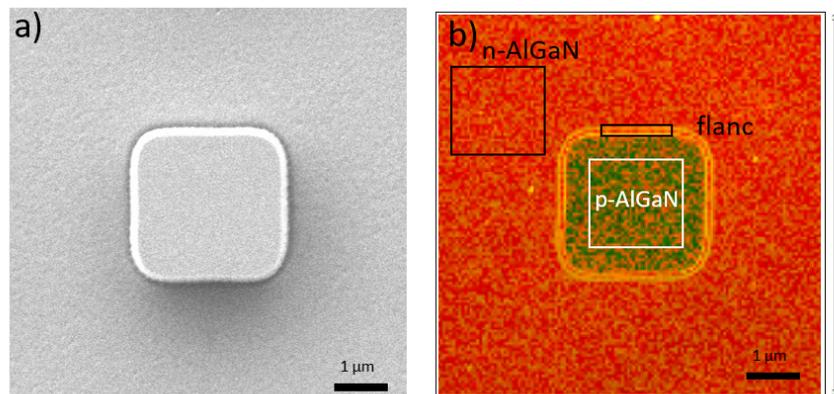


FIGURE III.53 – (a) : Image MEB de l'échantillon gravé en plasma chloré (RIE) vu du dessus. (b) : Image spectrale avec en rouge la plage de longueur d'onde 330-360 nm, en vert la plage de longueur d'onde 360-390 nm.

La figure III.53.a, montre une image MEB d'une méso gravée en RIE-ICP plasma fast, vue du dessus. La figure III.53.b montre l'image spectrale issue de la figure III.53.a. Les codes couleurs correspondent aux mêmes longueurs d'onde que dans le cas précédent.

Pour la figure III.54, nous reprenons les mêmes définitions et noms que pour les zones analysées, cependant notons ici l'absence de halo.

La figure III.54 montre un relevé des spectres émis par cathodoluminescence dans ces différentes zones (en intensité en fonction de la longueur d'onde d'émission).

La figure III.54, nous montre que :

- le $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ émet toujours très peu de signal, avec toujours cette émission vers 400 nm.
- le $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ émet toujours beaucoup de signal autour de 355 nm.
- au niveau des flancs nous voyons toujours 2 pics : un pic à 355 nm correspondant au $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et un pic à 370 nm correspond aux puits quantiques qui apparaissent dans cette zone.
- nous ne voyons toujours pas de pics à 413 nm sur les flancs qui correspondraient au gap de l' Al_2OC .

Aucune différence notable avec la gravure précédente n'apparaît. Le fait que le $p\text{-GaN}/p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ n'émettent pas, empêche de comparer le bord et le centre de la méso pour savoir si le flanc a été altéré. L'absence de pics à 413 nm ne veut pas forcément dire qu'il n'y a pas d' Al_2OC mais juste que ce dernier n'émet pas, car il y aurait trop de défauts cristallins, par exemple. Aucune autre caractérisation de la sorte ne sera donc réalisée, entre autres aucune caractérisation après gravure chimique.

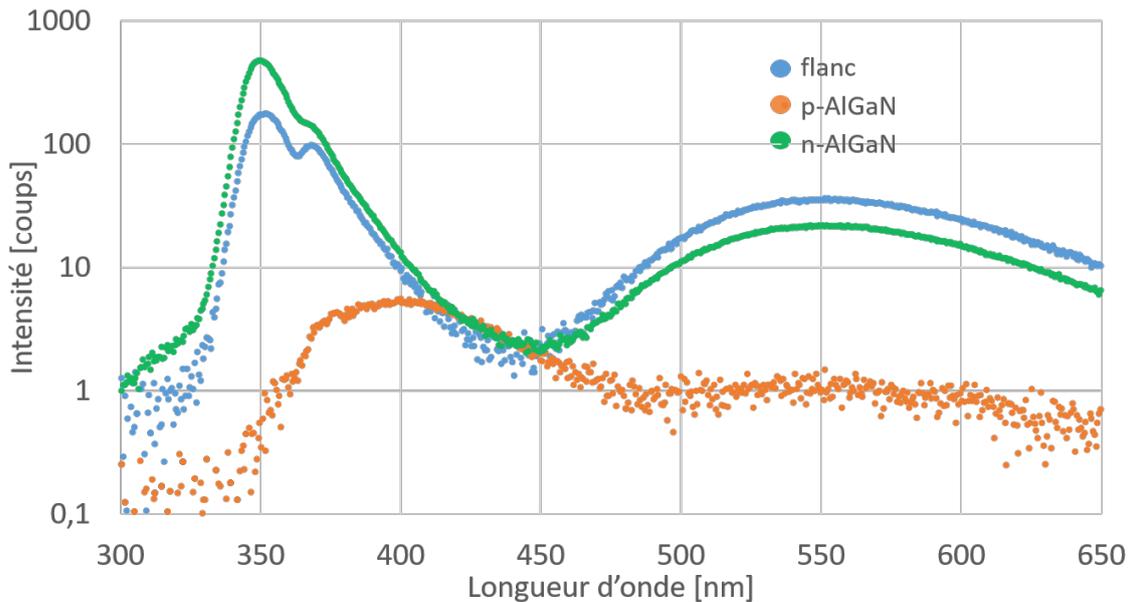


FIGURE III.54 – Analyse en cathodoluminescence des zones représentées sur la figure III.53.

Pour pallier le problème de couche p non émettrice, nous avons décidé d'essayer d'étudier une méso clivée en section transversale comme en Auger, pour pouvoir comparer la luminescence des puits quantiques entre le centre de la méso et le bord.

III.5.3 Analyse en section transversale

Dans cette sous-partie, nous allons :

- présenter le principe de la méthode d'analyse en cathodoluminescence en section transversale.
- décrire la poire d'interaction du faisceau électronique dans le matériau étudié et son impact sur les mesures obtenues.
- détailler la méthode de mesure de la zone d'extinction dont nous allons parler.
- présenter les différentes mesures réalisées.

III.5.3.1 Principe de la méthode d'analyse

Il a donc été décidé dans cette partie d'analyser des mésas gravées après clivage, en section transversale, et de se concentrer sur l'étude de la luminescence des puits quantiques.

Nos échantillons vont dans un premier temps être métallisés (10 nm de platine vont être déposés sur toute la plaque) pour éviter tout phénomène de charge de l'échantillon, extrêmement gênant pour avoir des images correctes. Précisons qu'il a aussi été essayé d'analyser les échantillons sans métallisation, les résultats étaient inexploitable.

Puis nous avons clivé notre échantillon au milieu d'une mesa pour analyser la luminescence des puits quantiques sur les bords. La figure III.43, vue précédemment, montre la représentation d'une mesa clivée. Une fois celle-ci clivée nous allons étudier à la fois le côté gauche et le côté droit pour limiter d'éventuels effets d'angle qui pourraient être présents. Les plans de clivage sont choisis pour être proches de la perpendiculaire des mésas.

Une fois l'échantillon clivé, nous regardons le bord gauche et le bord droit au MEB et en cathodoluminescence comme représenté sur la figure III.55. Nous travaillons ici à température ambiante, et les électrons envoyés avec une énergie de 3 KeV. Les images spectrales transversales, comme pour les images vues du dessus, sont réalisées avec un code couleur pour chaque plage de longueur d'onde :

- entre 330 et 360 nm, en rouge.
- entre 360 et 375 nm, en vert.

En vert sont représentés les puits quantiques, en jaune ou rouge la partie n. La zone p ne luminesce pas comme vu précédemment. L'image MEB permet de déterminer le pourtour de la face clivée de la mesa, la frontière ainsi déterminée a été reportée sur les images spectrales, elle est représentée par un liseré blanc. Il est à noter qu'aucune autre longueur d'onde n'est représentée, car nous n'en voyons pas d'autres, en particulier aucune bosse vers 400 nm n'est observée en mesure transverse.

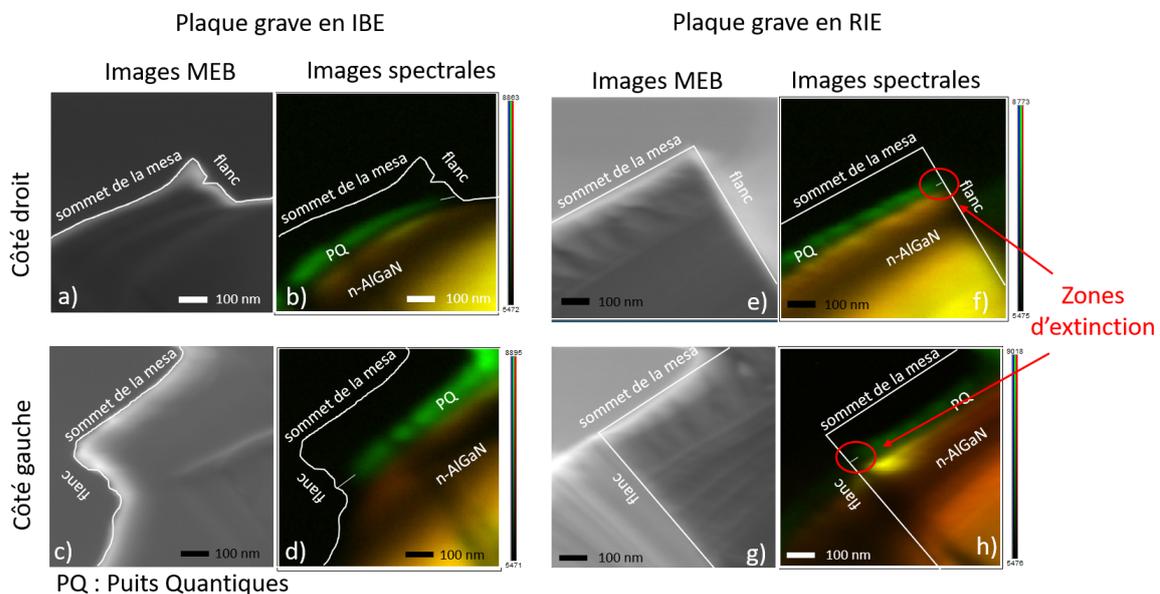


FIGURE III.55 – Images MEB et de cathodoluminescence des côtés d'une mesa gravée en IBE ou en RIE. La couleur rouge correspond à la plage de longueur d'onde 345-355nm, et en vert pour la plage 360-370nm.

La figure III.55 montre :

- la différence de profil sur les images MEB entre la gravure IBE et RIE. La gravure RIE est bien plus droite qu'en IBE qui commence droit puis finit en pente douce (déjà observé précédemment).
- les puits quantiques et la zone-n, sur les images spectrales, n'émettent pas près du bord. En effet, nous pouvons voir une zone d'extinction, en particulier au niveau des puits quantiques, sur

les flancs. Cette zone d'extinction est mesurable : la zone d'extinction a été représentée par un trait blanc.

Avant d'expliquer comment nous mesurerons cette zone d'extinction, parlons de la poire d'interaction de la cathodoluminescence et de son impact sur la mesure des échantillons.

III.5.3.2 Poire d'interaction

En cathodoluminescence, lorsque l'échantillon est bombardé par des électrons, le faisceau électronique a un rayon de l'ordre de 5 nm. Cependant les électrons, une fois dans la matière vont diffuser dans celle-ci avant d'interagir avec le matériau (et d'exciter un électron de la bande de valence pour le faire monter dans la bande de conduction). L'ensemble des interactions des électrons s'appelle la poire d'interaction, celle-ci va être plus ou moins importante suivant l'énergie du faisceau, les matériaux et leurs dimensions.

Une simulation de la poire d'interaction de notre faisceau dans de l' $Al_{0.2}Ga_{0.8}N$ avec une couche latérale de 10 nm de platine a été réalisée avec le logiciel "Casino" [123]. La figure III.56 représente la poire d'interaction d'un faisceau injecté à une profondeur de 65 nm en dessous de la couche de 10 nm de platine. L'abscisse et l'ordonnée sont des échelles de position dans le matériau.

- Pour $y < 0$ nm, nous avons du vide
- Pour $y > 0$ nm, $x < 245$ nm (ligne violette en pointillé), nous sommes dans de l' $Al_{0.2}Ga_{0.8}N$.
- Pour $y > 0$ nm, $245 \text{ nm} < x < 255$ nm (ligne en pointillé bleue), nous sommes dans du platine.

Le faisceau est considéré comme injecté à la position ($x=180\text{nm}, y=0\text{nm}$).

La légende donne le pourcentage d'électrons atteignant la frontière en question : 5 % des électrons seulement atteignent la frontière extérieure en bleu très claire.

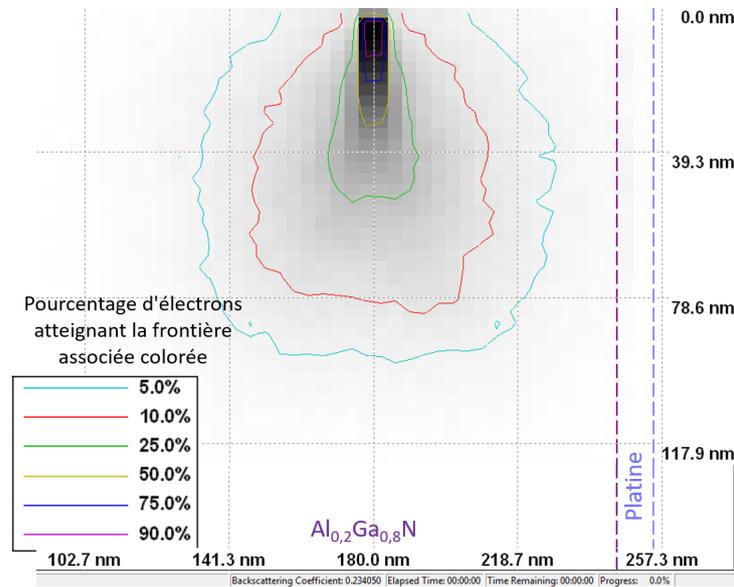


FIGURE III.56 – Poire d'interaction simulée dans de l' $Al_{0.2}Ga_{0.8}N$ avec Casino à 65 nm de l'interface $Al_xGa_{1-x}N/Pt$.

La figure III.56 nous montre qu'avec un faisceau à 65 nm de la couche de platine, tous les électrons injectés interagissent avec la matière, cependant le rayon de la poire d'interaction est important (de l'ordre de 50 nm), et à plus petite distance certains électrons vont être confrontés à l'interface $Al_xGa_{1-x}N$ /platine.

Regardons le cas d'un faisceau injecté plus proche du platine. Les figures III.57 et III.58 montrent respectivement le cas d'un faisceau d'électrons injecté à 50 nm et 30 nm de l'interface $Al_xGa_{1-x}N/Pt$.

Nous pouvons voir qu'à 50 nm déjà quelques électrons arrivent sur le métal où ils ne pourront se recombiner, le phénomène croît évidemment en se rapprochant de l'interface à 30 nm de l'interface.

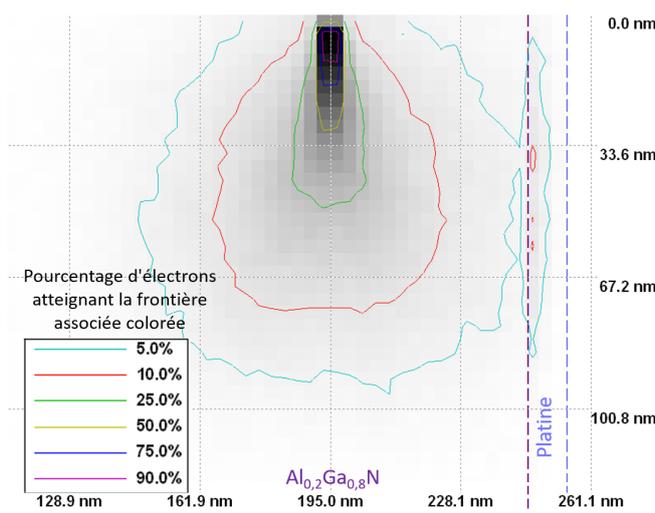


FIGURE III.57 – Poire d'interaction simulée avec Casino à 50 nm de l'interface $Al_xGa_{1-x}N/Pt$.

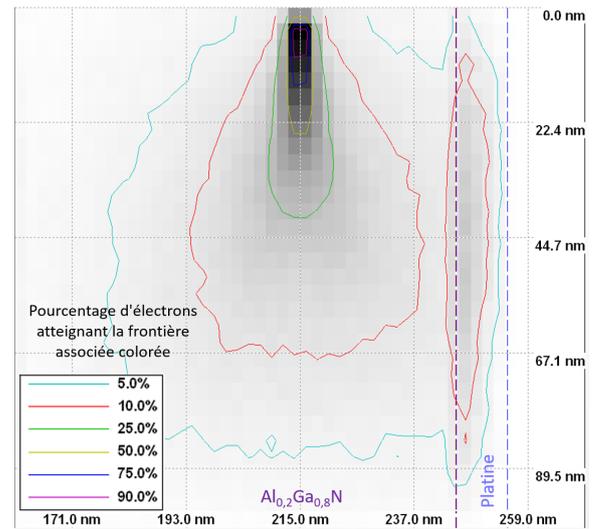


FIGURE III.58 – Poire d'interaction simulée avec Casino à 30 nm de l'interface $Al_xGa_{1-x}N/Pt$.

Ainsi même dans un matériau parfait nous devrions observer une zone d'extinction d'une dimension proche de 50 nm sous la couche de platine.

Maintenant que la poire d'interaction a été introduite, détaillons la méthode de mesures des échantillons.

III.5.3.3 Méthode de mesure de la zone d'extinction

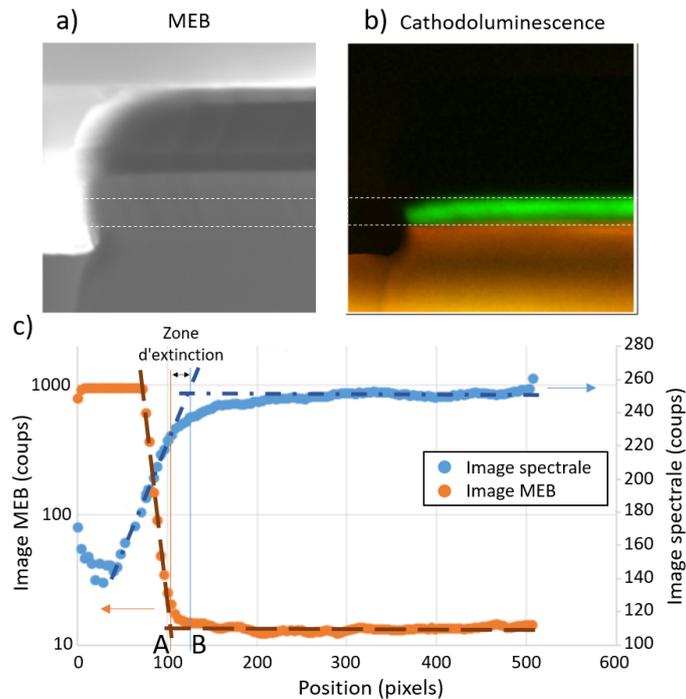


FIGURE III.59 – Méthode de mesures des zones d'extinction. En rouge, les longueurs d'onde comprises entre 330 et 360 nm, en vert celles entre 360 et 375 nm.

Détaillons ici la méthode de mesure de la zone d'extinction :

Comme expliqué précédemment, nous regardons les images MEB et celles acquises par cathodoluminescence au niveau des flancs de gravure. L'image III.59 montre un exemple de mesure.

Pour cet exemple, comme vu précédemment, sur l'image spectrale acquise par cathodoluminescence nous associons les longueurs d'onde à des couleurs :

- entre 330 et 360 nm, en rouge.
- entre 360 et 375 nm, en vert.

Ainsi nous pouvons voir en vert les puits quantiques et en orange, l' $Al_xGa_{1-x}N$. Aucun signal à 413 nm, longueur d'onde correspondant à l' Al_2OC , n'a été relevé. Nous pouvons alors intégrer la valeur du signal sur une bande horizontale de 100 nm d'épaisseur au niveau des puits quantiques (zone en pointillés représentée sur les figures III.59.a) et b). Le signal ainsi intégré est reporté sur la figure III.59.c :

- En orange, nous voyons la valeur du signal de la bande en pointillé de l'image MEB.
- En bleu, nous voyons la valeur du signal de la bande en pointillé de l'image spectrale pour la bande de fréquence 360-375nm.

La courbe bleue figure III.59 nous montre bien que le signal des puits quantiques dans la méso est de 260 coups puis descend au niveau du flanc de gravure. Pour la courbe orange, c'est le contraire elle est faible dans la méso, et devient importante une fois hors de la méso. Nous définissons :

- position A (figure III.59.c) le début de la croissance du signal MEB comme étant la frontière physique de la fin de la méso. Position définie par l'intersection de 2 tangentes de la courbe MEB, celle de la décroissance du signal et celle stabilisée après dans la méso.
- position B (figure III.59.c) : le début de la décroissance du signal spectral comme étant le début de la zone d'extinction. Position définie par l'intersection de 2 tangentes de la courbe spectrale, celle de la croissance du signal et celle stabilisée après dans la méso.

Il suffit alors de mesurer en pixel, la distance séparant le point A et le point B, et utiliser l'échelle de mesure fournie par le logiciel pour convertir la distance en pixels, en nanomètres. Pour pallier l'imprécision de la détermination des positions A et B, il faut lisser celle-ci par un grand nombre de mesures. Chaque valeur de mesure par cathodoluminescence correspond à la moyenne de 10 à 15 mesures.

La méthode de mesure est maintenant introduite, nous pouvons donc présenter les résultats de mesures obtenues pour les différentes gravures.

III.5.3.4 Mesures réalisées

Des mesures d'extinctions ont ainsi été réalisées sur les différents échantillons gravés : la gravure IBE, la gravure RIE plasma fast, la gravure RIE plasma soft, et la gravure TMAH post gravure RIE-ICP plasma soft.

Les zones d'extinction ainsi mesurées et l'écart type des dizaines de valeurs moyennées ont été reportés dans le tableau III.17. L'écart type est une mesure de la dispersion des valeurs.

Gravures	IBE	RIE plasma fast	RIE plasma soft	TMAH
Taille de la zone d'extinction	206 nm	97 nm	71 nm	53 nm
Écart type	60 nm	25 nm	14 nm	13 nm

TABLE III.17 – Tableau des zones d'extinction pour une gravure IBE, deux gravures RIE : plasma fast et plasma soft, et une gravure chimique (TMAH).

Nous pouvons voir que la zone d'extinction est très importante pour la gravure IBE, plus petite pour les gravures RIE et est à son minimum pour la gravure TMAH. La cathodoluminescence n'a pas pu mettre en évidence la présence d' Al_2OC (ou d'autres éléments). Il est temps à présent de moduler les résultats obtenus en prenant en compte la taille de la poire d'interaction des électrons avec la matière dans nos résultats.

III.5.4 Bilan des analyses réalisées

Dans cette partie, comparons les résultats obtenus en Auger et les résultats obtenus en cathodoluminescence. Le tableau III.18 récapitule ces résultats :

Caractérisation \ Gravures	IBE	RIE-ICP		TMAH (post gravure RIE)
		plasma fast	plasma soft	
Électrique (flancs vs matériau massif)	résistifs	peu conducteurs	conducteurs	très conducteurs
Auger : contamination carbonée de surface	importante	très importante	/	faible
Auger : profondeur contamination	100 nm	/	20 nm	6 nm
Auger : analyse défauts	Gravure RIE : les éléments Al, C et O voient leurs environnements chimiques changer entre le centre de la méso et le flanc.			
Cathodoluminescence largeur zone d'extinction	206 nm	97 nm	71 nm	53 nm

TABLE III.18 – Tableau bilan des caractérisations réalisées sur les flancs de gravure.

Nous pouvons remarquer qu'en modulant les résultats d'épaisseur de la zone d'extinction par les 50 nm de rayon de la poire d'interaction, nous avons des valeurs du même ordre de grandeur que celles de la contamination observée en Auger, la zone contaminée par du carbone et de l'oxygène serait donc non radiative.

Une couche amorphe de carbone et d'oxygène de plusieurs dizaines de nanomètres aurait été probablement visible au MEB. Comme ce dernier n'a pas permis de détecter une telle couche, nous avons voulu observer les flancs de gravures avec des outils plus résolus : nous nous sommes tournés vers le TEM.

III.6 TEM (Transmission Electron Microscopy)

Dans cette partie nous allons :

- présenter le TEM.
- faire une analyse STEM des flancs pour une gravure ICP-RIE plasma fast et une gravure TMAH, pour voir si la structure cristallographique change en surface.
- faire une analyse EDX pour ces deux gravures, pour déterminer s'il y a différents matériaux en surface.
- faire une analyse EELS dans le cas de la gravure ICP, pour confirmer les résultats d'EDX.

Commençons par présenter le TEM.

III.6.1 Principe d'analyse TEM

Un Transmission Electron Microscopy (TEM) est une technique de caractérisation d'échantillons en forme de lame mince. Celle-ci est irradiée par des électrons d'énergie de l'ordre de la centaine de keV. Les électrons arrivant sur la lame mince peuvent réagir de différentes manières avec la matière, cf. figure III.60.

Les électrons traversant l'échantillon, en interagissant avec celui-ci ou non, sont récupérés sur un écran de l'autre côté. L'image ainsi obtenue peut être d'une résolution atomique, et donne des informations sur la forme, l'arrangement cristallographique et la nature de l'échantillon.

Pour réaliser cette analyse, il faut que l'échantillon soit sous la forme d'une lame mince de l'ordre de 100 nm d'épaisseur. Différentes méthodes de réalisation existent, celle utilisée ici est le Focused Ion

Beam (FIB). Cette technique consiste à découper l'échantillon avec un faisceau d'ions, elle a comme avantage de permettre de découper une lame à l'exact endroit désiré.

Maintenant que le TEM a été présenté, faisons des caractérisations des flancs de gravures, dans un premier temps en STEM pour voir s'il y a une évolution de la structure cristallographique sur les flancs.

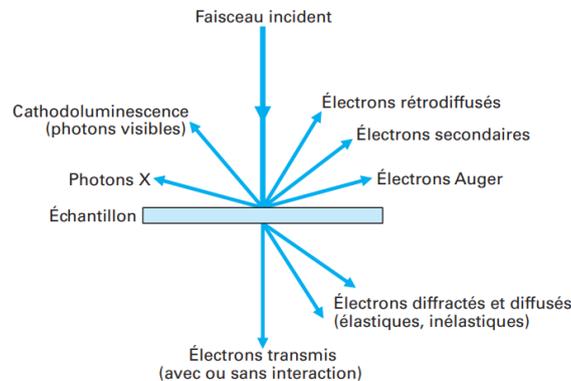


FIGURE III.60 – Schéma des possibles interactions d'un faisceau d'électrons avec une lame mince.

III.6.2 Analyse STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy)

Une variante du TEM consiste à focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon, et à parcourir ce dernier pour obtenir une image encore plus résolue, nous parlons de Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM).

Sensibilité de la technique : cette technique permet d'atteindre des résolutions atomiques.

Contraintes : la nécessité d'étudier des lames FIB

Pourquoi l'utiliser : cette technique permet de voir s'il y a un défaut structural près du bord suite à la gravure.

Nous allons ici utiliser des images High-Angle Annular Dark-Field imaging (HAADF), qui est une méthode STEM de cartographie des échantillons : les images sont formées en récupérant uniquement les électrons diffusés et diffractés avec un détecteur annulaire en champ sombre. Contrairement à un STEM classique les électrons traversant la matière sans interagir avec celle-ci ne sont pas récupérés, ainsi un meilleur contraste est obtenu.

Ces analyses ont été réalisées sur 2 gravures : la gravure ICP-RIE plasma fast, et la gravure TMAH. La gravure TMAH a été choisie, car c'est celle qui semble être la plus prometteuse, la gravure ICP-RIE est notre gravure de référence, le choix d'utiliser plasma fast a été fait, car à priori cette dernière présente de plus grandes différences avec la gravure TMAH que la gravure plasma soft (voir partie III.3).

Commençons par montrer une image en STEM-HAADF des 2 mésas en champ large sur les figures III.61 et III.62. Pour faire ces images, 100 nm de SiN ont été déposés sur les mésas, puis une couche de métal très fine a été déposée. La couche de métal permet d'éviter les phénomènes de charges lors de la découpe FIB, la couche de SiN permet d'avoir une délimitation claire entre la méssa et le vide. Le métal n'est pas posé directement sur le matériau à étudier, car celui-ci se désagrège lors de la coupe FIB, en débordant sur l'interface. Ainsi l'interface métal/autre matériau est moins abrupte et il est donc préférable de mettre d'abord du SiN pour pouvoir conserver une belle interface au niveau des flancs de gravure.

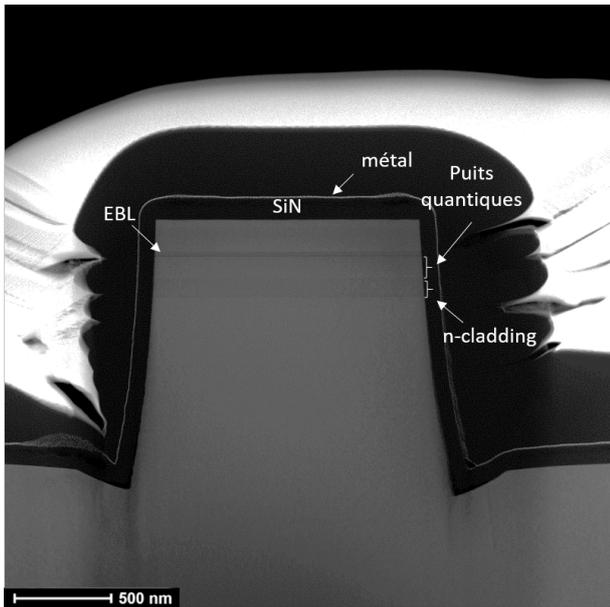


FIGURE III.61 – Image STEM-HAADF d'une méssa gravée en ICP-RIE plasma fast.

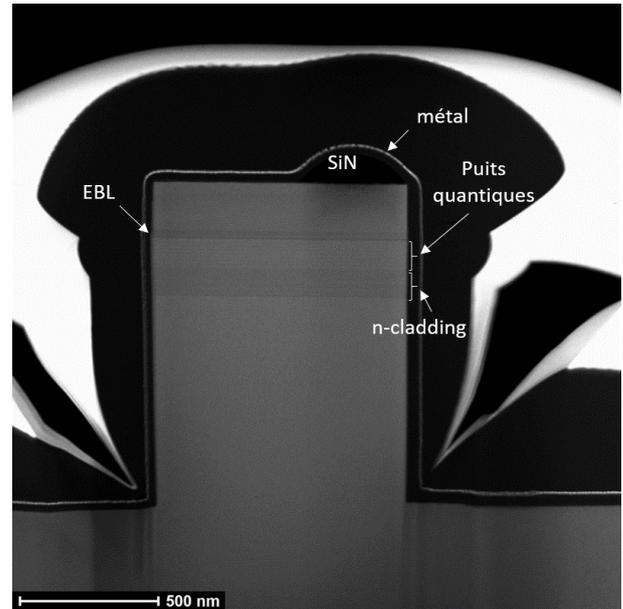


FIGURE III.62 – Image STEM-HAADF d'une méssa gravée en TMAH.

La figure III.61 montre que la gravure ICP-RIE plasma fast est presque verticale, mais présente du trenching comme attendu. La figure III.62 montre que la gravure TMAH rend les flancs très verticaux, en réalité des mesures montrent que la largeur de la base de la méssa est même légèrement plus petite que celle de son sommet.

Regardons à présent des images zoomées sur les flancs de gravure, les images III.63 et III.64 montrent des images STEM-HAADF zoomées sur le flanc de gravure gauche de la méssa, au niveau de l'EBL et des puits quantiques, pour des méssas gravées respectivement en ICP-RIE plasma fast et en TMAH.

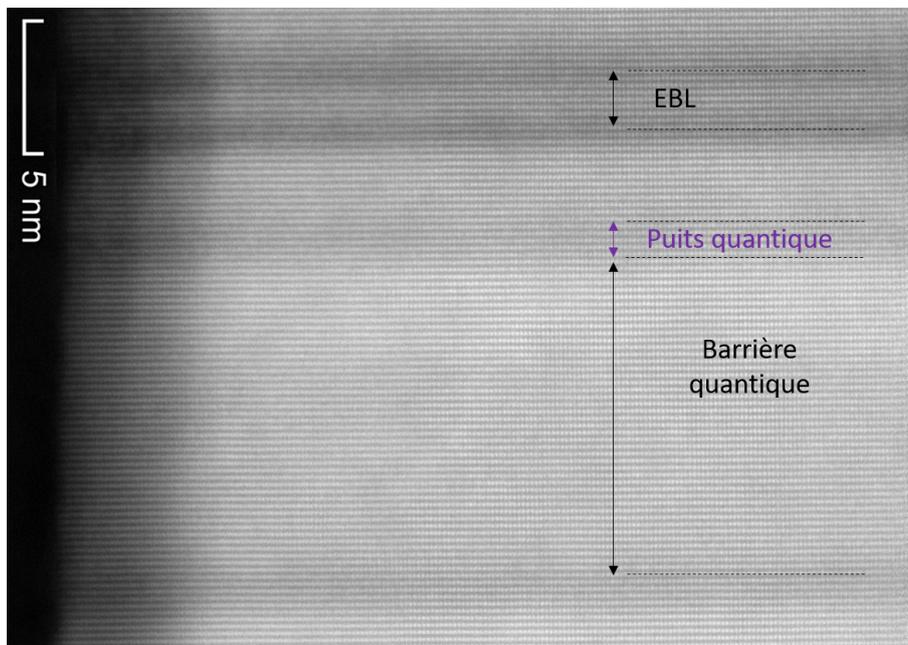


FIGURE III.63 – Image STEM-HAADF des puits quantiques et de l'EBL au niveau du flanc gauche d'une méssa gravée en ICP.

Nous pouvons tout de suite remarquer que les 2 images sont extrêmement proches. Les lignes sombres représentent des zones avec plus d'électrons : les puits quantiques et les interfaces de l'EBL,

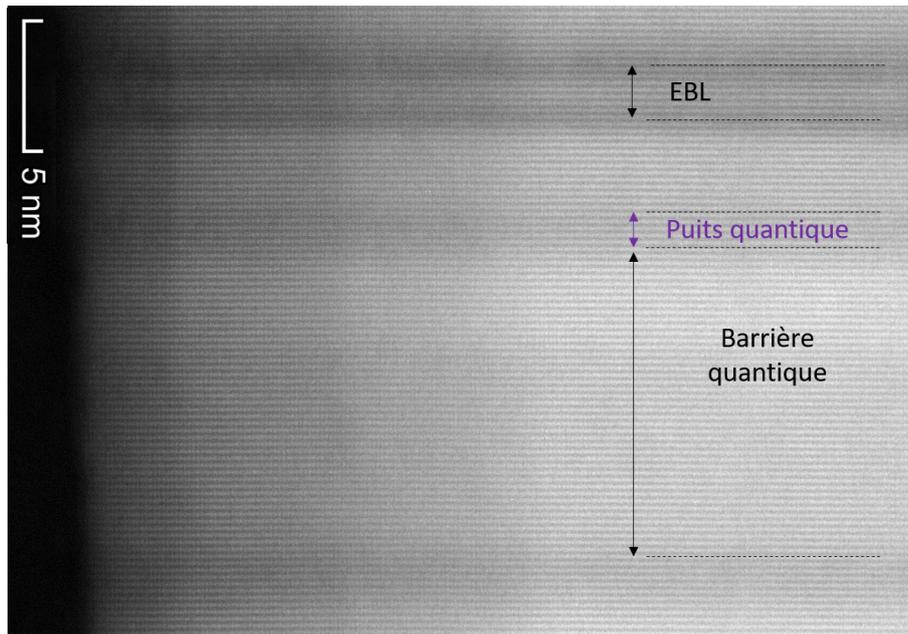


FIGURE III.64 – Image STEM-HAADF des puits quantiques et de l'EBL au niveau du flanc gauche d'une méso gravée en TMAH.

alors que les zones claires représentent des zones dépourvues d'électrons : les barrières.

La seule réelle différence entre les 2 images est au niveau du contraste vers le flanc. Nous pouvons remarquer différentes zones d'ombrage. Ces zones sont dues à la rugosité de surface locale où a été prise la lame. En effet sur le flanc les électrons ne traversent pas la même quantité d' $Al_xGa_{1-x}N$ qu'au centre : de par la rugosité les électrons traversent des alternances de couche d' $Al_xGa_{1-x}N$ et de SiN. Il n'y a donc pas de différences majeures observées en STEM-HAADF près des flancs de gravure. Nous pouvons même noter que la structure cristalline est visible sur toute la largeur : la contamination de carbone et d'oxygène repérée en partie III.4 ne correspond pas à une couche de dépôt amorphe ou alors cette couche est trop épaisse pour être visible.

L'analyse STEM montre que nous ne voyons pas de différence de structure sur les flancs, regardons à présent ces mêmes flancs en EDX pour confirmer ou pas les résultats d'Auger.

III.6.3 Analyse EDX (Energy dispersive X-ray spectroscopy)

III.6.3.1 Théorie

L'Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX) est une technique d'analyse de surface qui permet de déterminer la composition chimique du matériau analysé. La lame FIB (l'échantillon) est bombardée par un faisceau d'électrons et, comme en Auger, lorsqu'un faisceau d'électrons arrive sur un échantillon, le choc d'un électron sur un atome peut éjecter un électron (e_A^-) initialement lié (avec une énergie de liaison E_{LA}). Un électron moins lié (e_B^-) d'un niveau d'énergie supérieur (avec une énergie de liaison $E_{LB} < E_{LA}$) va alors combler la lacune ainsi créée et libérer une énergie $E_X = E_{LA} - E_{LB}$ qui pourrait être émise sous la forme d'un photon X. L'énergie de ce photon X est propre à l'atome analysé, des abaques permettent ainsi de remonter à la nature des matériaux en fonction des énergies E_X des photons X émis par ces derniers [124] [125] [126].

Sensibilité de la technique : limite de résolution autour de 5% avec une résolution spatiale de l'ordre de 5 nm, la mesure quantitative n'est pas précise.

Contraintes : cette technique nécessite l'utilisation d'une lame FIB.

Pourquoi l'utiliser : elle permet de déterminer la nature des éléments vus en surface et d'en faire une cartographie.

III.6.3.2 Analyse

Échantillon gravé en RIE-ICP : commençons par étudier l'échantillon gravé en RIE-ICP plasma fast, la figure III.65 présente une cartographie EDX obtenue sur la lame FIB de la méssa gravée en RIE, cette cartographie est centrée sur le flanc de gravure gauche.

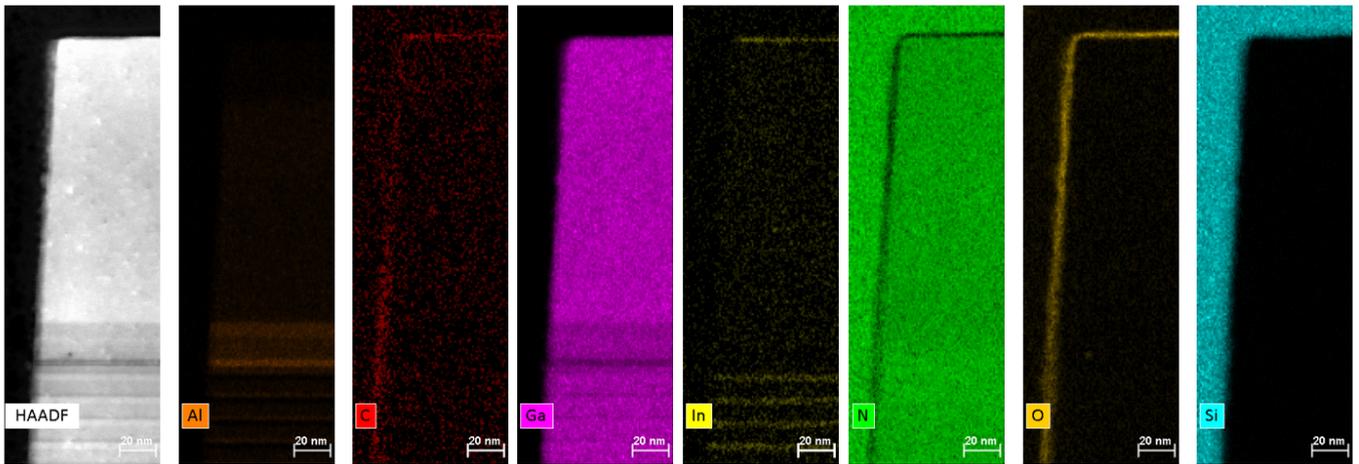


FIGURE III.65 – Images EDX du flanc gauche d'une méssa gravée en RIE-ICP plasma fast.

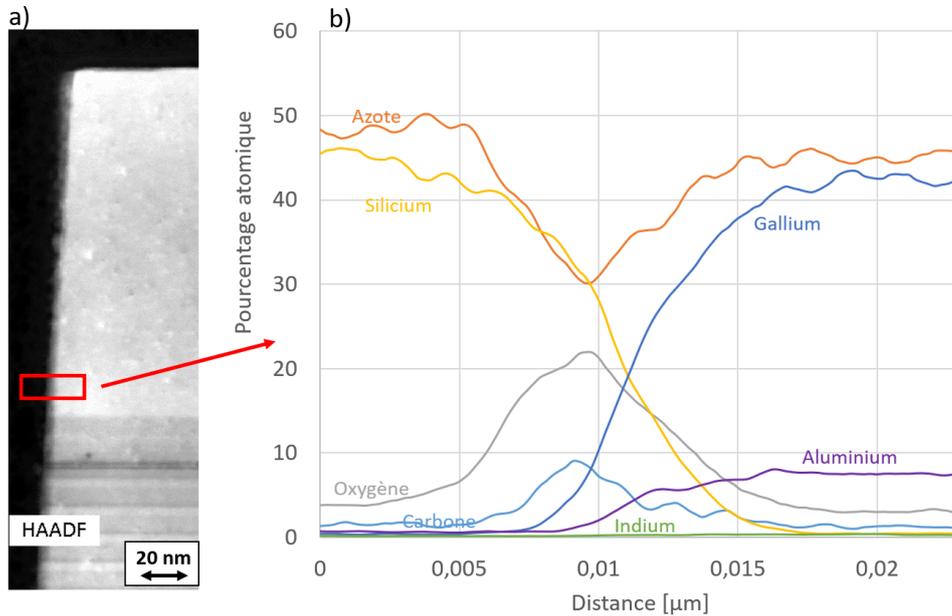


FIGURE III.66 – (a) Représentation de la zone où a été pris le profil. (b) Profil EDX du flanc gauche d'une méssa gravée en RIE-ICP plasma fast.

Différents matériaux sont présentés sur la figure III.65, il est intéressant de remarquer que l'on identifie une couche de carbone et d'oxygène sur le bord, comme observé en Auger.

Regardons à présent un profil quantitatif pris dans le semiconducteur p. La figure III.66.a présente, avec un rectangle rouge, la zone où a été prise le profil de la figure III.66.b, nous retrouvons sous cette dernière la même flèche correspondant à l'axe des abscisses. Les valeurs du graphe sont données

en pourcentage atomique, cependant comme en Auger cela reste très peu précis, et ne sont là que pour donner un ordre d'idée des valeurs.

Nous pouvons remarquer, que les pics de carbone et d'oxygène apparaissent en même temps, ce qui laisse penser que ces deux matériaux formeraient un composé, cependant nous pouvons noter que la dimension de croissance du carbone et de l'oxygène serait ici tout au plus de 15 nm donc moins qu'observés en plasma soft en Auger. Cependant, cela pourrait dépendre des seuils de détection, ici le seul de détection est de l'ordre de 5% atomique alors qu'en Auger, il serait plutôt aux alentours de 0.1%.

Échantillon gravé en TMAH : regardons à présent la même étude réalisée sur la méso gravée en TMAH.

La figure III.67 présente une cartographie EDX obtenue sur la lame FIB de la méso gravée en TMAH, cette cartographie est centrée sur le flanc de gravure gauche.

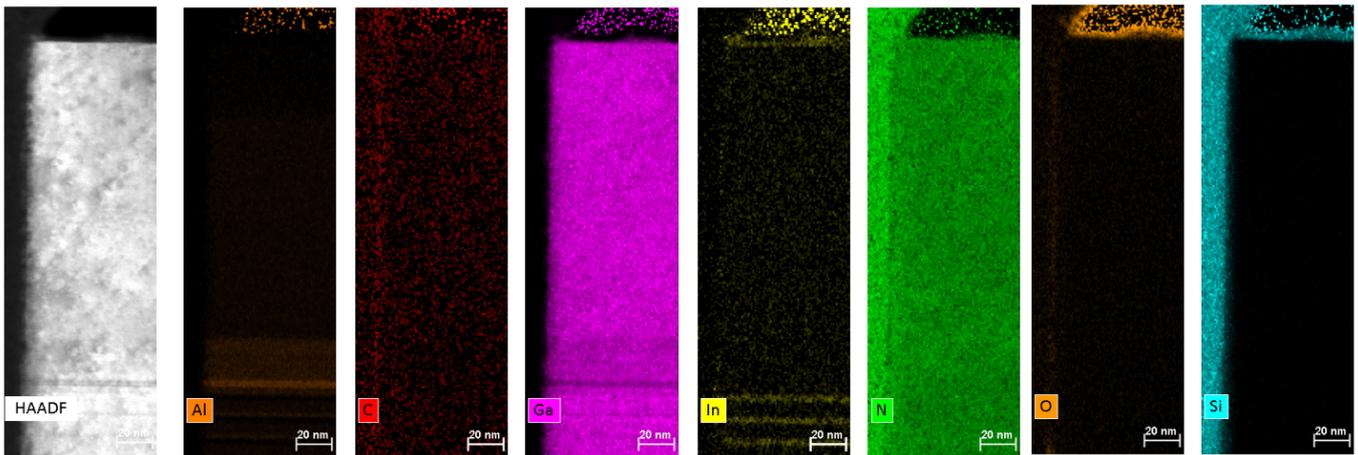


FIGURE III.67 – Images EDX du flanc gauche d'une méso gravée en TMAH.

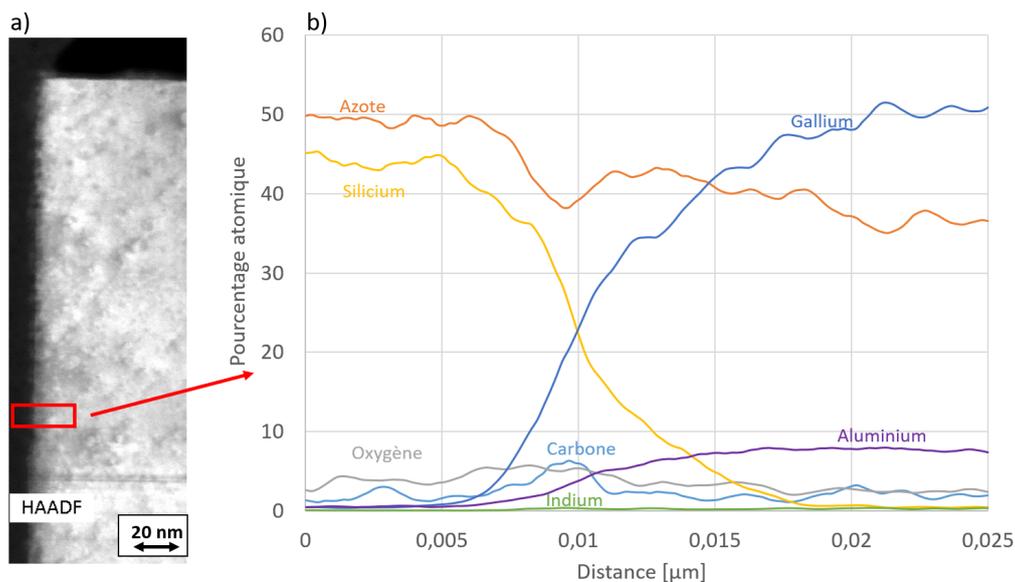


FIGURE III.68 – (a) Représentation de la zone où a été pris le profil. (b) Profil EDX du flanc gauche d'une méso gravée en TMAH.

Nous pouvons tout d'abord remarquer que la couche au-dessus de la méso est incohérente avec le reste de l'image, il semblerait qu'il y ait eu un artefact de mesure peu expliqué. Cependant cela

n'est guère important, car nous nous intéressons ici au flanc de gravure. Sur le flanc il est possible de discerner une faible couche carbonée et aussi d'oxygène en forçant les contrastes, cependant même ainsi ces couches sont à peine discernables. Regardons si nous pouvons les voir sur un profil : la figure III.68 présente un profil pris dans le semiconducteur p.

Après TMAH, les couches de carbone et d'oxygène ne sont plus discernables du bruit de mesure. Cependant il en reste peut-être en faible quantité, globalement ces résultats d'EDX confirment les résultats obtenus en Auger.

Maintenant que l'analyse EDX est terminée faisons une analyse EELS sur l'échantillon présentant une forte contamination de carbone, i.e. sur la lame FIB de méso gravée en RIE-ICP plasma fast.

III.6.4 Analyse EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy)

Lors du bombardement de l'échantillon par un faisceau d'électrons, certains électrons seront soumis à des interactions inélastiques avec l'échantillon (cf figure III.60), autrement dit ils seront déviés et perdront de l'énergie dans le processus. Cette énergie peut être mesurée, et grâce à des abaques il est possible de remonter à la nature électronique du matériau. Cette technique d'analyse s'appelle l'Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) [127] [128].

Sensibilité de la technique : précision latérale inférieure à 2 nm, la limite de détection est de l'ordre de 3% atomique.

Contraintes : nécessite d'utiliser une lame FIB et donc une grosse préparation d'échantillons.

Pourquoi l'utiliser : très bonne précision dimensionnelle.

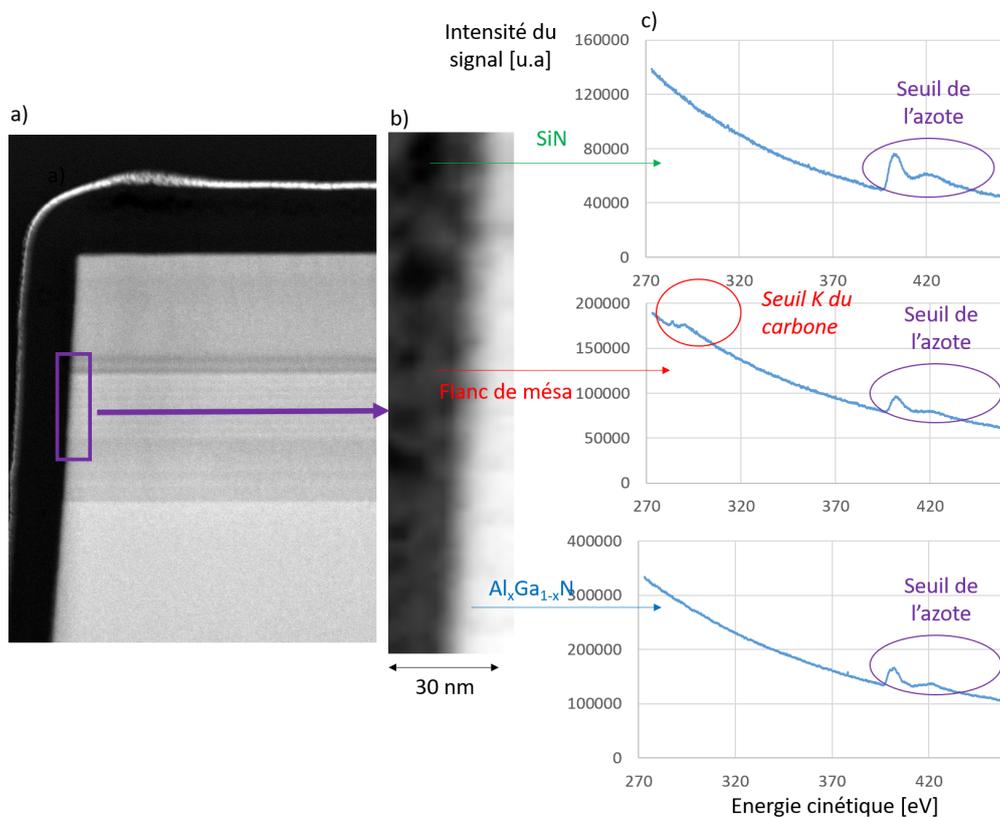


FIGURE III.69 – (a) Échelle. (b) Zoom sur le flanc au niveau des puits quantiques. (c) Spectre d'énergie des plasmons EELS.

Cette analyse n'a été réalisée que sur l'échantillon gravé en ICP-RIE plasma fast. La figure III.69.a

présente approximativement l'endroit où a été réalisé l'analyse EELS, et la figure III.69.b présente les spectres de cette analyse EELS : un spectre du SiN, un spectre de l'interface, et un spectre à l'intérieur de la DEL dans l' $Al_xGa_{1-x}N$.

Nous pouvons voir le seuil caractéristique de l'azote présent sur les 3 spectres, ce qui est normal, car nous passons du SiN à l' $Al_xGa_{1-x}N$. Nous pouvons aussi remarquer à l'interface un seuil caractéristique du carbone. La présence du carbone à l'interface est donc confirmée. À partir de ces spectres, il est à présent possible de cartographier les différentes zones (cf figure III.70).

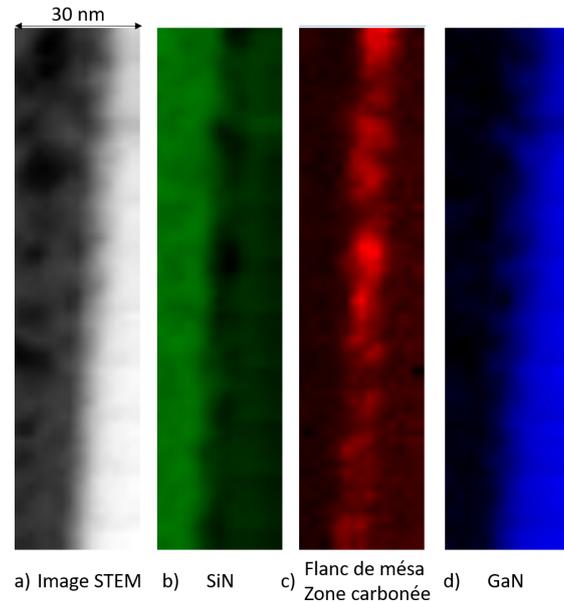


FIGURE III.70 – Cartographie du flanc de gravure réalisée grâce aux spectres d'énergie EELS de la figure III.69. La zone carbonée correspond au flanc de la méssa.

La zone carbonée est bien présente tout le long du flanc, son épaisseur constatée est d'environ 10 nm. Cependant, il est très compliqué de comparer cette valeur avec celle trouvée en Auger, car il est difficile de déterminer la limite de détection de l'EELS, celle-ci dépendant des matériaux.

Il est à présent intéressant de regarder les résultats EELS à plus faible énergie, qui sont plus caractéristiques de la nature électronique des matériaux, car à plus faible énergie ce sont les électrons de valence qui sont sondés, et non les électrons de coeur : nous parlons en EELS alors de "plasmon". Les spectres à basse énergie sont affichés sur la figure III.71.

Nous pouvons remarquer que dans le spectre de $Al_xGa_{1-x}N$, nous retrouvons le seuil du gallium, mais ce qu'il est intéressant de voir ici c'est que nous retrouvons à l'interface un spectre inconnu, qui n'est pas présent ni dans le SiN ni dans l' $Al_xGa_{1-x}N$, et qui ne correspond pas à un état intermédiaire entre ces 2 spectres. Ce spectre est révélateur d'un matériau électroniquement différent. En effet si nous avons juste deux couches en contact à l'interface, sans réaction chimique entre elles, alors le spectre de l'interface serait un composé des deux autres spectres.

Nous pouvons à présent cartographier à nouveau le flanc de gravure avec ces différents spectres (cf figure III.72).

La couche "flanc de méssa" correspond à la zone de présence du carbone, elle a l'air légèrement plus importante, cependant les électrons du plasmon sont plus délocalisés que les électrons de coeur, nous perdons donc en précision du signal, celui-ci est plus diffus.

Ainsi l'analyse EELS montre que la couche trouvée en surface est électriquement différente. Il est très compliqué de conclure.

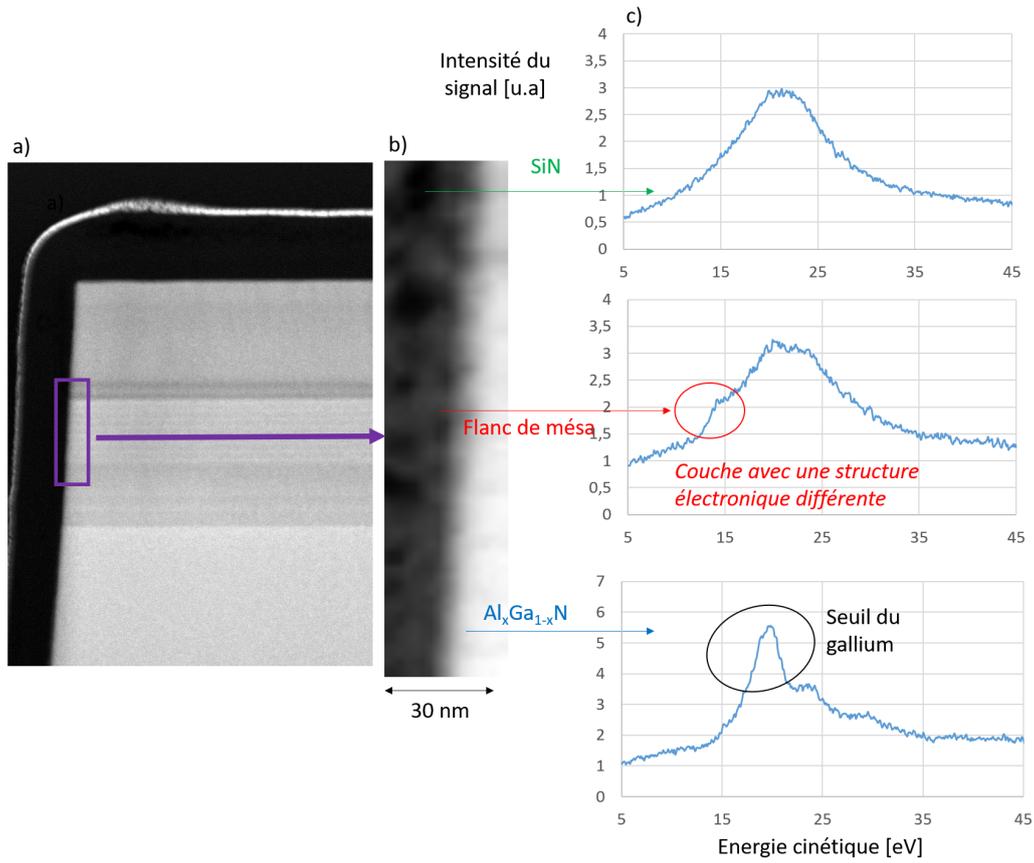


FIGURE III.71 – (a) Échelle. (b) Zoom sur le flanc au niveau des puits quantiques. (c) Spectre d'énergie des plasmons EELS.

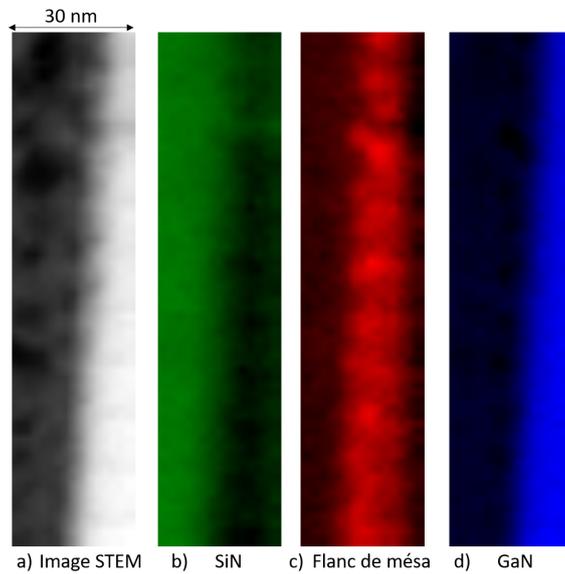


FIGURE III.72 – Cartographie du flanc de gravure réalisée grâce aux spectres d'énergie EELS de la figure III.71.

III.6.5 Bilan des analyses réalisées

Dans cette partie, récapitulons les résultats obtenus jusqu'à présent dans le tableau III.22 :

Caractérisation \ Gravures	IBE	RIE-ICP		TMAH (post gravure RIE)
		plasma fast	plasma soft	
Électrique (flancs vs matériau massif)	résistifs	peu conducteurs	conducteurs	très conducteurs
Auger : contamination carbonée de surface	importante	très importante	/	faible
Auger : profondeur contamination	100 nm	/	20 nm	6 nm
Auger : analyse défauts	Gravure RIE : les éléments Al, C et O voient leurs environnements chimiques changer entre le centre de la méssa et le flanc.			
Cathodoluminescence largeur zone d'extinction	206 nm	97 nm	71 nm	53 nm
STEM : évolution de la structure cristallographique	/	aucune	/	aucune
EDX : couche de carbone et d'oxygène	/	10-15 nm	/	< 2 nm
EELS	Gravure RIE : confirmation des résultats d'EDX et l'interface présente une couche de nature électrique différente.			

TABLE III.19 – Tableau bilan des caractérisations réalisées sur les flancs de gravure.

Nous pouvons voir, en supposant les gravures plasma fast et soft proches, que la mesure EDX montre une contamination plus faible en épaisseur que la mesure Auger. Cependant, cette variation de mesure s'explique simplement par les limites de détections : l'Auger est bien plus sensible que l'EDX ou l'EELS.

Nous savons que nous avons une couche d'un alliage en surface, cependant celle-ci est invisible en STEM. Soit elle est en trop petite quantité pour être visible en STEM, soit elle est aussi de structure hexagonale. Pour mieux comprendre la nature cette couche, nous avons voulu analyser ses liaisons chimiques en utilisant de l'XPS.

III.7 XPS (X-ray photoelectron spectrometry)

III.7.1 Théorie

L'X-ray Photoelectron Spectrometry (XPS) est une méthode d'analyse de surface utilisant la fluorescence des rayons X, elle permet de déterminer les matériaux présents ainsi que leurs environnements chimiques.

Lorsqu'une surface est irradiée par des rayons X, il est probable que des électrons de coeurs soient éjectés des atomes présents. L'énergie de l'électron ainsi photo-émis est une fonction de son énergie de liaison et est donc propre à la nature de son atome d'origine. L'analyse d'énergie de ces électrons de coeur permet donc de remonter aux différents matériaux présents. Quand l'électron de coeur est ainsi éjecté, un électron de valence le remplace dans le coeur, l'énergie de cette transition donne lieu à l'émission d'un électron Auger ou d'un photon X caractéristique. L'analyse de l'électron Auger peut-être réalisée en complémentaire de celle du photo-électron émis.

Ces différents électrons émis sont détectés avec un analyseur d'énergie électronique, et leur énergie est déterminée en fonction de leur vitesse à l'entrée du détecteur. En comptant les photoélectrons et électrons Auger en fonction de leur énergie, un spectre représentant la surface peut-être obtenu. L'énergie correspondant à chaque pic est caractéristique de l'élément présent, l'aire sous le pic donne la quantité relative de cet élément, la forme du pic et sa position précise donne l'état chimique de

l'élément [129][130][131].

Sensibilité de la technique : résolution énergétique 0,06 eV, profondeur d'analyse 5 nm, limite de détection de l'ordre de 1% atomique.

Contraintes : les analyses ne sont possibles que sur des surfaces importantes, cette technique ne peut pas analyser un flanc de gravure.

Pourquoi l'utiliser : elle permet de déterminer la nature des éléments présents, mais surtout la nature des liaisons atomiques de ces éléments.

III.7.2 Expérience

L'XPS n'est pas réalisable en cross section ou sur un flanc de méso, nous ne ferons donc ici qu'une analyse pleine plaque sur plan c de la couche de semiconducteur p (en $Al_xGa_{1-x}N$).

Cette analyse a été réalisée pour les 4 gravures présentées en préambule de ce chapitre :

- La gravure IBE.
- La gravure RIE-ICP plasma fast.
- La gravure RIE-ICP plasma soft.
- La gravure TMAH post gravure RIE-ICP plasma soft.

Il a été calculé que la mesure ne sonde que les 5 premiers nanomètres de la plaque. Commençons par regarder tout d'abord les spectres de survey, spectres réalisés sur une large gamme d'énergie de liaison présentant les matériaux visibles en surface, mais peu précis.

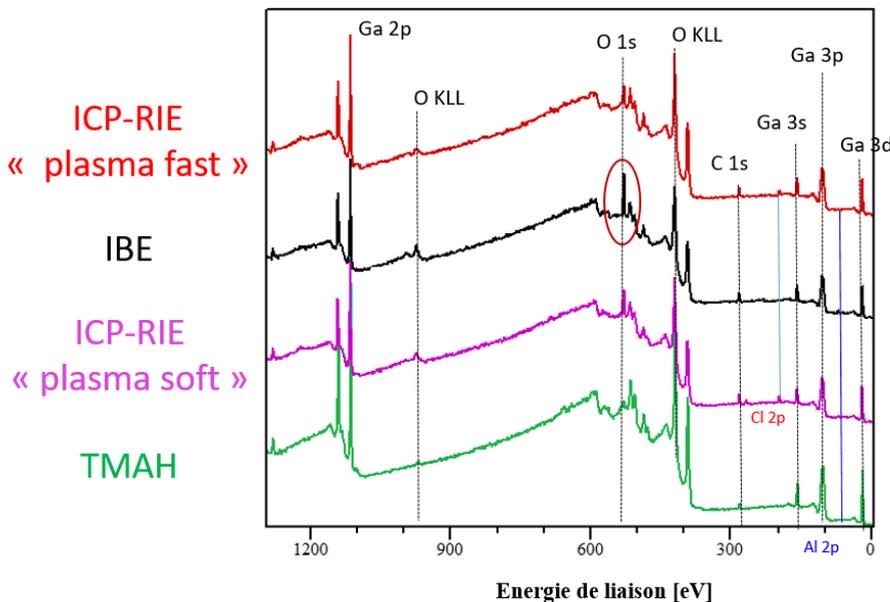


FIGURE III.73 – Spectres de survey réalisés en XPS.

Un recouvrement entre le pic de coeur N1s et l'Auger Ga LMM rend le comptage de l'azote compliqué et donc imprécis, nous n'avons donc pas pris l'azote en compte pour la suite.

Nous pouvons voir un pic significatif de l'oxygène 1s pour la gravure IBE qui n'est pas présent pour les autres gravures. Regardons à présent le tableau des pourcentages atomiques ainsi déterminés en surface :

	IBE	ICP-RIE plasma fast	ICP-RIE plasma soft	TMAH
C 1s	16.9	21.3	21.3	12.6
O 1s	35.4	16.3	20.8	4.8
Ga 3d	41.8	55.3	47.8	76.9
Al 2p	5.8	4.9	3.7	4.9
Cl 2p	0	2.3	6.4	0
Somme des atomes étrangers à la maille	52.3	39.9	42.1	17.4

TABLE III.20 – Tableau des pourcentages atomiques déterminés en surface des échantillons. La dernière ligne correspond à la somme des atomes de carbone, d'oxygène et de chlore.

Nous pouvons remarquer différentes choses :

- les 2 échantillons gravés en RIE sont contaminés par du chlore venant très probablement du plasma chloré utilisé pour la gravure.
- sur tous les échantillons, nous retrouvons de l'oxygène, cependant l'échantillon TMAH en a très peu, et l'échantillon gravé en IBE énormément.
- les échantillons en ICP ont beaucoup de carbone par rapport aux autres. Le porte échantillon utilisé lors de la gravure est en graphite, cela est probablement la source de ce carbone. Nous retrouvons ici la même tendance qu'observée en Auger sur la couche de surface.
- Globalement l'IBE compte le plus d'atomes étrangers sur sa surface suivi par ICP-RIE plasma soft puis par l'ICP-RIE plasma fast et finalement par la gravure TMAH (post gravure ICP-RIE plasma soft).

Regardons à présent les spectres plus précisément (cf figure III.74). Les spectres ainsi obtenus permettent d'avoir des informations sur les liaisons créées, en effet une liaison avec un atome, va impacter l'énergie de liaison des électrons de valence et donc impacter l'énergie de liaison mesurée. Ainsi à l'aide d'abaques, il est possible de déterminer les liaisons chimiques présentes.

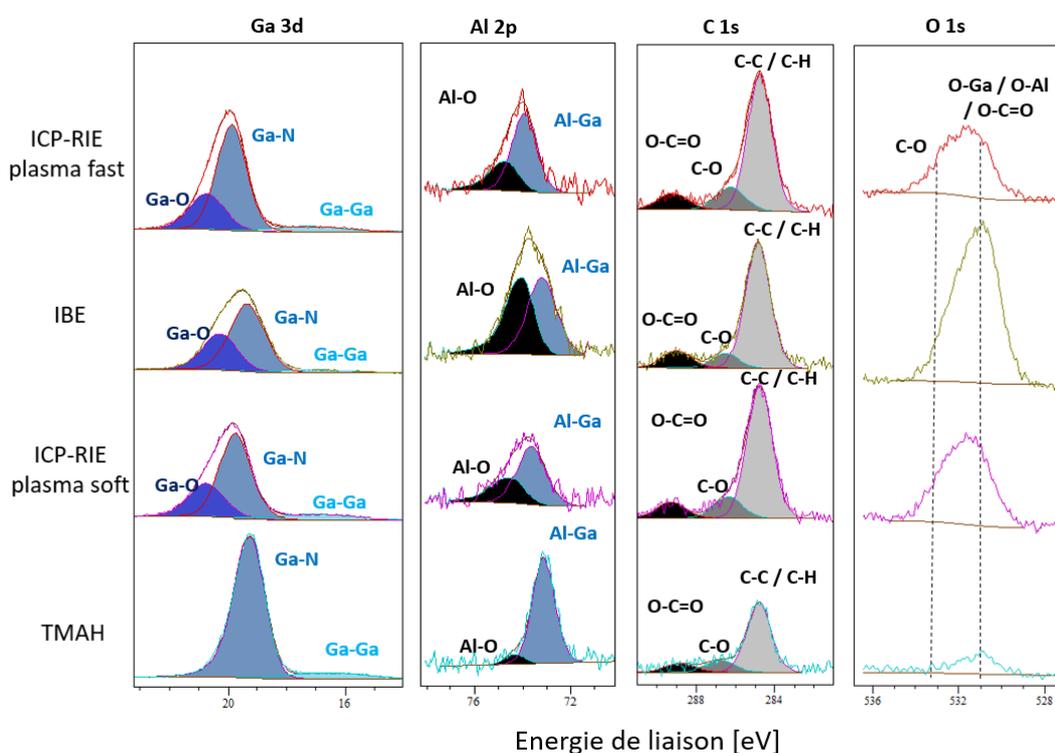


FIGURE III.74 – Spectres XPS du gallium 3d pour les différentes gravures.

Il est possible de décomposer le spectre initial en la somme de plusieurs gaussiennes chacune représentant un type de liaison. Ainsi nous pouvons voir par exemple pour le gallium qu'il y a des liaisons Ga-O, des liaisons Ga-N et des liaisons Ga-Ga . Cependant dans le cas de l'oxygène 1s, les énergies des différentes liaisons sont proches et le signal est trop bruité pour qu'une décomposition en gaussienne puisse être réalisée.

Référençons dans le tableau III.21, toutes les liaisons et leurs proportions respectives (en pourcentage). Le pourcentage associé à une liaison A-B, donne le pourcentage d'atomes A mesurés, qui sont reliés à un atome B et le cas "O-C=O" donne le nombre d'atomes C mesurés reliés de la sorte.

Éléments (avec leurs liaisons) [% atomique]	IBE	RIE-ICP		TMAH
		plasma fast	plasma soft	
Ga-Ga	2.5	4.4	3.8	7.7
Ga-N	25	36	31	69
Ga-O	14	14	13	0
Al-Ga	3.8	3.3	2.7	4.5
Al-O	2.0	1.6	1.1	0.4
Al-C	0	0	0	0
C-C / C-H	13.2	15.7	16.2	9.4
C-O	1.6	3.2	2.9	1.8
O-C=O	2.1	2.3	2.3	1.3
Cl ⁻	0	2.3	6.4	0
O	35.4	16.3	20.8	4.8

TABLE III.21 – Pourcentages atomiques des éléments détectés en XPS, différenciés suivant leurs liaisons dans la structure, pour les différents échantillons gravés.

Si nous supposons que plus une gravure est de qualité plus ses flancs :

- sont d'apparence peu rugueuse.
- ont une épaisseur faible de couche contaminée par du carbone ou de l'oxygène.
- ont une épaisseur faible de couche de défauts non radiatifs dans les puits quantiques.

nous pouvons alors conclure que nos caractérisations semblent montrer que le classement en termes de qualité des gravures est le suivant :

$$\text{Gravure IBE} <_{\text{qualité}} \text{Gravure RIE} <_{\text{qualité}} \text{Gravure TMAH} \quad (\text{III.8})$$

Si nous regardons les couples élément-liaison qui justifieraient une gravure de qualité en supposant l'équation III.8, nous voyons que les liaisons Ga-Ga et Ga-N en surface sont gages de qualité. Ce qui est logique, car ce sont des éléments du matériau gravé donc plus il y en a, moins il y a d'éléments étrangers. Toutefois, nous ne retrouvons pas cette logique avec Al-Ga qui est moins présent en surface après gravure RIE. Nous pouvons aussi noter que la simulation SRIM supposait que la gravure IBE des atomes d'aluminium était plus efficace que la gravure RIE, ce qui est le contraire de ce qui est observé ici en XPS. Nous pouvons donc conclure que les ions Cl⁻, intervenant dans la gravure RIE, ont une forte interaction avec les atomes d'aluminium.

À présent si nous regardons les couples élément-liaison qui justifieraient une gravure de mauvaise qualité, uniquement Al-O suit la logique de l'équation III.8. Toutefois, cette liaison reste minoritaire en surface, car ne représente que 2% au maximum des liaisons en surface, il est donc dur de conclure son importance sur la qualité des flancs de gravure. Cette liaison peut être révélatrice de la présence de Al₂OC ou de Al₂O₃, cependant il n'y a aucune liaison Al-C détectée, des structures hexagonales d'Al₂OC supposent la présence de liaisons Al-C (car dans l' Al₂OC les atomes C et O occupent aléatoirement les différentes positions de l'azote dans l'AlN). Nous aurons donc probablement des composés d'Al₂O₃ en surface.

Nous remarquons aussi que nous avons des liaisons Ga-O, ce qui peut être révélateur de la présence de GaO_x pour toutes les gravures sauf la gravure TMAH. Pour les 3 autres gravures, le pourcentage est assez proche d'une gravure à l'autre, autour de 14 %.

Le carbone en surface doit former quelques molécules d'oxyde de carbone C_xO_y . Mais nous voyons surtout la formation de molécules de chaînes carbonées en surface (avec les liaisons C-C/C-H qui ne sont pas discernables en XPS).

Comme en Auger la présence du carbone en surface est plus importante pour les gravures RIE, toutefois nous avons vu que la contamination était moins profonde qu'en IBE. Le carbone peut donc aussi être gage de mauvaise qualité, mais ce serait plutôt l'épaisseur de la couche contaminée qui serait significative que la quantité de carbone en surface. Le carbone est d'ailleurs utilisé en croissance pour rendre des couches de n-GaN semi-isolantes [132] [133], et se révèle aussi tueur pour un dopage p au magnésium [134]. Il pourrait en être de même pour l'oxygène, mais nous ne pouvons le prouver avec les données à notre disposition.

L'XPS nous informe sur l'ensemble des liaisons chimiques présentes en surface (C-O, C-C/C-H, Al-O, et Ga-O), mais finalement le seul critère qui semble caractériser les gravures est le pourcentage de liaisons avec des éléments étrangers à la maille : Plus il y en a, moins bonne est la gravure.

L'étude XPS que nous venons de réaliser a été faite sur un plan c bombardé par des ions arrivant globalement à la perpendiculaire de la surface étudiée ; les flancs de gravures que nous étudions sont des plans m ou a, bombardés par des ions arrivant avec de très faibles angles par rapport à la surface. Nous avons donc deux situations différentes, cependant si nous considérons que ces situations sont semblables : nous pouvons déduire que lors de la gravure nous créons des éléments Al_xO_y , des éléments C_xO_y , et nous voyons aussi des chaînes carbonées.

L'Auger montre que le carbone, l'oxygène et éventuellement l'aluminium ont une plus forte concentration sur une même épaisseur près des flancs pour toutes les gravures sans attaque chimique. Cette similarité laisse supposer qu'il peut exister une molécule composée de ces éléments qui viendrait contaminer la surface lors de la gravure. Toutefois, d'après ce que nous voyons en XPS, l'aluminium n'est pas lié au carbone, donc sur une même épaisseur nous aurions plusieurs éléments contaminants différents.

III.7.3 Bilan des analyses réalisées

Dans cette partie, récapitulons les résultats obtenus jusqu'à présent dans le tableau III.22 :

Caractérisation \ Gravures	IBE	RIE-ICP		TMAH (post gravure RIE)
		plasma fast	plasma soft	
Électrique (flancs vs matériau massif)	résistifs	peu conducteurs	conducteurs	très conducteurs
Auger : contamination carbonée de surface	importante	très importante	/	faible
Auger : profondeur contamination	100 nm	/	20 nm	6 nm
Auger : analyse défauts	Gravure RIE : les éléments Al, C et O voient leurs environnements chimiques changer entre le centre de la méssa et le flanc.			
Cathodoluminescence largeur zone d'extinction	206 nm	97 nm	71 nm	53 nm
STEM : évolution de la structure cristallographique	/	aucune	/	aucune
EDX : couche de carbone et d'oxygène	/	10-15 nm	/	< 2 nm
EELS	Gravure RIE : confirmation des résultats d'EDX et l'interface présente une couche de nature électrique différente.			
XPS Surface plan c (% atomes étrangers)	52.3	39.9	42.1	17.4

TABLE III.22 – Tableau bilan des caractérisations réalisées sur les flancs de gravure.

Finalement pour compléter nos différentes études des flancs de gravures, nous avons voulu réaliser une étude en sonde tomographique, le seul outil de mesure capable de déterminer précisément la position et la nature des atomes dans la matière.

III.8 Sonde atomique tomographique

La sonde atomique tomographique est une technique de caractérisation qui entre dans la catégorie des microscopes à effet de champ. Elle est l'unique méthode de caractérisation permettant de déterminer la position avec une incertitude inférieure au nanomètre de chacun des atomes analysés ainsi que leur nature chimique. Cette technique de caractérisation est destructive, pour l'utiliser il faut préalablement tailler une pointe dans l'échantillon à analyser. Nous taillons une pointe avec le plus petit rayon de courbure possible pour maximiser l'effet de pointe. Cette aiguille est montée sur un support métallique, un champ électrique intense est alors appliqué entre la pointe et un détecteur. Des ions vont alors se décrocher de la pointe, et vont percuter le détecteur. En mesurant le temps de vol de la molécule, nous déterminons sa masse et donc sa nature, et en analysant sa position sur le détecteur nous pouvons déterminer sa position originelle sur la pointe [135] [136] [137]. La figure III.75 représente ce principe d'analyse.

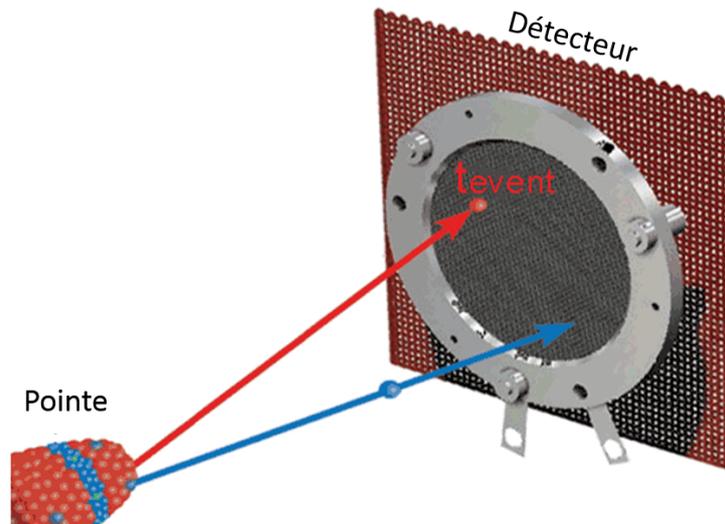


FIGURE III.75 – Sonde atomique tomographie : principe d'analyse [135].

Sensibilité de la technique : cette technique permet d'atteindre des résolutions spatiales inférieures au nanomètre, et de déterminer la nature chimique des éléments.

Contraintes : technique destructive, nécessitant de tailler une pointe dans le matériau à étudier avec des rayons de courbure de l'ordre de 20 nanomètres.

Pourquoi l'utiliser : c'est une technique qui permet de connaître la position et la nature des atomes dans la matière.

Dans le cas de notre étude, nous avons voulu réaliser et comparer 2 pointes faites sur une méso :

- une pointe (1) faite au centre de la méso.
- une pointe (2) faite au niveau du flanc de la méso.

La figure III.76 montre schématiquement où ont été réalisées les deux pointes. Ces deux pointes n'ont pu être réalisées sur la même méso.

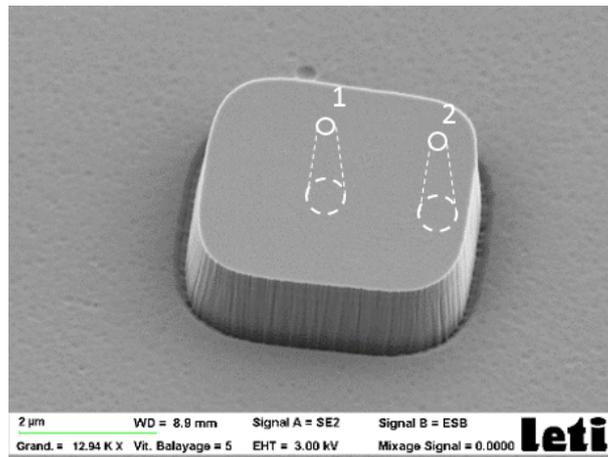


FIGURE III.76 – Représentation schématique du positionnement des pointes réalisée pour une analyse par sonde atomique tomographique.

Pointe au centre de la méssa Une pointe a donc été réalisée et analysée au centre d'une méssa gravée en RIE-ICP plasma fast. La figure III.77 montre l'analyse de cette pointe. La pointe avait des dimensions de $72 \times 72 \times 205 \text{ nm}^3$, en rouge sont représentés les atomes d'indium, et en bleu les atomes de magnésium.

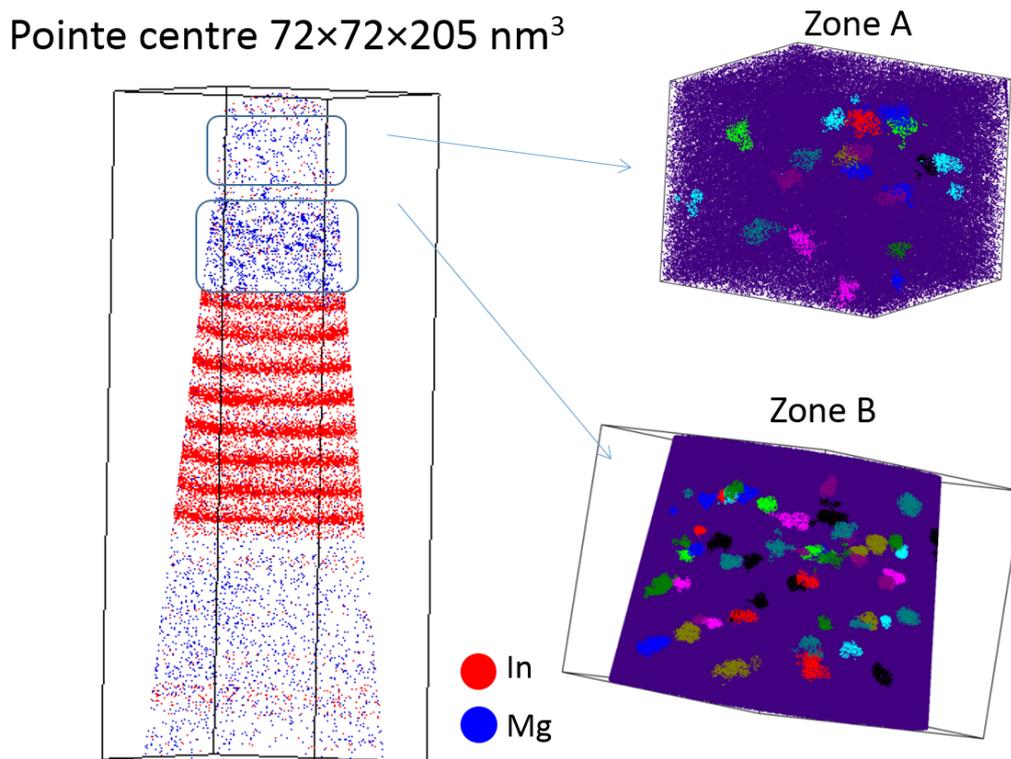


FIGURE III.77 – Analyse de la pointe réalisée au centre de la méssa gravée en RIE-ICP plasma fast.

L'analyse montre bien les 8 puits quantiques que nous voyons en rouge, car c'est le seul endroit où il y a de l'indium. Nous voyons au-dessus des puits quantiques, la zone dopée p avec beaucoup de magnésium. Nous voyons des points bleus présents dans la zone sous les puits quantiques, la zone d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ n : cela n'est qu'un bruit de fond inhérent à la technique de la sonde tomographique.

Dans le semiconducteur p, nous voyons 2 zones mises en valeur :

- une zone A, la zone d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ p : où nous voyons des agglomérats de magnésium : 16,5%

des atomes de magnésium sont dans des précipités.

- une zone B, l'EBL : où nous voyons plus d'agglomérats de magnésium : 24% des atomes de magnésium sont dans des précipités.

Cela semble montrer que le magnésium s'agglomère plus facilement dans de l' $Al_xGa_{1-x}N$ avec une forte concentration d'aluminium.

Ces agglomérats d'aluminium sont importants, car ces atomes n'étant pas dans la matrice, dans la structure hexagonale de l' $Al_xGa_{1-x}N$, ils ne participent pas au dopage.

Pointe au bord de la méssa Regardons à présent la pointe réalisée en bord de méssa (gravée avec le même procédé RIE-ICP plasma fast) pour la comparer avec la pointe centrale. La figure III.78 montre l'analyse de cette pointe. La pointe a une dimension de $68 \times 68 \times 185 \text{ nm}^3$ et, à nouveau, les atomes d'indium sont représentés en rouge et ceux de magnésium en bleu.

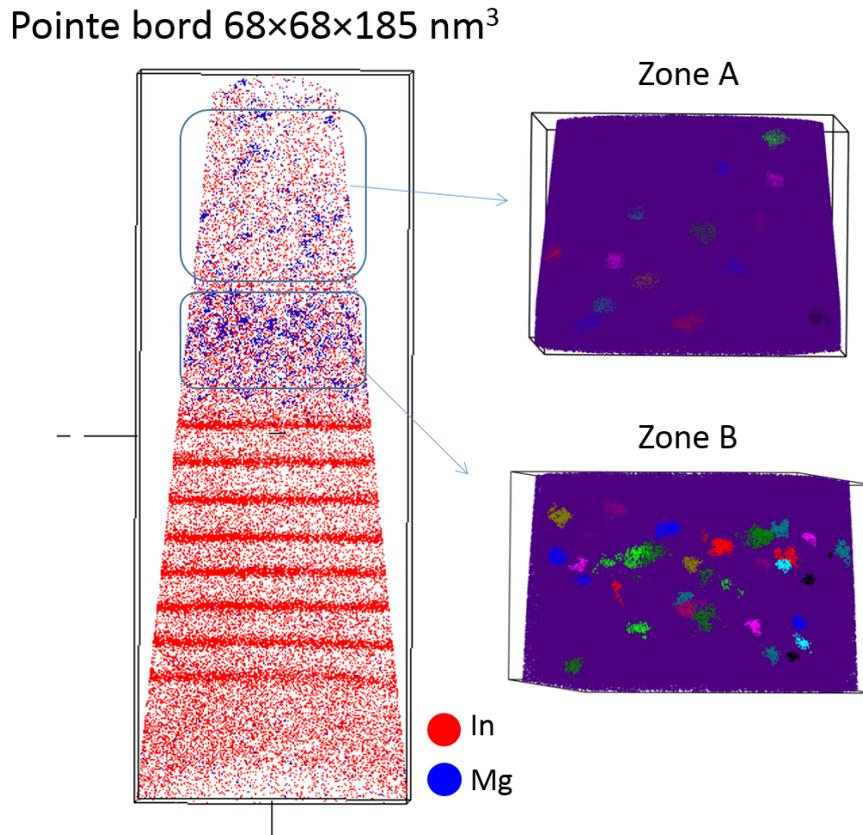


FIGURE III.78 – Analyse de la pointe réalisée au bord de la méssa.

Nous pouvons noter que contrairement à la pointe de la figure III.77, celle de la figure III.78 est très rouge. Cela n'est pas dû au fait qu'elle est remplie d'atomes d'indium, mais à nouveau en raison d'un bruit de fond, en effet il n'y a aucune raison pour que la pointe soit couverte d'indium du p au n. Les puits quantiques sont à nouveau bien discernables, nous pouvons analyser les zones A et B mises en valeur.

- La zone A, l' $Al_xGa_{1-x}N$ p, 18 % des atomes de magnésium sont sous forme de précipités.
- la zone B, l'EBL, 22 % des atomes de magnésium sont sous forme de précipités.

Bien que ces valeurs soient différentes de celles de l'analyse de la pointe centrale, elles restent proches et comme les 2 pointes n'ont pas été prises dans la même méssa il est difficile de conclure en l'état.

Pointe en section transversale : comme les résultats précédents, bien que très beaux, n'apportent pas d'information quant aux défauts de gravure, il a été envisagé de réaliser une pointe en section transversale. La figure III.79 représente la pointe en section transversale dans une méso.

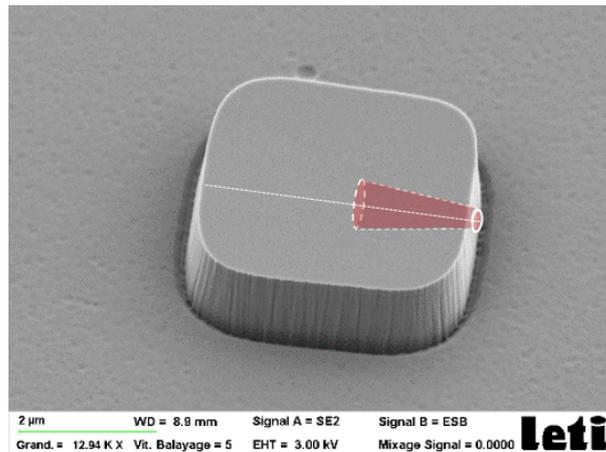


FIGURE III.79 – Schéma de réalisation d'une pointe en section transversale

L'intérêt d'une telle pointe est d'avoir sur la même pointe le flanc de gravure et le centre de la méso pour pouvoir ainsi les comparer correctement. Malheureusement malgré de nombreuses tentatives de réalisation l'analyse de la pointe en section transversale a été un échec, car celle-ci se cassait à l'analyse.

La tomographie ne nous permet donc pas d'analyser les défauts en bord de méso.

III.9 Conclusion

Nous avons, au cours de cette étude, recoupé de nombreux outils de caractérisation pour analyser les flancs de gravure. De cette analyse nous voulions extraire deux choses :

- La nature des défauts de gravure.
- La méthode de gravure la moins endommageante.

Alors que conclure sur le premier point est compliqué, toutes nos caractérisations, de premières images MEB à l'étude XPS, nous laissent penser que les gravures sont classées de la sorte :

$$IBE <_{\text{qualité}} RIE \text{ plasma fast} <_{\text{qualité}} RIE \text{ plasma soft} <_{\text{qualité}} RIE + TMAH \quad (\text{III.9})$$

Utilisons à présent cette information pour déduire ce que nous pouvons à partir de l'ensemble de nos caractérisations (rassemblées dans le tableau III.23).

Si nous associons l'étude électrique et l'équation III.9, nous pouvons conclure que :

Moins une gravure amène d'altérations des flancs, plus ceux-ci sont conducteurs.

Les flancs (plan a et m) des mésas sont probablement naturellement conducteurs. Il y aurait une courbure de bande en surface favorable à la conduction de trous. Pour cela il pourrait y avoir différentes raisons :

- l'étude XPS a montré que nous avons des liaisons Al-O en surface et donc probablement des Al_xO_y . Certains articles [138] [139] [140] [141] montrent que l'interface $Al_xGa_{1-x}N/Al_2O_3$, présente des niveaux d'énergie à l'interface courbant les bandes induisant une accumulation de trous en surface. Ces articles traitent le plan c, et donc pas le plan m qui nous intéresse, toutefois une réaction similaire y est probable. Les atomes d'aluminium en surface pourraient réagir donc avec l'oxygène de l'air pour créer une fine couche d' Al_2O_3 en surface, courbant les bandes en induisant une accumulation locale de trous.

Caractérisation \ Gravures	IBE	RIE-ICP		TMAH (post gravure RIE)
		plasma fast	plasma soft	
Électrique (flancs vs matériau massif)	résistifs	peu conducteurs	conducteurs	très conducteurs
Auger : contamination carbonée de surface	importante	très importante	/	faible
Auger : profondeur contamination	100 nm	/	20 nm	6 nm
Auger : analyse défauts	Gravure RIE : les éléments Al, C et O voient leurs environnements chimiques changer entre le centre de la méssa et le flanc.			
Cathodoluminescence largeur zone d'extinction	206 nm	97 nm	71 nm	53 nm
STEM : évolution de la structure cristallographique	/	aucune	/	aucune
EDX : couche de carbone et d'oxygène	/	10-15 nm	/	< 2 nm
EELS	Gravure RIE : confirmation des résultats d'EDX et l'interface présente une couche de nature électrique différente.			
XPS Surface plan c (% atomes étrangers)	52.3	39.9	42.1	17.4
Sonde Tomographique	/			

TABLE III.23 – Tableau bilan des caractérisations réalisées sur les flancs de gravure.

— Indépendamment, l'article [142] montre que la surface m du GaN peut naturellement courber les bandes. Pour avoir une accumulation de trous, il faudrait des liaisons pendantes d'atomes d'azote en surface. Les études SRIM et XPS montrent que nous aurions plus probablement des atomes de gallium et d'aluminium en surface, toutefois la gravure chimique TMAH semble laisser en surface en plan m une majorité d'atomes d'azote.

Les variations de conduction seraient alors uniquement dues à d'autres altérations de la surface : les éléments C_xO_y , les GaO_x , les chaînes carbonées qui contamineraient chacun des flancs plus ou moins en profondeur, pendant la gravure, en fonction de leur porosité. Ainsi les défauts de gravure seraient des éléments étrangers dans la maille, qui viendraient perturber l'état de surface.

Regardons à présent les résultats obtenus en cathodoluminescence, associés à l'équation III.9

Plus une gravure amène d'altérations des flancs, moins ceux-ci sont cathodoluminescents.

Si sur une certaine épaisseur nous avons des corps étrangers, ceux-ci en plus de perturber la maille, ne seraient pas cathodoluminescents (au moins pas à la même longueur d'onde). Il y aurait alors une zone d'extinction.

Regardons à présent les résultats obtenus en Auger et TEM (STEM, EELS et EDX).

Les éléments étrangers sont répartis profondément dans la structure sans être visibles en STEM.

Pour qu'ils ne soient pas visibles en STEM, soit ils sont tous de structure hexagonale et liés au matériau massif, soit ils sont répartis de façon très éparsée. La première possibilité étant hautement improbable, ils sont probablement dispersés dans l'épaisseur du matériau.

Toutefois, gardons en tête que ces explications ne sont probablement pas les uniques explications possibles, même si nous avons déterminé qu'elles étaient les plus probables.

À l'origine, cette étude des flancs de gravure a été réalisée pour avoir sous la grille d'une DEL à effet de champ une surface de la meilleure qualité possible. Il est donc à présent temps de réaliser une telle DEL en utilisant l'étude que nous venons de réaliser : un traitement TMAH sera réalisé avant le dépôt de l'oxyde et du métal de grille pour avoir une surface de bonne qualité.

Résumé du chapitre

Dans ce chapitre nous avons cherché, sur des flancs de mesa en $Al_xGa_{1-x}N$, à déterminer la nature des défauts de gravure et à les quantifier suivant les procédés de gravure utilisés. Pour ce faire nous avons gravé des mésas avec 4 procédés différents : IBE, RIE-ICP plasma fast, RIE-ICP plasma soft et RIE-ICP plasma soft + traitement TMAH. Les flancs de ces mésas ont ensuite été étudiés avec de nombreux outils de caractérisation : étude électrique, spectroscopie Auger, cathodoluminescence, STEM, EDX, EELS, XPS et sonde atomique tomographique.

Ces études ont permis de qualifier ces défauts de gravure, ils sont :

- résistifs
- composés de carbone et d'oxygène
- et non radiatifs

Il semblerait donc que, pendant la gravure, des éléments extérieurs en carbone et oxygène intègrent la maille cristalline, dégradant ainsi ses propriétés.

De ces études une gravure peu endommageant utilisable pour faire des DELs à effet champ a été choisie : la gravure RIE-ICP + TMAH.

Chapitre IV

Réalisation d'une DEL à effet de champ

Dans ce chapitre, nous allons présenter la réalisation de DELs à effet de champ en utilisant les meilleurs procédés que nous avons étudiés. Nous utiliserons l'empilement épitaxial émettant à 365nm.

IV.1 Conception et réalisation

IV.1.1 Contexte

Pour remettre en contexte la réalisation de ces DELs à effet de champ, un projet avec un financement CARNOT [143] nommé "Field Effect Light Emitting Diode (FELED)" avait été initié avant le début de ce travail de thèse. Cependant après de nombreux lots réalisés, il advenait toujours le même problème : il y avait un court-circuit entre l'anode et la grille. Malgré des coupes FIB et différentes études, il n'a pas été possible de définir réellement d'où venait ce court-circuit. Par conséquent, aucune démonstration de l'effet de champ n'a pu être réalisée.

C'est pourquoi lorsque nous avons décidé de réaliser une DEL à effet de champ, nous avons entièrement recréé le jeu de masque et repensé l'enchaînement des étapes, pour les simplifier au maximum. L'idée étant d'avoir un processus technologique simple, permettant de réaliser une DEL sans viser la performance, mais afin de démontrer l'effet de champ.

Nous avons appelé le nouveau jeu de masque "Simplified Field Effect Light Emitting Diode (SFELED)".

IV.2 Simulations

Comme nous travaillons ici avec un empilement épitaxial différent de celui simulé précédemment, il est nécessaire de simuler la structure à effet de champ pour cette nouvelle épitaxie.

IV.2.1 Résultats de simulation

Nous avons utilisé ici les mêmes modèles qu'au chapitre II, mais nous avons modifié : les matériaux et leurs épaisseurs pour correspondre aux empilements de matériaux achetés dans le commerce. Nous utiliserons ici les dimensions et dopages donnés par le constructeur :

Couche	épaisseur	dopage	matériau
Couche p	150 nm	Mg : 3.5×10^{19}	$Al_{0.18}Ga_{0.82}N$
EBL	25 nm	Mg : 1×10^{19}	$Al_{0.25}Ga_{0.75}N$
8 Puits quantiques	13 nm par paire puits/barrière	si : 1×10^{18}	$In_{0.02}Ga_{0.98}N/Al_{0.2}Ga_{0.8}N$
HBL	80 nm	Si : 2×10^{18}	$Al_{0.23}Ga_{0.77}N$
Couche n	2.4 μm	Si : 3×10^{19}	$Al_{0.04}Ga_{0.96}N$

TABLE IV.1 – Tableau descriptif de l'empilement de couches du commerce.

Les barrières ont été supposées de 10 nm d'épaisseur et les puits de 3 nm. De plus, l'oxyde de grille

a été choisi comme étant de 50 nm d'épaisseur et avec une constante diélectrique correspondant à celle de l' Al_2O_3 ($\epsilon_r = 9$ [90]). Pour ce qui est de la structure simulée, la version cylindrique a été conservée. Cependant pour correspondre aux structures que nous avons réalisées, qui seront présentées dans la partie IV.3, le rayon de la méso a été ajusté et vaut $15\mu m$. Cet ajustement permet d'avoir, entre la structure simulée et la structure réalisée, le même ratio L_g/S_{DEL} :

Nous allons étudier ici 3 états de la grille :

- Le cas " $V_g = -10V$ ", quand la tension anode-cathode sera alimentée à $-10V$.
- Le cas " $V_g = +10V$ ", quand la tension anode-cathode sera alimentée à $+10V$.
- Le cas "sans grille", quand aucun métal de grille n'est déposé sur les flancs.

Pour les résultats de simulation nous allons principalement nous intéresser aux $I(V)$, et $L(I)$, car l'outil de caractérisation à notre disposition ne permettra pas de mesurer quantitativement la luminescence et donc de calculer un rendement WPE.

Regardons à présent les résultats de simulation :

Les figures IV.1 et IV.2 montrent respectivement les $I(V)$ et $L(I)$ ainsi simulés.

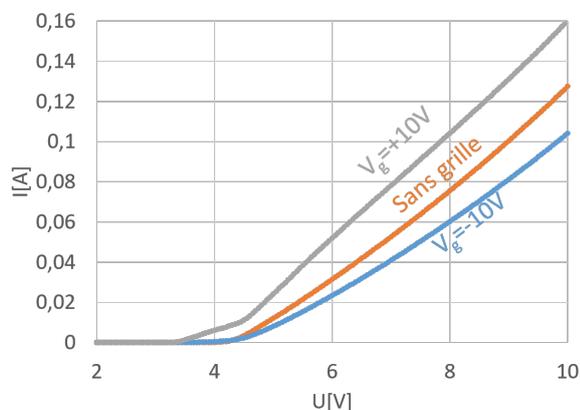


FIGURE IV.1 – Simulation : Courant (en A) en fonction de la tension appliquée (en V).

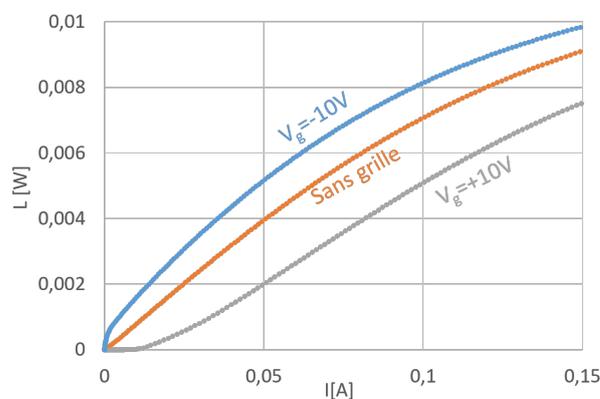


FIGURE IV.2 – Simulation : Luminescence en fonction du courant appliquée.

La simulation montre que la structure présente, à tension constante, un plus fort courant pour $V_g = +10V$ que sans grille, le plus faible courant est obtenu pour $V_g = -10V$. Cependant pour la luminescence le phénomène est inversé. À courant constant, c'est la luminescence pour $V_g = -10V$ qui est la plus importante tandis que la luminescence pour $V_g = +10V$ est la plus faible, le cas sans grille reste le cas intermédiaire.

Ainsi les résultats de luminescence obtenus ici sont cohérents avec ceux obtenus au chapitre II pour la μDEL émettant à 265 nm, cependant les $I(V)$ sont quant à eux étonnants. En effet dans le chapitre II nous avons le phénomène inverse : à tension constante la DEL avec une grille polarisée négativement présentait plus de courant que la DEL classique sans grille. Ce courant plus important était causé par une insertion facilitée des trous dans la zone active, phénomène que nous devrions retrouver avec la structure simulée ici. Il est donc important d'étudier ce phénomène, pour le comprendre, avant de réaliser et étudier les DELs à effet de champ sur ces épitaxies.

IV.2.2 Analyse du phénomène

Pour comprendre le phénomène observé, nous allons étudier en coupe 2 zones de la structure simulée. Ces zones sont représentées en pointillés sur la figure IV.3. La coupe en pointillés numéro 1 représente une zone à 100 nm de l'oxyde de grille, et la coupe en pointillés numéro 2 représente une zone à $1\mu m$ de l'oxyde de grille. Pour rappel, la figure IV.3 suppose un axe de symétrie de convolution au centre de la méso (comme vu en figure II.1).

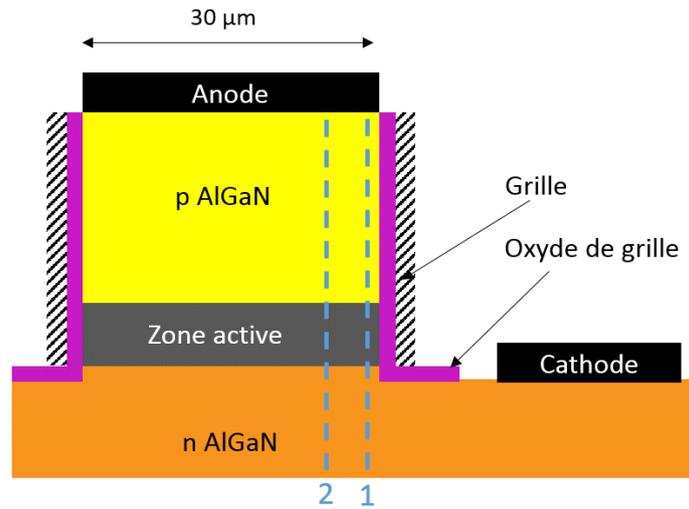


FIGURE IV.3 – Représentation des coupes étudiées : la coupe en pointillés 1, à 100 nm sous l’oxyde de grille, et la coupe en pointillés 2 à 1 μm sous l’oxyde de grille.

Il a été choisi d’étudier ces 2 zones, la première proche de la grille (à 100 nm) pour visualiser l’impact local de cette dernière, et la deuxième plus loin (à 1 μm), pour voir l’impact global de la grille sur la structure. L’éloignement choisi correspond à celui étudié sur la figure II.6 lors des simulations réalisées précédemment sur la μDEL émettant à 265 nm.

Regardons à présent la concentration d’électrons au niveau de ces deux vues en coupe.

Vue en coupe numéro 1 La figure IV.4 montre la concentration d’électrons pour la vue en coupe numéro 1. Ces courbes ont été réalisées pour une tension anode-cathode $V_{anode} = 4V$ et pour différents états de la grille : alimentée à +10V, à -10V et sans grille.

La figure IV.4 présente en ordonnée la concentration d’électrons et en abscisse la position verticale dans la structure : $x=0 \mu m$ correspond à l’interface anode/p- $Al_xGa_{1-x}N$, et pour $x=0.4 \mu m$ nous sommes dans le n- $Al_xGa_{1-x}N$.

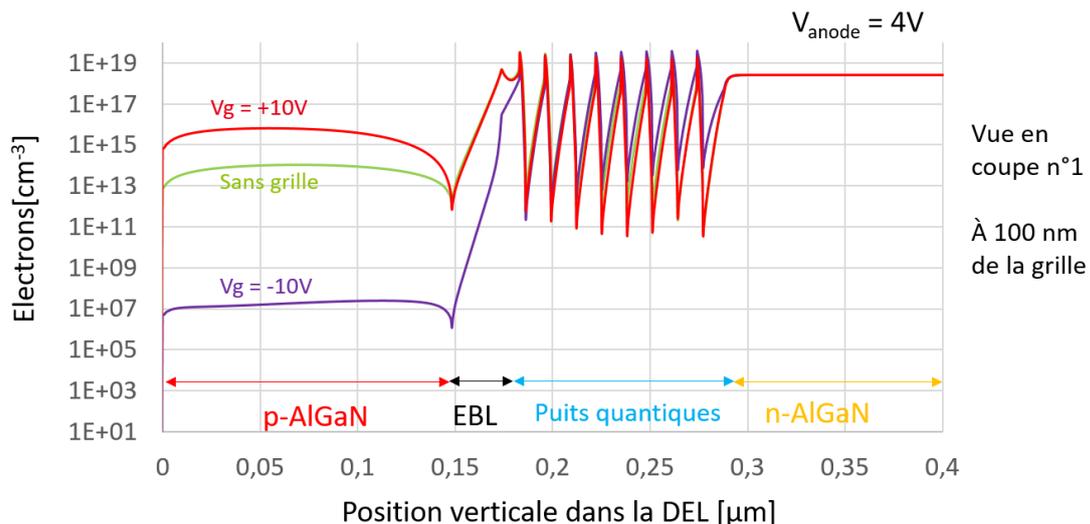


FIGURE IV.4 – Concentration d’électrons le long de la vue en coupe 1 représentée figure IV.3. Courbes réalisées pour $V_{anode} = 4V$ et pour différents états de polarisation de la grille.

La figure IV.4 montre que près de la grille dans la zone de p- $Al_{0.18}Ga_{0.82}N$:

- pour $V_g = +10V$, beaucoup d’électrons sont présents. Ils sont localement fortement attirés par

la grille.

- pour le cas sans grille, nous sommes dans un cas standard de DEL classique : peu d'électrons sont présents.
- pour $V_g = -10V$, nous observons une absence d'électrons : les quelques charges négatives présentes sont chassées par la grille.

Nous avons tracé sur la figure IV.5, les diagrammes de bandes correspondants.

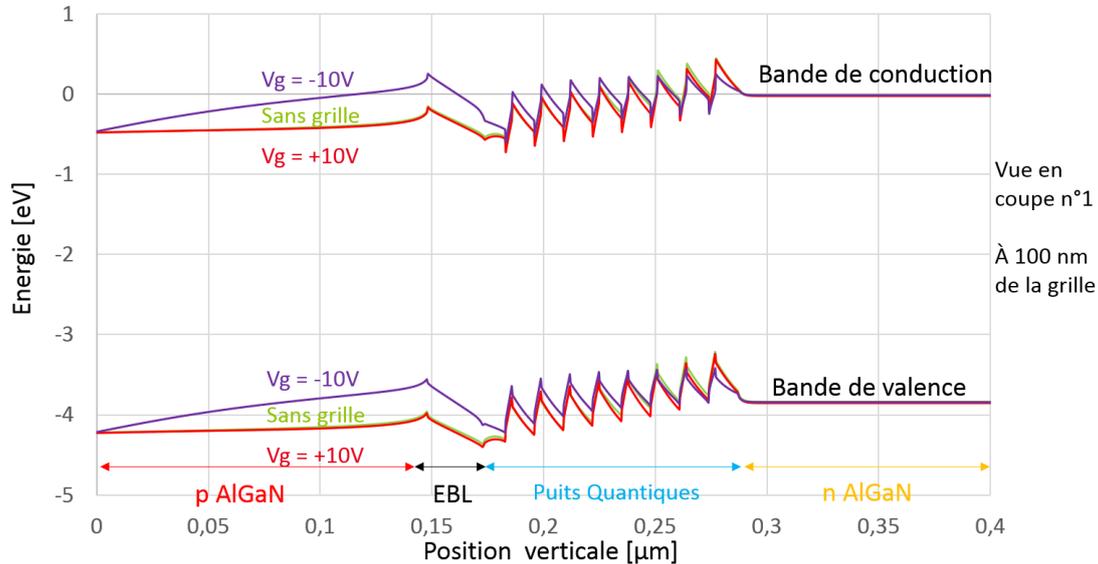


FIGURE IV.5 – Diagramme de bandes pour la vue en coupe numéro 1 vue sur la figure IV.3 à 100 nm de l'oxyde de grille.

La figure IV.5 montre que pour $V_g = -10V$, les barrières des puits et de l'EBL sont plus hautes pour les électrons, ceux-ci ne peuvent donc pas accéder au semiconducteur p par les flancs et induire des courants de fuite. En effet la tension négative de la grille va attirer les trous pour doper artificiellement p les barrières, les rendant plus hautes pour les électrons.

Cependant pour les cas "sans grille" et " $V_g = +10V$ " les barrières de potentiel sont plus faibles : les électrons peuvent franchir la zone active par les flancs. Notons, de plus, que les barrières de potentiel dans le cas où $V_g = +10V$ sont plus faibles que dans le cas sans grille.

Nous aurons ainsi une fuite locale d'électrons sur les bords de la structure dans les cas "sans grille" et $V_g = +10V$ (représentation du phénomène sur la figure IV.6).

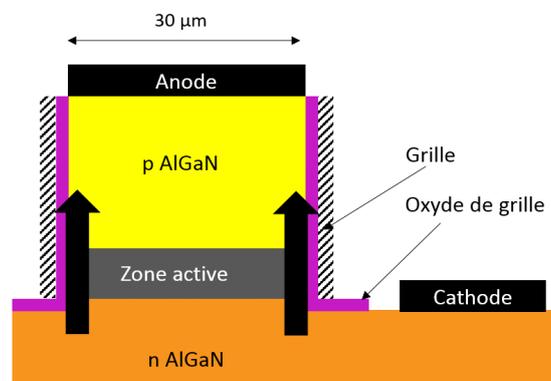


FIGURE IV.6 – Représentation des fuites locales d'électrons sur les flancs des mésas par des flèches noires.

Vue en coupe numéro 2 : regardons à présent la concentration d'électrons au niveau de la vue en coupe numéro 2, c'est-à-dire loin de l'oxyde de grille (à $1\mu m$). La figure IV.3 montre donc la concentration d'électrons en fonction de la position verticale dans la DEL.

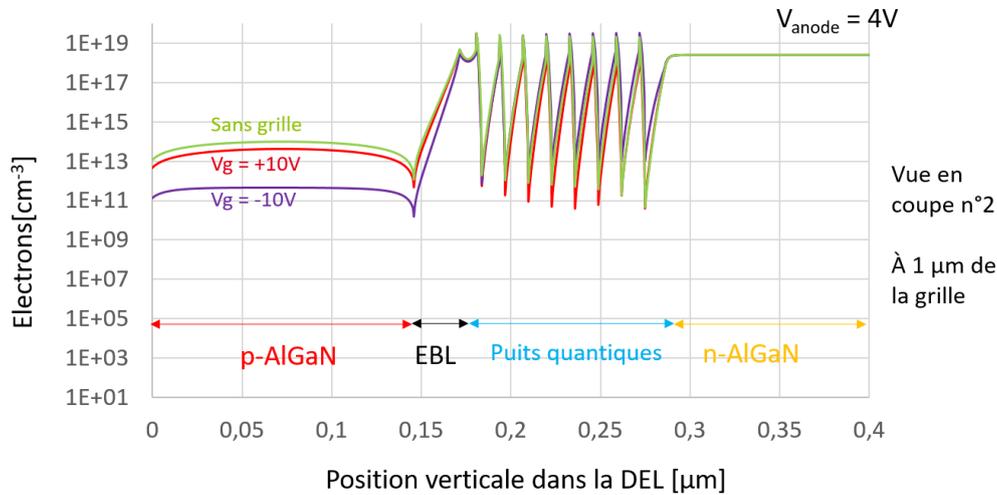


FIGURE IV.7 – Concentration d'électrons le long de la vue en coupe 2 représentée figure IV.3. Courbes réalisées pour $V_{anode} = 4V$ et pour différents états de la grille.

La figure IV.7 montre que :

- Pour $V_g = +10V$, nous avons beaucoup d'électrons comme sur la figure IV.4.
- Pour le cas sans grille, la concentration d'électrons est sensiblement proche du cas $V_g = +10V$ (légèrement plus élevée).
- Pour $V_g = -10V$, la concentration d'électrons est faible.

Nous voyons donc que même loin de la grille, beaucoup d'électrons sont présents dans le $p-Al_{0.18}Ga_{0.82}N$ pour les cas sans grille et avec $V_g = +10V$. Pour comprendre ce phénomène, regardons les diagrammes de bande associés : la figure IV.8 montre les diagrammes de bandes pris sur la vue en coupe numéro 2 représentée en figure IV.3.

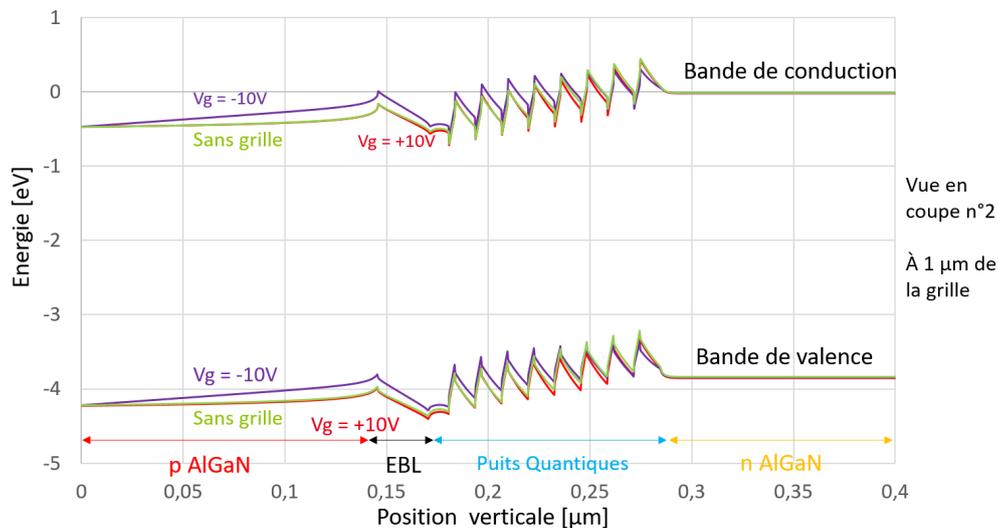


FIGURE IV.8 – Diagramme de bandes pour la vue en coupe numéro 2 vue sur la figure IV.3 à $1\mu m$ de l'oxyde de grille.

La figure IV.8 montre que comme sur la figure IV.5, les barrières de l'EBL et des puits quantiques sont plus importantes dans le cas $V_g = -10V$ que pour les deux autres cas. Nous noterons aussi qu'à nouveau les barrières pour le cas sans grille sont plus importantes que pour le cas $V_g = +10V$.

Nous avons donc pour le cas sans grille et pour surtout le cas avec $V_g = +10V$, des barrières faibles pour les électrons et donc une fuite d'électrons dans toute la structure malgré l'EBL (fuite représentée symboliquement par des flèches noires sur la figure IV.9), en accord avec les caractéristiques I(V) de la figure IV.1.

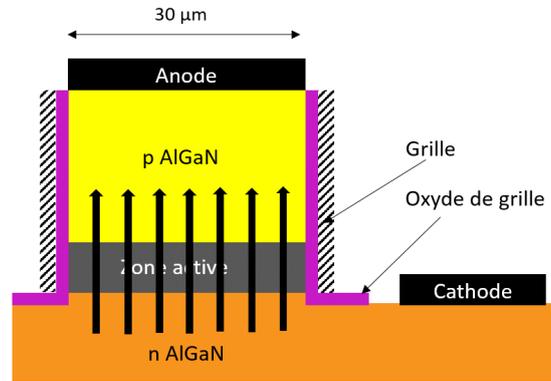


FIGURE IV.9 – Représentation des fuites globales d'électrons dans toute la structure, par des flèches noires.

Pour $V_g = -10V$, les trous sont attirés sous la grille, et comme vus dans le chapitre II sur la figure II.9, les trous diffusent facilement au niveau d'une interface GaN/ $Al_xGa_{1-x}N$. Les trous diffusent donc aux différentes interfaces puits/barrière jusqu'à, au moins, $1 \mu m$ de la grille : la présence de ces trous va alors augmenter la hauteur des barrières de potentiel pour les électrons et donc les empêcher de passer à travers la zone active.

L'effet de champ renforce ainsi les barrières pour les électrons, il y a donc moins de courant de fuite et donc moins de courant pour une même tension, cependant l'insertion des trous dans les puits quantiques étant facilitée, la luminescence augmente. Les courbes IV.1 et IV.2 sont expliquées, l'effet de champ est toujours fonctionnel à 365 nm.

Maintenant que l'intérêt de l'effet de champ pour les épitaxies du commerce est confirmé, que les résultats de simulation sont compris, nous pouvons présenter la réalisation d'une DEL à effet de champ.

IV.2.3 Le motif SFELED

Pour rappel, le motif SFELED a été réalisé sur des plaques du commerce émettant à 365 nm.

IV.2.3.1 La réalisation technologique

Dans cette partie, nous n'allons présenter que les étapes clés de la réalisation technologique de motifs SFELED.

La première étape technologique est le dépôt du métal de l'anode : 300 nm de platine sont déposés en pulvérisation cathodique sur toute la plaque. Une fois notre plaque recouverte par le platine, à l'aide du dépôt d'un masque dur (en SiO_2 par PECVD), les mésas sont définies et gravées (gravure IBE pour le platine et gravure RIE-ICP pour l'AlGaN), la gravure est arrêtée après une surgravure de 500 nm. La méssa est alors constituée, de bas en haut, de :

- Une couche d' $Al_xGa_{1-x}N$ n (environ 500 nm).
- La zone active.
- La couche d' $Al_xGa_{1-x}N$ p.

- le tout est recouvert uniformément par 300 nm de platine (l'anode) à la fois sur le corps et sur les brins.
- Sur ce platine subsiste le reste du masque dur en SiO_2 déposé auparavant.

L'intérêt de déposer l'anode pleine plaque en début de processus est double :

- avec un seul masque, 2 gravures sont réalisées : celle des mésas et celle de l'anode. Il aurait fallu un 2^{ème} masque, avec des motifs plus petits, pour s'assurer avec l'imprécision de la photolithographie, que l'anode soit bien entièrement sur la méso.
- l'anode fait l'exacte même largeur que les mésas. La perte de rendement dû à une anode plus petite, vue en partie II.7.3.3, est évitée. Et l'anode est aussi grande que possible réduisant ainsi la résistance de contact.

On parle alors de gravure "auto alignée".

La figure IV.10 montre une méso ainsi définie avec un motif SFELED. La méso est constituée d'un corps (environ $175 \mu m$ par $200 \mu m$) et de brins (environ $200 \mu m$ par $4 \mu m$) de part et d'autre du corps (sur le schéma il y a 4 brins d'un côté et 2 de l'autre). Cette forme originale de motif a pour but d'avoir un fort ratio L_g/S_{DEL} pour optimiser l'effet de champ.

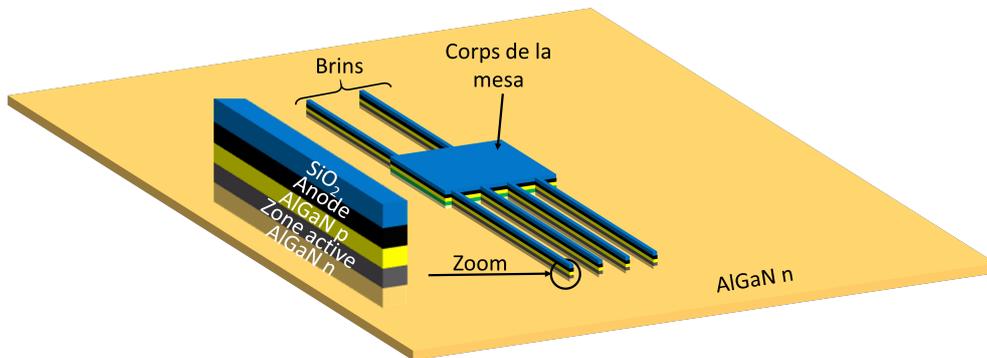


FIGURE IV.10 – Schéma du motif SFELED après gravure des mésas.

Une fois que la plaque a atteint l'étape représentée sur la figure IV.10, celle-ci est immergée pendant une heure dans une solution de TMAH à $85^\circ C$. Le TMAH alors va nettoyer les flancs de gravure, mais n'attaquera pas l'anode, car le platine est inerte au TMAH.

Une fois le traitement chimique réalisé, l'oxyde de grille est déposé. Nous utilisons ici un dépôt ALD pour déposer une couche de 50 nm d' Al_2O_3 uniformément sur la méso et une partie du n- $Al_xGa_{1-x}N$ comme représenté figure IV.11. Nous avons choisi l' Al_2O_3 comme oxyde de grille, car il est souvent utilisé dans les transistors de puissance [144] [145], et affiche un courant de fuite faible (une étude sur HEMT en Al_xGa_{1-x}/GaN montre un courant de fuite de l'ordre de $10^{-5} A/cm^2$ pour une couche d' Al_2O_3 de 16 nm d'épaisseur avec une tension de +8 V [146]), ainsi qu'une tension critique élevée ($10^7 V/cm$ [146]).

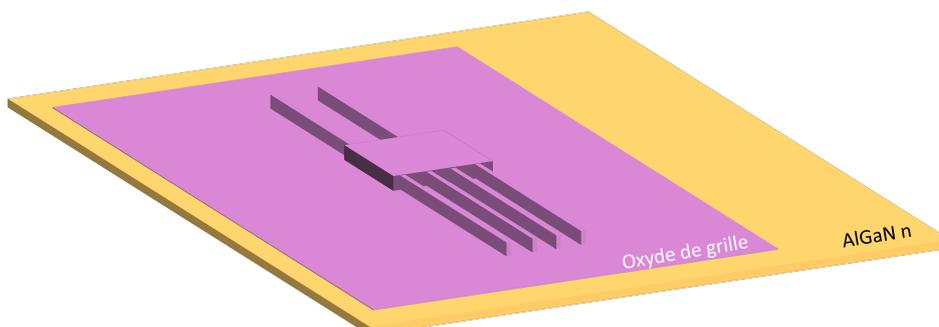


FIGURE IV.11 – Schéma du motif SFELED après dépôt de l'oxyde de grille.

Une fois l'oxyde de grille déposé, les métaux de grille et d'anode (en l'occurrence une multicouche Titane-Aluminium-Titane-Platine) sont déposés puis gravés en lift off. Puis une ouverture est gravée dans le corps de la méssa à travers les différentes couches d'oxyde pour permettre d'avoir un accès à l'anode. La SFELED est réalisée (cf figure IV.12).

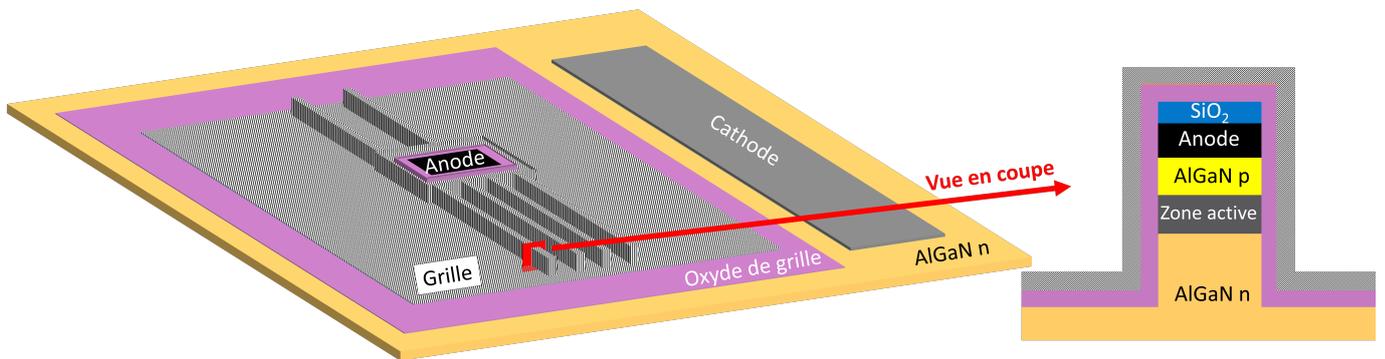


FIGURE IV.12 – Schéma du motif SFELED final.

Ainsi l'ensemble oxyde de grille et métal de grille est déposé sur les flancs de la méssa (corps + brins), nous retrouvons la structure simulée précédemment.

Cette forme (corps + brins) permet donc une optimisation du ratio L_g/S_{DEL} . Pour rappel, ce ratio est important, car c'est au niveau de la grille que l'effet de champ se produit. Nous allons donc chercher à maximiser ce ratio.

IV.2.3.2 Les motifs réalisés

En réalité, les motifs vont par paire. La figure IV.13 montre la disposition des motifs avant dépôt de l'oxyde de grille i.e. dans le cas représenté sur la figure IV.10.

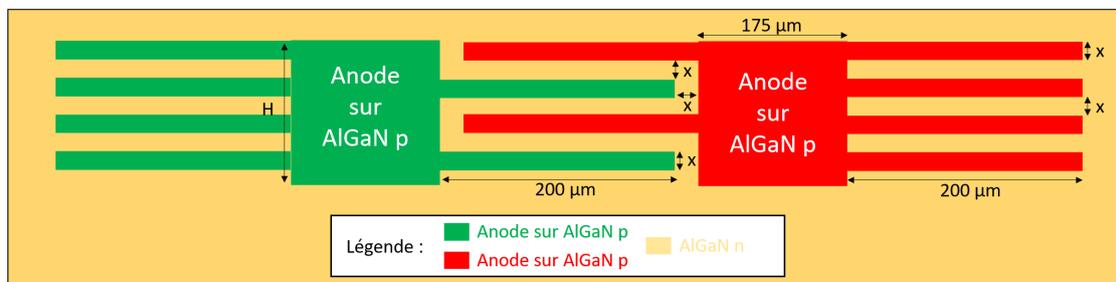


FIGURE IV.13 – Schéma représentatif des dimensions des motifs SFELEDs, schéma représentant les méssas avant le dépôt de l'oxyde de grille, comme sur la figure IV.10.

Nous voulions, à l'origine, créer un transistor entre les 2 anodes (anode verte et anode rouge), pour démontrer l'effet de champ. Cependant, ceux-ci n'ont jamais été fonctionnels, l'oxyde de grille claque à forte tension : nous n'allons donc pas parler plus en détail de ces transistors. Cependant, ces anodes forment donc 2 DELs indépendantes avec la cathode, et ont été utilisées comme telles.

La figure IV.13 donne aussi le dimensionnement des différentes parties du motif, nous pouvons voir que :

- La largeur des brins et l'espacement entre les brins ont été choisis pour être identiques (représentée par x). Des motifs ont été réalisés pour x allant de 4 à 12 μm .
- La longueur des brins a été choisie comme étant de 200 μm , suffisamment longue pour augmenter l'effet de bord, mais pas trop longue pour limiter la probabilité d'avoir un défaut rendant tout le motif inopérant.
- La largeur des corps est de 175 μm .

- La hauteur de ceux-ci est définie par la valeur H , avec $H = 200 \mu\text{m}$ ou $950 \mu\text{m}$. Pour dans un premier cas limiter la probabilité de défaut, et dans un deuxième cas avoir plus de signal optique ou électrique, pour une meilleure exploitation des résultats.

En plus des variations dimensionnelles des motifs, 3 variantes technologiques ont été réalisées sur 3 plaques différentes appelées P1, P2 et P3 :

- P1 a des brins parallèles au plan cristallin m (voir partie I.3.1), et un oxyde de grille en SiO_2 .
- P2 a des brins parallèles au plan cristallin m , et un oxyde de grille en Al_2O_3 .
- P3 a des brins parallèles au plan cristallin a (perpendiculaire au plan m), et un oxyde de grille en Al_2O_3 .

IV.2.3.3 Image MEB du dispositif

La figure IV.14 présente une image MEB d'un dispositif SFELED finalisé.

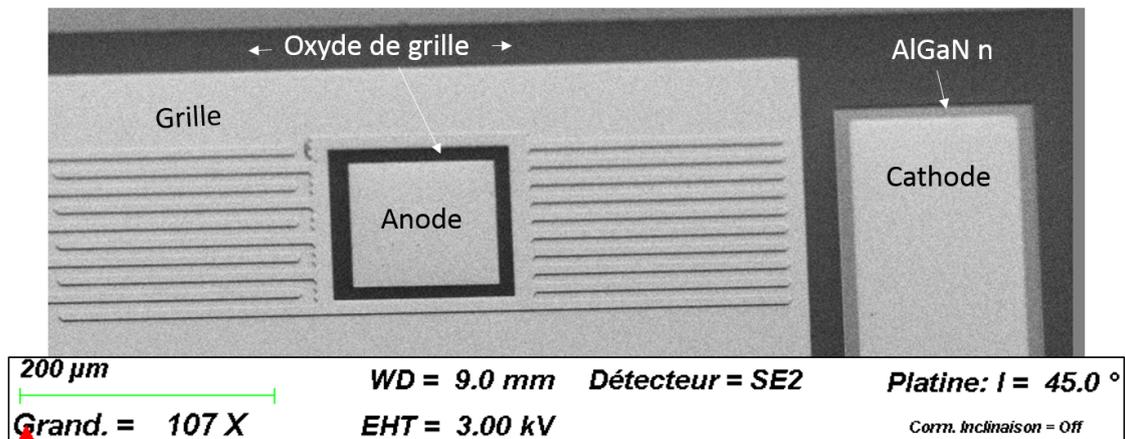


FIGURE IV.14 – Image MEB d'un motif SFELED.

Nous voyons, à gauche, l'alternance de brins expliquée sur la figure IV.13.

IV.3 Caractérisation électro-optique

Dans cette partie nous allons caractériser électro-optiquement les motifs SFELED. Nous voulons démontrer que nous avons ici un effet de champ, i.e. que pour un même courant d'anode nous avons une luminescence plus importante dans le cas où $V_g = -10V$ que dans le cas sans grille et le cas $V_g = +10V$.

Cependant sur les 3 variantes P1, P2 et P3 vues en partie IV.2.3.2, seule P2 a été exploitable.

- P1 présentait, à travers son oxyde de grille en SiO_2 , des courants de fuites trop importants : de l'ordre de 5 % du courant d'anode.
- L'oxyde de grille de P3 claquait à trop basse tension pour voir un effet de champ. Comme P3 avait des brins orientés plan a , la gravure TMAH a rendu les flancs très rugueux. Nous supposons que cette rugosité a occasionné localement que l'épaisseur d' Al_2O_3 était faible fragilisant ainsi l'oxyde face aux forts champs électriques.

La caractérisation électro-optique a été réalisée avec 3 pointes appliquant des potentiels indépendants et une fibre optique clivée approchée près du motif, la fibre est reliée à un spectromètre. Une photo du dispositif ainsi utilisé est représentée sur la figure IV.15.

La fibre optique est reliée à un spectromètre qui donne en temps réel des spectres de l'allure de la figure IV.16. Le signal lumineux, exprimé en unité arbitraire par la suite, correspond à l'intégration du signal lumineux reçu par la fibre entre 360 et 375 nm. Il faut noter que la valeur ainsi obtenue est dépendante de la position de la fibre. Pour faire des mesures comparatives d'un état de la grille à l'autre, il ne faut donc pas changer de motif ni changer la position de la fibre.

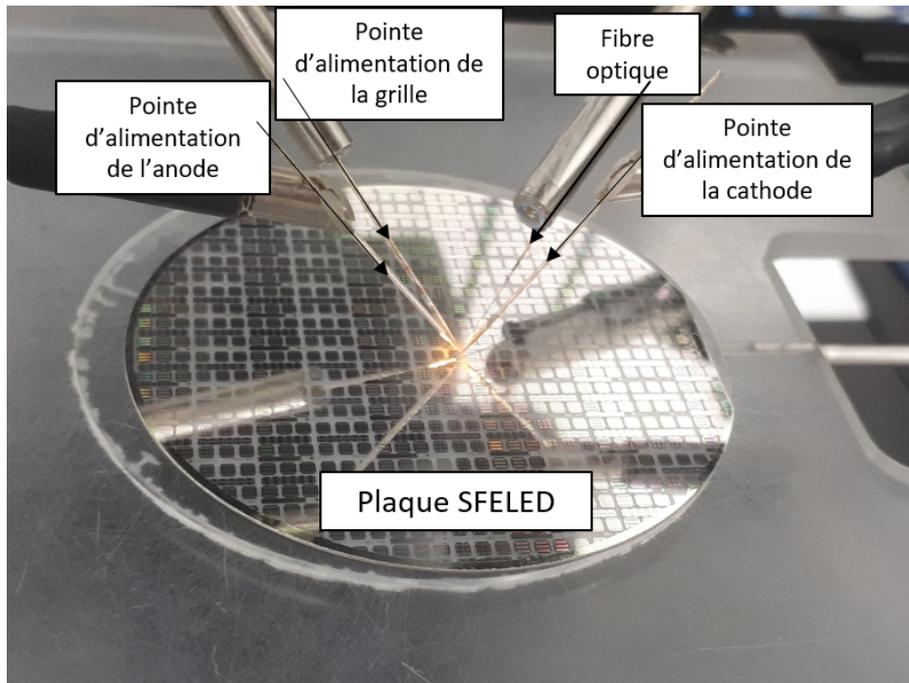


FIGURE IV.15 – Photo du dispositif de caractérisation comportant 3 pointes pour alimenter les SFELEDs et une fibre optique pour récupérer l'émission optique.

Notons qu'un signal quantifiable aurait pu être mesuré sur des bancs de caractérisation plus performants à l'aide d'une diode UV. En approchant au plus près la plaque du capteur, il aurait été possible de mesurer la totalité du signal sortant par la face avant. Pour ce faire, une carte à pointe a été conçue, cependant aucune caractérisation n'a pu finalement être réalisée à cause du confinement dû au coronavirus.

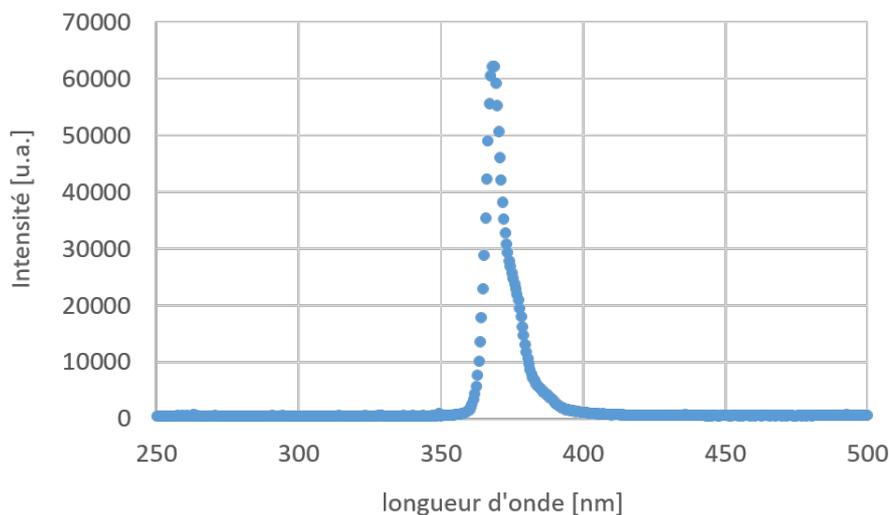


FIGURE IV.16 – Spectre d'une DEL à effet de champ alimentée avec un courant d'anode de 3mA et une grille flottante.

IV.3.1 Problématique de caractérisation

Dans cette partie, nous allons voir les problématiques de caractérisation auxquels nous avons été confrontés. Au cours de nos mesures, nous nous sommes rendu compte que pour un courant constant, la tension variait au cours du temps, comme illustré sur la figure IV.17.

Sur la figure, la mesure a été réalisée avec un courant de 500 μA , sur une DEL à effet de champ avec une grille alimentée à -10V.

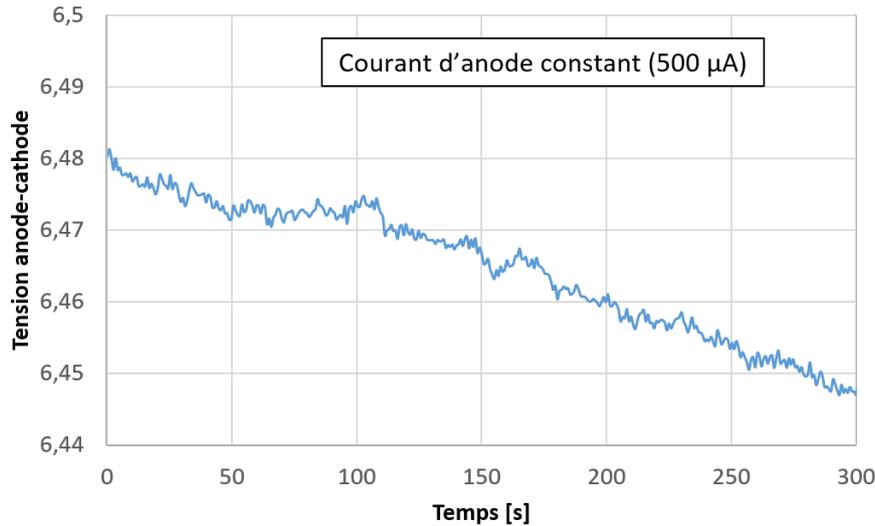


FIGURE IV.17 – Caractérisation électrique à courant d'anode constant ($500\mu A$), avec $V_g = -10V$.

Il est supposé que cette chute de tension à courant constant soit due à un effet de chauffe de l'interface p-GaN/platine et du p- $Al_xGa_{1-x}N$ lors du passage du courant. Ceux-ci étant résistifs, ils s'échaufferaient par effet joule, et des porteurs supplémentaires seraient ionisés avec la température dans le semiconducteur p.

Cette instabilité de la tension à courant constant rend non-reproductible toute mesure $I(V)$, et complique fortement la caractérisation des DELs à effet de champ.

Nous avons donc décidé, par la suite, d'observer l'impact de l'effet de champ en changeant l'état de la grille brutalement lors d'une mesure réalisée à courant constant. Le choix a été de travailler à courant constant plutôt qu'à tension constante, car le courant correspond aux nombres de charges envoyés dans la structure et permet donc de déduire des EQE. La luminescence est d'ailleurs, dans la littérature, majoritairement définie en fonction du courant d'anode qu'en fonction de la tension appliquée à la DEL.

IV.3.2 Caractérisation en créneaux

Pour analyser les motifs SFELED à courant constant, nous avons décidé d'appliquer, dans un premier temps, une tension de grille en créneau pour voir si la grille a un impact sur la luminescence.

IV.3.2.1 Variation de la tension de grille

Nous ne travaillons pas ici sur le même dispositif que précédemment. Il a donc été choisi, dans une première étape, de faire des variations de la tension entre la grille et la cathode de $-10V$ à $+10V$.

- à $-10V$, un canal de trous se crée sous la grille.
- à $+10V$, les trous sont repoussés de dessous la grille.

Une tension négative devrait améliorer la luminescence.

Nous appliquons un courant de $1mA$ à l'anode et étudions avec une tension de grille en créneaux : la luminescence en fonction du temps sur la figure IV.18, et la tension anode-cathode en fonction du temps sur la figure IV.19.

Nous pouvons noter que le cycle à $+10V$ est plus court qu'à $-10V$, ceci est une contrainte du générateur de tension. Les cycles ne pouvant être programmés en temps, ils ont été programmés en nombre de points de mesure, et il semblerait que faire une mesure avec $V_g = -10V$ soit plus lent que faire une mesure avec $V_g = +10V$.

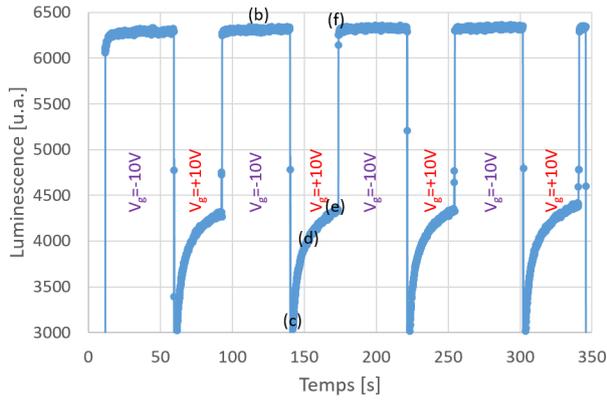


FIGURE IV.18 – Luminescence d'une DEL à effet de champ à laquelle un courant d'anode de 1 mA est appliqué, pour une tension de grille-cathode en créneau de -10V à +10V. Les notations b,c,d,e,f représentent des instants de la mesure qui seront utilisés avec la figure IV.20.

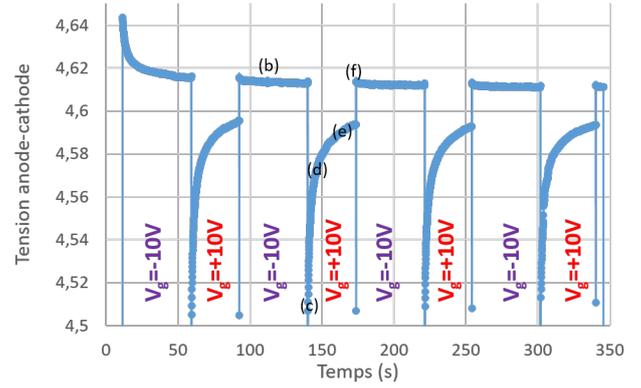


FIGURE IV.19 – Tension anode-cathode d'une DEL à effet de champ à laquelle un courant d'anode de 1 mA est appliqué, pour une tension de grille-cathode en créneau de -10V à +10V. Les notations b,c,d,e,f représentent des instants de la mesure qui seront utilisés avec la figure IV.20.

De plus, remarquons qu'ici avec 4.6 V nous atteignons un courant de 1 mA, alors qu'aux mesures de chauffe faites, sur un autre motif, précédemment (figure IV.17) nous avons un courant de 0.5 mA pour une tension anode-cathode de 6.5V. Cette variation importante est due à l'hétérogénéité du dopage p sur la plaque (vu en partie III.1.2).

Globalement sur ces deux courbes la luminescence augmente alors que la tension diminue, ceci est dû à l'échauffement de l'anode et du p $Al_xGa_{1-x}N$ lors du passage du courant, ionisant les dopants p.

La figure IV.19 montre qu'à courant constant nous avons moins de tension anode-cathode dans le cas où $V_g = +10V$, comme l'avait montré la simulation. Nous pouvons aussi observer que la luminescence et la tension ont des allures proches, pour $V_g = +10V$.

Par ailleurs, la figure IV.18 montre que la luminescence est plus importante dans le cas où la tension de grille vaut -10V que dans le cas où celle-ci vaut +10V. Ce sont les résultats attendus. Cependant, nous observons que la luminescence croît doucement pour $V_g = +10V$, elle ne se stabilise qu'après une durée importante. Ce comportement est probablement dû à des effets de charges. De tels phénomènes ont déjà été observés sur des transistors en GaN/ $Al_xGa_{1-x}N$ [147], mais surtout sur des structures Métal-Isolant-Semiconducteur (MIS), en particulier de type Métal-Nitride-Semiconducteur (MNS) avec du silicium de type n, qui ont été étudiées par Pao et O'Connell [148]. Les auteurs ont montré que lors de l'application d'un pulse de tension, des charges sont stockées dans la couche de SiN, puis une décharge lente apparaît (de l'ordre de la centaine de secondes). Au cours de celle-ci les porteurs piégés rejoignent la bande de conduction (ou de valence pour les trous) du semiconducteur par effet tunnel.

Ce phénomène peut être lié à la présence de charges fixes à l'origine de pièges dans l'oxyde de grille. Dans notre cas celui-ci est composé de 4 nm d' Al_2O_3 déposé thermiquement par ALD avec des atomes d'oxygène issus de molécules d' H_2O suivis par 46 nm d' Al_2O_3 déposé en ALD assisté par plasma, les atomes d'oxygène provenant d'un gaz d' O_2 .

L' Al_2O_3 thermique (sans recuit supplémentaire) est connu pour contenir majoritairement des charges fixes positives [149], [150] attribuées à des lacunes d'oxygène. Cependant dans les premières couches atomiques (<7nm), Shin et van De Walle [151] ont déterminé que les charges fixes sont majoritairement négatives à cause de lacunes d'aluminium.

Dans le cas de l' Al_2O_3 généré par plasma, des mesures montrent que les charges fixes seront toujours majoritairement négatives [152], la concentration de charges fixes est alors supérieure à 5×10^{12} , allant jusqu'à $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

La couche d' Al_2O_3 que nous avons déposée contient donc un grand nombre de pièges chargés

négativement, et donc un grand nombre de pièges pour les trous. De plus comme nous l'avons déjà vu au chapitre précédent, les flancs de gravure présentent probablement des états d'énergie accepteurs, courbant alors les bandes pour créer une accumulation de trous en surface.

Ces différents niveaux d'énergie pourraient être soit peu profonds (près des bandes de valence ou de conduction), soit profonds (à proximité du niveau intrinsèque). Dans le premier cas les temps de chargement et de déchargement de ces niveaux sont faibles, et dans le deuxième ils sont importants. Dans notre structure il y a probablement les deux types de niveaux d'énergie. La proportion de chaque type de niveau d'énergie peut normalement être établie par des mesures de courant transitoire et de capacité à haute fréquence [153]. Cependant ici, l'interface MIS avec l' $Al_xGa_{1-x}N$ de type n occupe une surface bien plus importante que celle avec l' $Al_xGa_{1-x}N$ de type p. Pour pouvoir étudier les différents niveaux d'énergie qui nous intéressent il faudrait alors créer des structures MOS avec seulement de l' $Al_xGa_{1-x}N$ dopé p.

La figure IV.20 décrit les diagrammes de bande de l'interface MOS aux instants b,c,d,e,f des figures IV.18 et IV.19. Dans l'interprétation de ce phénomène, nous supposons que nous avons des niveaux d'énergie accepteurs à l'interface semiconducteur/oxyde, et des pièges pour les trous dans l' Al_2O_3 . La figure IV.20.a décrit l'interface MOS sans polarisation de la grille, la courbure de bande due aux pièges accepteurs y est représentée.

Regardons à présent les étapes b à f de la figure IV.20 associée à des instants indiqués sur les courbes des figures IV.18 et IV.19.

- b : Le potentiel de grille est à -10V, en régime permanent. Des trous se sont accumulés contre l'oxyde, les pièges sont pleins. Le canal de trous ainsi créé permet à ceux-ci de s'insérer facilement dans la zone active, la luminescence est élevée.
- c : Le potentiel de grille est brusquement passé à +10V. L'interface $pAl_xGa_{1-x}N/Al_2O_3$ passe en déplétion pour les trous et en accumulation pour les électrons. Un canal d'électrons se crée, un courant de fuite d'électron traverse la zone active et ne participe pas à la luminescence. La luminescence est faible, ainsi que la tension. Comme le champ électrique est faible entre le semiconducteur p et la grille, les pièges ne sont pas vidés instantanément.
- d : Le potentiel de grille est toujours à +10V. Les états de surface peu profonds se vident de leurs trous assez rapidement. Plus de trous sont présents dans le semiconducteur p, les barrières sont donc relevées pour les électrons. Les pièges accepteurs se vidant, leur charge est de plus en plus négative, le canal d'électrons est moins important. Globalement les électrons fuient moins, donc la luminescence et la tension ré-augmentent.
- e : Le potentiel de grille est toujours à +10V. Dans une échelle de temps plus importante, les niveaux profonds de l'interface et les pièges dans l'oxyde relâchent leurs trous. Étant chargés négativement, ces états écrantent la tension de grille appliquée à la structure, la tension dans l'oxyde augmente et celle dans le semiconducteur diminue : les effets décrits en (d) sont amplifiés.
- f : Le potentiel de grille passe brusquement à -10 V. Le champ électrique dans le semiconducteur p est très important. Les trous en accumulation remplissent rapidement les pièges. Il y a dans premier temps moins de luminescence et plus de tension, le temps que les canaux de trous soient de nouveau créés.

Étudions à présent la durée de stabilisation de la luminescence pour $V_g = +10V$. La figure IV.21 montre la luminescence en fonction du temps pour une tension $V_g = -10V$ de façon très brève (environ 20s) puis pour une tension $V_g = +10V$ durant environ 8 minutes, et finalement de nouveau pour une tension $V_g = -10V$. Les deux valeurs mesurées avec $V_g = -10V$, encadrant la longue mesure avec $V_g = +10V$, permettent de voir si la luminescence varie à cause de l'échauffement. La figure IV.22 montre la tension associée.

Remarquons tout d'abord, sur la figure IV.21, que la luminescence croît (de 200 u.a.) entre les 2 paliers avec $V_g = -10V$. Ceci peut être dû à l'échauffement au niveau de l'anode, le dopage p serait alors augmenté artificiellement, diminuant ainsi les recombinaisons non radiatives à l'interface semiconducteur/métal.

La grille pourrait aussi échauffer les flancs, générant ainsi des trous dans l' $Al_xGa_{1-x}N$ p au cours du temps. Cependant, le courant de fuite à travers la grille est très faible (de l'ordre de 20 nA),

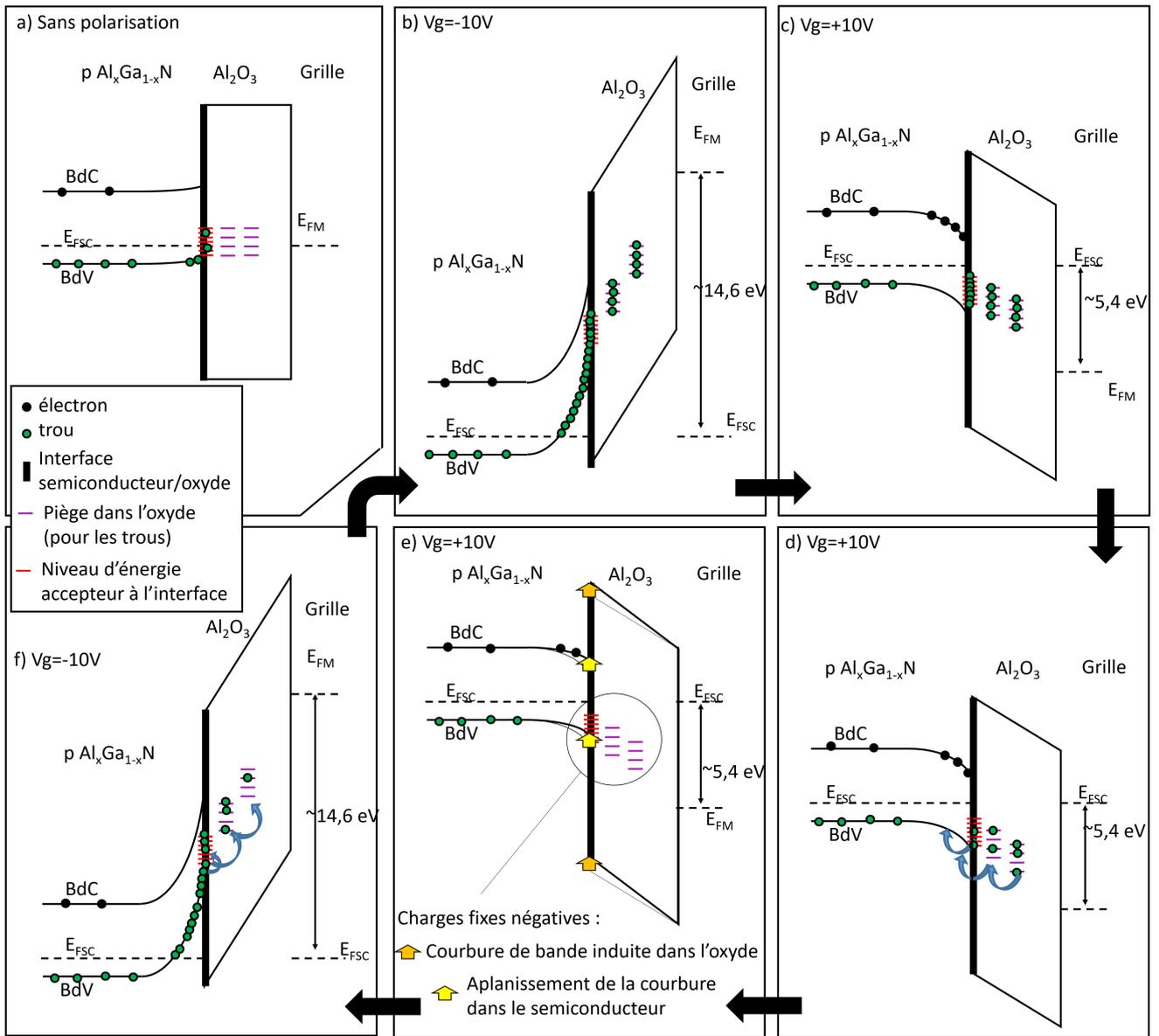


FIGURE IV.20 – Diagrammes de bandes de l'interface $pAl_xGa_{1-x}N/Al_2O_3$ /grille, la cathode est à la masse, 4.6 V est appliquée à l'anode. (a) : État sans polarisation de grille, la présence de pièges accepteurs à l'interface, hypothèse du chapitre précédent, courbe les bandes. Les figures $b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow e \rightarrow f \rightarrow b$ se suivent et représentent différents moments des figures IV.18 et IV.19. (b) : -10V est appliquée à la grille, soit une tension de -14.6V entre la grille et l'anode, nous supposons ici que l'anode et le semiconducteur p sont au même potentiel; il y a une accumulation de trous à la surface, tous les pièges sont occupés. (c) : La tension de grille passe brutalement de -10V à +10V, une tension de 5.4V est appliquée entre le semiconducteur p et la grille, les bandes se courbent en déplétion pour les trous. (d) : les pièges et états de surface libèrent des trous dans le semiconducteur. (e) Tous les niveaux d'énergie de l'interface et de l'oxyde sont vidés de leurs trous, la charge négative résultante augmente la tension dans l'oxyde (flèches orange) et diminue par conséquent celle du semiconducteur (flèches jaunes) et le semiconducteur p est mieux dopé. (f) : La tension de grille passe brutalement à -10V, les trous sont en accumulation, les niveaux d'énergie à l'interface et les pièges dans l'oxyde se remplissent.

l'échauffement en est donc d'autant plus faible. La part de la grille dans l'échauffement du dispositif est donc peu importante.

Sur la courbe IV.22 nous voyons que la tension chute entre les 2 paliers à $V_g = -10V$, en effet, avec la chauffe du contact p, moins de tension est nécessaire pour émettre autant de courant.

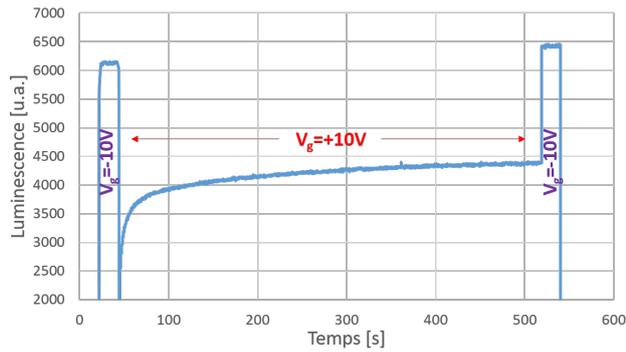


FIGURE IV.21 – *Luminescence en fonction du temps d'une DEL à effet de champ, pour un courant d'anode de 1 mA. Observation du temps nécessaire à la stabilisation de la luminescence pour une tension grille-cathode de +10V.*

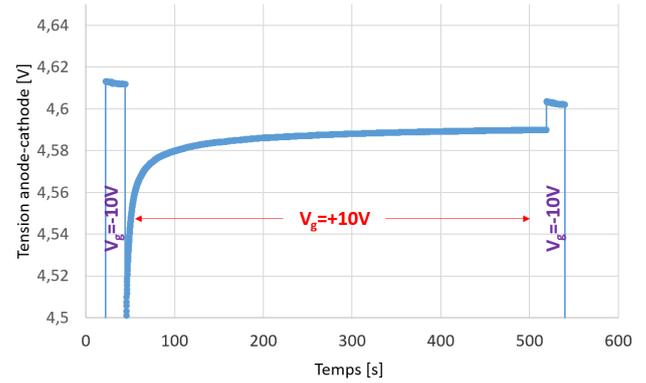


FIGURE IV.22 – *Tension anode-cathode en fonction du temps d'une DEL à effet de champ, pour un courant d'anode de 1 mA. Observation du temps nécessaire à la stabilisation de la luminescence pour une tension grille-cathode de +10V.*

L'augmentation de la tension et de la luminescence à $V_g = +10V$ a été expliquée précédemment avec la figure IV.20, à cela pourrait s'ajouter, dans une moindre mesure, un effet thermique qui en augmentant le nombre de trous relèverait les barrières pour les électrons, et limiterait ainsi le courant de fuite.

Ainsi en pilotant la grille, il est possible de faire varier la luminescence. Traçons à présent une courbe de luminescence en fonction de l'intensité appliquée sur la figure IV.23. Cette courbe a été réalisée en mesurant à froid les différentes luminescences, pour ce faire la DEL a été alimentée pendant 30 secondes, la luminescence relevée, puis 5 minutes sont attendues avant la prochaine mesure. Toutes les mesures ont été réalisées à la suite sans bouger la fibre optique du spectromètre. Ces mesures n'ont pas été réalisées sur le motif étudié sur les figures précédentes, ce dernier ayant l'oxyde qui a claqué suite à des expérimentations à trop forte tension. La figure IV.23 montre ainsi la luminescence en fonction du courant injecté pour les cas $V_g = +10V$ et $V_g = -10V$.

Nous pouvons voir qu'à courant constant, nous avons toujours une meilleure luminescence pour $V_g = -10V$ que pour $V_g = +10V$. Nous notons que la différence de luminescence est plus importante vers 0,5 mA qu'à plus fort courant vers 1,5 mA. Nous avons observé en simulation qu'à faible courant la luminescence pour $V_g = +10V$ était très faible, en effet tout le courant émis était consommé en courant de fuite allant directement de la zone n vers la zone p. Nous pouvons donc supposer qu'il s'agit ici du même phénomène.

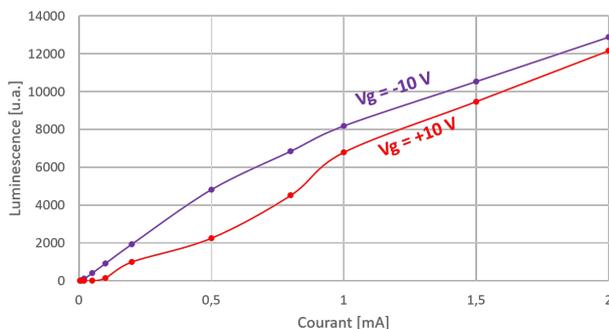


FIGURE IV.23 – *Luminescence en fonction du courant d'anode appliqué dans les cas $V_g = -10V$ et $V_g = +10V$.*

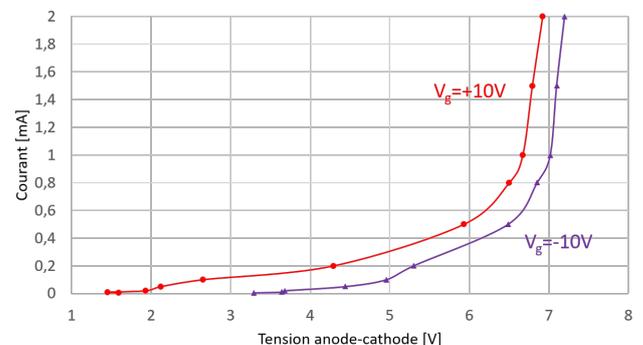


FIGURE IV.24 – *Courant d'anode en fonction de la tension anode-cathode appliquée dans les cas $V_g = -10V$ et $V_g = +10V$.*

IV.3.2.2 Grille connectée ou non

Regardons à présent, la variation de luminescence entre une grille au potentiel $V_g = -10V$ et une grille non connectée. Cette étude démontrera ou non l'utilité d'une DEL à effet de champ vis-à-vis d'une DEL classique. Il est à noter qu'en toute rigueur il faudrait réaliser une DEL classique avec le même masque, mais sans métal et oxyde de grille pour pouvoir comparer les 2 DELs, mais l'hétérogénéité des plaques rendrait une telle étude comparative peu pertinente.

Commençons à nouveau par une étude en créneaux pour mettre en valeur l'effet de la grille, nous appliquons ici un courant constant (égal à 1mA) et levons ou abaïssons la pointe alimentant la grille. Les figures IV.25 et IV.26 montrent respectivement la luminescence et la tension anode-cathode mesurées. Des pointillés indiquent quand la grille est sous tension ("Grille alimentée" est écrit en violet) ou quand elle ne l'est pas ("Grille flottante" est écrit en vert).

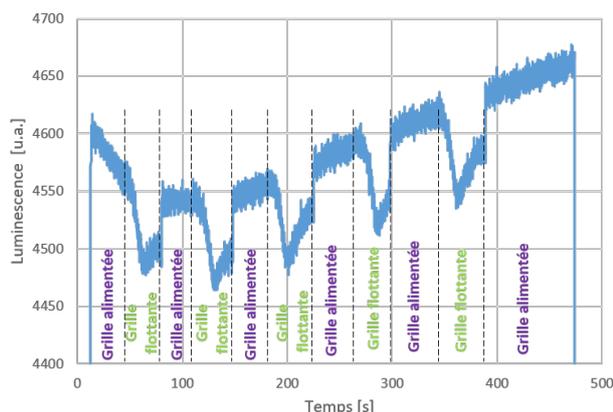


FIGURE IV.25 – Luminescence d'une DEL à effet de champ à laquelle un courant d'anode de 1 mA est appliqué, la tension de grille est $-10V$, celle-ci est appliquée ou non.

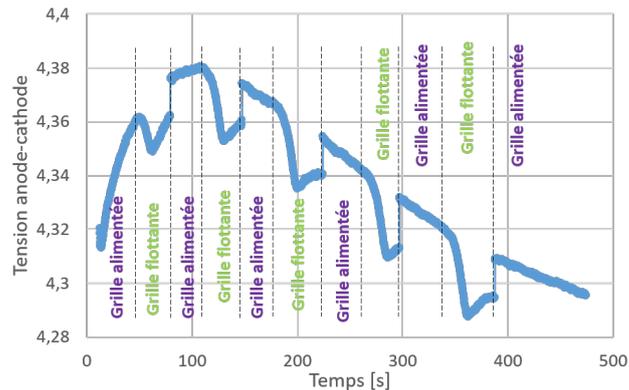


FIGURE IV.26 – Tension anode-cathode d'une DEL à effet de champ à laquelle un courant d'anode de 1 mA est appliqué, la tension de grille est $-10V$, celle-ci est appliquée ou non, associée à la figure IV.25

La figure IV.25 montre que la luminescence est plus importante quand nous appliquons une tension sur la grille que quand nous n'en appliquons pas. Globalement, la tension augmente puis diminue en fonction du temps, alors que la luminescence diminue et augmente : alors que la seconde partie s'explique par la chauffe du contact, la première est plus compliquée à expliquer : elle pourrait être due par exemple à un refroidissement du dispositif à cause d'une mesure précédente, ou à une partie d'un matériau qui se détériore.

De plus, nous pouvons observer un régime transitoire, quand nous enlevons la grille : La luminescence croît légèrement, puis chute, recroît et se stabilise :

- elle croît dans un premier temps, car une réserve de trous bloquée initialement par la grille se recombine dans les puits quantiques.
- elle chute, car la grille commence à se décharger par un courant de fuite à travers l'oxyde, les canaux de trous s'amenuisent jusqu'à disparaître.
- la recroissance finale est probablement due à des trous initialement piégés dans des niveaux peu profonds près de la grille qui se libèrent, et participent à la conduction.

Ce régime transitoire sera étudié en annexe A, nous y calculerons la capacité du condensateur formé entre la grille et le semiconducteur.

Sur la figure IV.26 nous observerons que la tension anode-cathode croît quand $V_g = -10V$, comme l'avait démontré la simulation.

De la même manière que précédemment, une courbe de la luminescence en fonction du courant et une courbe du courant en fonction de la tension sont réalisées. Les courbes obtenues précédemment ont été conservées pour former les courbes IV.27 et IV.28.

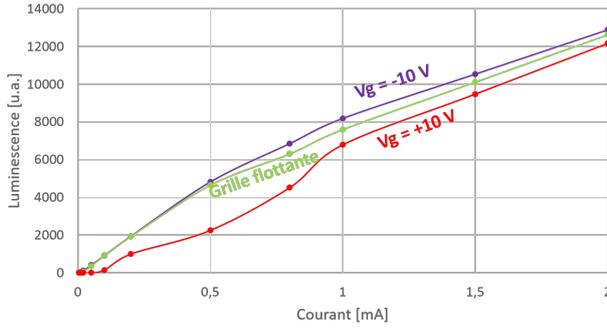


FIGURE IV.27 – Luminescence en fonction du courant d'anode appliqué dans les cas $V_g = -10V$, $V_g = +10V$, et "grille flottante".

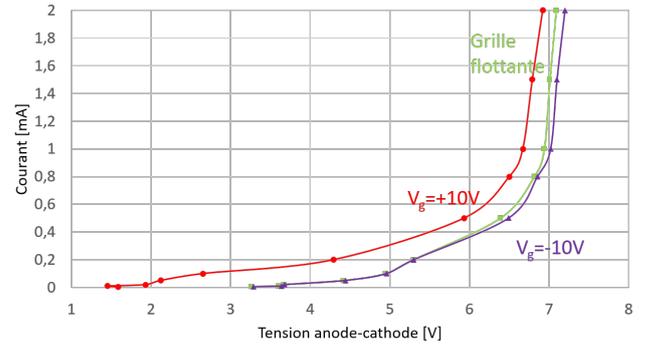


FIGURE IV.28 – Courant d'anode en fonction de la tension anode-cathode appliquée dans les cas $V_g = -10V$, $V_g = +10V$, et "grille flottante".

Nous pouvons voir que la courbe où la grille n'est pas connectée présente, à courant constant, une moins forte luminescence que celle avec la grille à $V_g = -10V$, et une plus forte que celle à $V_g = +10V$. Ainsi avoir une grille semble être positif pour le rendement de la DEL, le principe de l'effet de champ est démontré. De plus, les $I(V)$ montrent que le courant se comporte de la même façon que prévu par la simulation.

Nous traçons à présent, à partir de la courbe figure IV.27, l'évolution de la valeur absolue du gain (calculée par rapport à l'état grille flottante) en fonction du courant d'anode sur la figure IV.29.

Le gain est défini ainsi :

$$\text{Gain}(L_{V_g}(I)) = \frac{L_{V_g}(I) - L_{\emptyset}(I)}{L_{\emptyset}(I)} \quad (\text{IV.1})$$

avec :

- I le courant d'anode [A].
- $L_{V_g}(I)$ la luminescence de la DEL [u.a] avec la grille polarisée à $0 V_g$ volt pour un courant d'anode I , nous étudierons les cas $V_g = +10V$ et $V_g = -10V$.
- $L_{\emptyset}(I)$ la luminescence de la DEL [u.a] avec grille flottante pour un courant d'anode I .

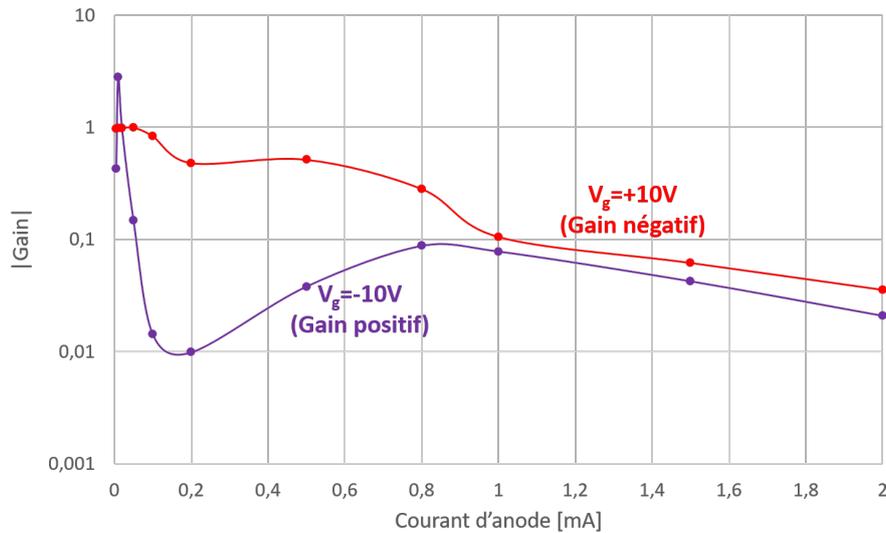


FIGURE IV.29 – Courbes, pour $V_g = -10V$ et $V_g = +10V$, de la valeur absolue du gain calculée par rapport à l'état "sans grille". Dans le cas $V_g = -10V$ le gain est positif, dans le cas $V_g = +10V$ le gain est négatif.

Nous pouvons voir que pour $V_g = +10V$, la grille entraîne de fortes pertes en gain : de 100% des pertes à très faible courant à plus de 3 % à 2 mA.

Pour le cas $V_g = -10V$, la grille permet un gain autour de 100 % pour des valeurs de courant inférieures à 50 μA , le gain chute à plus fort courant avant d'atteindre un second maximum à 8 % à 0,8 mA, et finit avec un gain de 2 % à 2 mA.

IV.3.2.3 Prise en compte de la variation de la tension

Nous avons vu que la tension anode-cathode varie en fonction de l'utilisation de la grille. En effet, celle-ci diminue quand $V_g = -10V$ ou quand la grille n'est pas alimentée. Comme, in fine, c'est l'évolution du WPE d'un état de la grille à l'autre qui nous intéresse, la variation de la tension anode-cathode est importante. Il n'est pas possible de mesurer la puissance lumineuse émise et donc calculer le WPE, mais il est possible de tracer la luminescence en fonction de la puissance appliquée aux bornes de la DEL pour voir l'évolution relative du WPE d'un cas à l'autre. La figure IV.30 présente ainsi la luminescence d'une DEL à effet de champ en fonction de la puissance appliquée à ses bornes pour les différents états de la grille : $V_g = -10V$, $V_g = +10V$ ou sans alimentation.

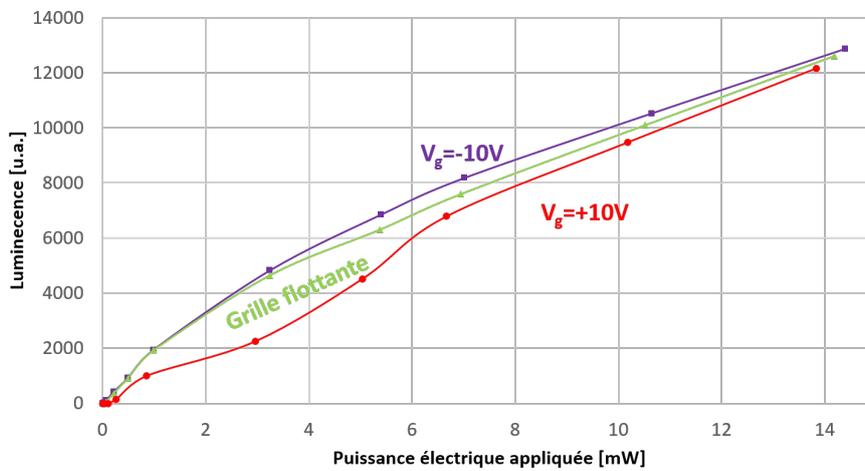


FIGURE IV.30 – Luminescence de la DEL en fonction de la puissance appliquée à ces bornes pour les différentes configurations : $V_g = -10V$, sans alimentation de grille et pour $V_g = +10V$.

Comme :

$$WPE = \frac{\text{Puissance lumineuse émise}}{\text{Puissance électrique appliquée}} \quad (\text{IV.2})$$

Et que pour chaque puissance électrique appliquée nous avons :

$$L(V_g = +10V) < L(\text{sans grille}) < L(V_g = -10V) \quad (\text{IV.3})$$

Nous pouvons conclure que, pour toutes les puissances électriques appliquées ici, nous avons :

$$WPE(V_g = +10V) < WPE(\text{sans grille}) < WPE(V_g = -10V) \quad (\text{IV.4})$$

Résumé du chapitre

Dans ce chapitre nous avons vu la réalisation de DELs à effet de champ sur des plaques émettant à 365 nm. Pour réaliser ces DELs, la surface sous la grille a été traitée à partir des résultats du chapitre précédent : une gravure RIE-ICP plasma soft suivie d'une attaque TMAH a été utilisée.

Une fois les DELs réalisées, la seule plaque exploitable a présenté, à courant constant, des résultats de luminescence plus importants dans le cas où $V_g = -10V$ que dans le cas où la grille n'est pas alimentée que dans le cas où $V_g = +10V$. Cependant, le courant, à tension constante, est plus faible pour $V_g = -10V$ que pour le cas où la grille n'est pas alimentée que pour le cas où $V_g = +10V$.

C'est pourquoi des simulations ont été réalisées pour comprendre ce phénomène, il semblerait que l'arrivée précoce des trous dans la zone active dope artificiellement p les barrières, créant ainsi des barrières plus importantes pour les électrons, ce qui limiterait ainsi fortement tous les courants de fuite d'électrons. Ainsi il y aurait moins de courant avec une grille que sans cette dernière, mais une plus forte luminescence.

Conclusion et perspectives

Conclusion

Les éléments III-N et plus particulièrement le GaN et l' $Al_xGa_{1-x}N$ étudiés dans ce travail présentent des propriétés électroniques et optiques remarquables. L' $Al_xGa_{1-x}N$ possède en particulier la propriété d'avoir un gap variable avec sa concentration x d'aluminium : de 3.4 eV pour $x=0$ à 6.2 eV pour $x=1$.

L' $Al_xGa_{1-x}N$ permet donc, entre autres, d'adresser l'UV profond qui est intéressant pour ses propriétés de désinfection. En effet autour de 265 nm, qui correspond à un gap de 4.68 eV (pour $x \simeq 0.5$), l'ultraviolet peut détruire les molécules d'ADN des bactéries et virus de façon très efficace, et ainsi purifier l'eau.

Toutefois l'utilisation de l' $Al_xGa_{1-x}N$ présente aussi de nombreuses problématiques comme une extraction de lumière peu aisée en raison d'une émission majoritairement parallèle au substrat, ou un niveau de dopage p faible conduisant à un contact électrique sur le semiconducteur p de mauvaise qualité, et à un semiconducteur p résistif. En effet, aujourd'hui le seul accepteur connu pour l' $Al_xGa_{1-x}N$ est le magnésium et d'après la littérature, son énergie d'ionisation augmente avec la concentration x d'aluminium dans l' $Al_xGa_{1-x}N$, donnant de très faibles taux d'ionisation pour $x > 0.5$. Dans de l' $Al_{0.7}Ga_{0.3}N$, qui serait utilisé pour la couche de semiconducteur p si une émission à 265 nm était visée, le magnésium a un taux d'ionisation 5 000 fois plus faible que dans le GaN.

Pour contourner cette problématique de dopage p, ce travail a proposé de s'intéresser au :

Développement de nouvelles structures de μ DEL UV à effet de champ.

Une DEL à effet de champ est un dispositif à 3 électrodes : une anode et une cathode comme pour toute DEL, ainsi qu'une grille, associée à son oxyde de grille, qui est déposée sur le flanc de la méso de l'anode jusqu'aux puits quantiques. La grille couvre ainsi l'intégralité du flanc de l' $Al_xGa_{1-x}N$ dopé p. L'idée étant, comme dans un transistor, d'utiliser le régime d'accumulation au niveau de la grille pour faciliter le passage du courant. Dans ce cadre, en appliquant un potentiel négatif sur la grille il serait possible d'amener les trous de l'anode jusqu'aux puits quantiques, facilitant ainsi leur insertion dans la zone active pour contrebalancer le mauvais de dopage p.

Toutefois, la réalisation d'une DEL à effet de champ est compliquée, car le matériau $Al_xGa_{1-x}N$ est plein de défauts, en particulier les jonctions en $Al_xGa_{1-x}N$ que nous avons eues à notre disposition qui ont présenté un semiconducteur p qui :

- affichait une conductivité très hétérogène.
- n'émettait aucun signal en cathodoluminescence, ce qui est révélateur d'une faible qualité cristalline.
- présentait, en sonde tomographique, des agglomérats d'atomes de magnésium dans la maille du semiconducteur p, qui ne participent pas au dopage.

De plus, sa gravure n'est pas maîtrisée et présente des flancs rugueux, la réalisation d'un contact p ohmique est compliquée, et une DEL à effet de champ est un dispositif technologiquement ambitieux. C'est pourquoi dans le but de réaliser une telle DEL une stratégie en 4 étapes a été mise en place :

- s'assurer en simulation que le principe de l'effet de champ fonctionne et l'analyser.
- chercher, par le biais de la simulation, les différents paramètres qui pourraient être limitants pour la réalisation d'un tel dispositif.
- étudier technologiquement ses limitations, pour les comprendre et les lever.
- réaliser une DEL à effet de champ, avec un processus de réalisation simple, la caractériser et la comparer avec les résultats de simulation trouvés précédemment.

Une étude de simulation de l'effet de champ a été réalisée avec le logiciel Silvaco Atlas. Une structure de DEL à effet de champ a été modélisée, des modèles physiques ont été choisis et ainsi la DEL à effet de champ a pu être simulée et des rendements Wall Plug Efficiency (WPE) calculés. Comme certaines simplifications ont été faites dans le cadre de la simulation, il a été nécessaire de faire une étude comparative entre une DEL classique et une DEL à effet de champ.

Les résultats de ces simulations ont été prometteurs : en appliquant une tension négative entre la grille et la cathode, les trous sont attirés sur les flancs et créent ainsi des zones d'accumulation qui baissent localement les barrières de potentiel pour les trous facilitant ainsi leur insertion dans la zone active. Il en découle un WPE maximum simulé de la DEL à effet de champ, 3 fois supérieur à celui d'une DEL classique. Cependant, ces premières simulations supposent une structure parfaite avec des paramètres fixes, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. C'est pourquoi l'outil de la simulation a aussi été utilisé pour tester la robustesse de l'effet de champ face à l'évolution de certains paramètres : le rayon de la méso, l'épaisseur de la couche d'oxyde, la verticalité de la gravure, et sa qualité.

Cela a permis de fixer l'épaisseur de l'oxyde, sa nature, de réfléchir au motif de mésas que nous utiliserons, mais surtout de voir que :

La qualité de la gravure des mésas est un élément central dans la bonne réalisation d'une DEL à effet de champ.

En effet alors que les gravures sur $Al_xGa_{1-x}N$ ne sont pas maîtrisées, la DEL à effet de champ, contrairement à une DEL classique, propose la concentration d'un grand nombre de porteurs à proximité des flancs de la méso. Une dégradation de ces flancs engendrerait alors une perte importante de rendement.

C'est pourquoi, dans le but de réaliser une DEL à effet de champ, un des grands axes de ce travail a été une étude technologique des défauts de gravure de l' $Al_xGa_{1-x}N$ sur les surfaces parallèles à l'axe de la gravure, recoupant de nombreux outils de caractérisation : la spectroscopie Auger, la cathodoluminescence, le STEM, EELS, EDX, XPS, une étude électrique, la sonde atomique tomographique. Cette étude n'a pas eu être réalisée sur des matériaux en $Al_xGa_{1-x}N$ avec un $x > 0.5$, comme désiré, elle a été réalisée sur des plaques du commerce avec $x = 0.18$.

Une étude comparative entre le matériau massif et les flancs de gravure a ainsi permis de montrer qu'il y a des défauts sur les surfaces parallèles à l'axe de gravure :

- qui forment une couche non radiative.
- limitent une conduction de courant sur les flancs.
- sont composés d'éléments à base de carbone et d'oxygène.
- mais sont invisibles au STEM, et donc répartis de façon éparse sur le flanc.

Ces défauts de gravure ont été jugés comme très limitants pour avoir une DEL à effet de champ fonctionnelle.

Différentes gravures IBE et RIE ont alors été testées afin de définir le procédé de gravure qui sera le moins endommageant et qui sera utilisé lors de la réalisation des DELs à effet de champ. Le procédé de gravure RIE-ICP "plasma soft" nous semble être le plus prometteur : les épaisseurs de couches non radiatives, et de contamination en carbone et oxygène générées par ce procédé

étaient les plus faibles. Toutefois pour s'affranchir complètement de cette contamination il a fallu étudier l'utilisation des traitements de surface chimiques pour nettoyer les flancs de gravure, la littérature nous a en particulier dirigés vers l'utilisation du TMAH qui permet d'avoir des surfaces très lisses.

Un traitement chimique TMAH a été réalisé suite à une gravure RIE, et les flancs de gravure ont été analysés : l'épaisseur des défauts de gravure a été fortement réduite, la conduction sur les flancs améliorée. L'utilisation du TMAH s'est révélée très prometteuse, cette solution de gravure a donc été utilisée pour réaliser des DELs à effet de champ.

Toutefois, comme l'anode avait été choisie d'être déposée pleine plaque en début de processus pour bénéficier de l'énorme avantage de l'auto alignement de la méso et de l'anode, celle-ci est présente lors du traitement TMAH des flancs de gravure. Il a fallu donc trouver un métal d'anode inerte à cette chimie, le platine a été un très bon candidat : il est inerte au TMAH et a un travail de sortie important. Toutefois, malgré ces bonnes caractéristiques, la structure s'est révélée chauffante lors de la traversée d'un courant, phénomène révélateur d'un contact p ou d'un semiconducteur p résistif.

Une fois ces prérequis déterminés, 3 plaques de DEL à effet de champ ont pu être créées : P1, P2 et P3.

- P1 a des brins parallèles au plan cristallin m, et un oxyde de grille en SiO_2 .
- P2 a des brins parallèles au plan cristallin m, et un oxyde de grille en Al_2O_3 .
- P3 a des brins parallèles au plan cristallin a (perpendiculaire au plan m), et un oxyde de grille en Al_2O_3 .

Malheureusement, l'oxyde de grille de P1 s'est révélé fuyant, et celui de P3 fragile. La seule plaque qui put donc être caractérisée est P2.

Le banc de mesure à notre disposition ne pouvant mesurer quantitativement un flux lumineux, il n'a servi qu'à effectuer des mesures comparatives suivant les états de la grille. Les mesures réalisées ont alors montré que la DEL à effet de champ émet un flux lumineux plus important quand la grille est polarisée à -10V que quand celle-ci n'est pas polarisée, ou qu'elle est polarisée à +10V.

À ces mesures ont été ajoutées de nouvelles simulations pour correspondre à notre dispositif, tous les phénomènes observés ont été expliqués. Et malgré une amélioration de la luminescence faible, nous pouvons conclure que :

L'effet de champ améliore le rendement WPE de la DEL.

De plus, l'effet de champ devrait apporter une amélioration encore plus significative pour des DEL avec une concentration en aluminium x dans l' $Al_xGa_{1-x}N$ plus importante que celle des jonctions achetées.

Ainsi cette thèse a permis, en alliant simulation, caractérisation, et réalisation technologique de réaliser une DEL à effet de champ fonctionnelle.

Perspectives

Ce travail a permis d'approfondir et d'acquérir un certain nombre de connaissances, toutefois il est possible d'aller plus loin, en particulier dans le domaine de l'étude de la gravure, ou dans la caractérisation de la DEL à effet de champ.

Les perspectives possibles à ce travail sont donc les suivantes :

Étude des flancs de gravure

L'étude des flancs de gravure, bien que recoupant de nombreux outils, a laissé quelques interrogations qu'il serait intéressant de lever.

En premier, une étude XPS a été réalisée sur un échantillon de DEL gravé de façon planaire. Cette étude a donc permis de déterminer les liaisons chimiques réalisées après gravure sur un plan c, cependant la face qui nous intéressait était plan a ou m. Il serait donc intéressant de faire l'étude sur une plaque orientée plan a ou m, et de la graver avec un angle proche de zéro de degré pour étudier les liaisons faites sur ces plans. La nature de ces liaisons pourrait permettre de lever le doute qui subsiste sur l'origine de la meilleure conduction électrique observée sur les flancs de gravure.

L'étude en sonde atomique tomographique qui a été réalisée au cours de cette thèse a été très intéressante en montrant la présence d'agglomérats de magnésium, elle n'a pas permis de mettre en évidence l'impact de la gravure sur les flancs. Pour cela il aurait fallu réaliser des pointes transverses au flanc de gravure : des essais de réalisation de telles pointes ont été faits, cependant celles-ci ont cassé lors de leur caractérisation.

Il aurait donc été intéressant pour parfaire les résultats de caractérisation des flancs de réussir à réaliser et caractériser des pointes transverses aux flancs de gravure, et de le faire idéalement pour les différentes gravures étudiées. Cependant, il est à noter que ceci reste un défi technologique, mais serait une étude d'intérêt pour la caractérisation de nombreux composants.

En plus d'un approfondissement de certains outils de caractérisation, nous aurions aimé tester de nouvelles gravures.

En gravure RIE ou IBE nous avons observé, sur les flancs, une couche de contamination de carbone et d'oxygène avec une épaisseur variable suivant les gravures. La contamination carbonée pourrait avoir pour origine certains éléments, en graphite, des appareils de gravure. Ces éléments pourraient être fabriqués avec d'autres matériaux, si un tel remplacement pouvait être réalisé il serait intéressant de voir son impact sur la contamination carbonée et en cas de diminution, l'effet sur la qualité de la LED.

DEL à effet de champ

La réalisation de la DEL à effet de champ n'est pas encore optimale, certains points méritent d'être améliorés.

Tout d'abord, nous avons utilisé du platine comme métal pour l'anode, celui-ci présentait une faible résistance de contact et était inerte au TMAH : 2 caractéristiques importantes pour la réalisation de SFELED. Toutefois les caractérisations nous ont montré que ce contact s'échauffait probablement au cours du temps, ce qui est gênant pour la caractérisation de la DEL à effet de champ. C'est pourquoi il aurait été intéressant d'étudier les contacts électriques pour optimiser l'anode, cette étude approfondie représente un travail important et la réalisation d'un bon contact sur $Al_xGa_{1-x}N$ p un vrai défi.

Également, la caractérisation de la DEL à effet de champ a été réalisée à l'aide d'une fibre optique clivée et d'un spectromètre. Ainsi une partie du signal n'est pas capté et celui-ci n'est pas quantifiable.

Un signal quantifiable aurait pu être mesuré sur des bancs de caractérisation plus performants à

l'aide d'une diode UV, et en approchant au plus près la plaque de cette dernière, il aurait été possible de mesurer la totalité du signal sortant par la face avant. Pour ce faire, une carte à pointe a été conçue, cependant aucune caractérisation n'a pu finalement être réalisée à cause du confinement dû au coronavirus, il sera donc important de mener cette étude à son terme.

D'autre part, la caractérisation comparative entre une DEL à effet de champ et une DEL classique a été réalisée en simplifiant la DEL classique à une DEL à effet de champ dont la grille est flottante. Mais, il subsiste une différence entre une DEL sans métal et oxyde de grille et une DEL classique. En effet des charges dans l'oxyde de grille et la valeur du travail de sortie du métal peuvent courber les bandes sur les flancs induisant un effet de champ léger. Pour parfaire cette étude comparative entre une DEL à effet de champ et une DEL classique, il faudrait réaliser une DEL classique sans métal et oxyde de grille. Cependant compte tenu de l'hétérogénéité mesurée entre les différentes plaques que nous avons à notre disposition, une étude comparative n'aurait pas été possible et aucune conclusion n'aurait pu être tirée de ces mesures.

Il faut également garder en mémoire que les DELs à effet de champ réalisées ont été faites sur des jonctions émettant à 365 nm alors qu'à l'origine nous visions une émission à 265 nm qui correspond à la longueur d'onde optimale pour purifier l'eau. Comme l'effet de champ permet de contourner les problèmes dus à un mauvais dopage p, son intérêt est plus grand à faible longueur d'onde : en effet pour atteindre une longueur d'onde plus faible il faut augmenter la concentration x d'aluminium dans l' $Al_xGa_{1-x}N$, et plus cette concentration x est importante, plus la proportion de dopants ionisée est faible.

Ainsi il serait intéressant de travailler sur des jonctions avec une plus forte concentration x d'aluminium dans l' $Al_xGa_{1-x}N$, cependant de telles jonctions sont encore aujourd'hui peu disponibles dans le commerce. Toutefois, d'autres thèses dans le laboratoire étudient la réalisation de telles jonctions. Il pourrait ainsi être envisageable de réaliser des DELs à effet de champ pour des jonctions avec une plus forte concentration d'aluminium dans l' $Al_xGa_{1-x}N$.

L'un des intérêts majeurs des DELs-UV est de purifier l'eau, en détruisant bactéries et virus. Même si cette thèse ne consistait pas dans l'étude de ce phénomène, il serait intéressant de réaliser des tests de propriétés germicides des DELs à effet de champ selon la polarité de la grille. Ainsi réaliser des DELs sur un empilement adéquat et effectuer des tests de purification d'eaux contaminées seraient la continuation logique de cette étude.

Bibliographie

- [1] C.Gaubert. Dans le monde, une personne sur trois n'a pas accès à de l'eau salubre. *Sciences et avenir*, June 2019.
- [2] J-P. Augereau. Safe Water Cube : Working together to supply drinking water everywhere. *Le journal de l'école de Paris du management*, No 140(6) :8–14, December 2019.
- [3] wikiwater. E18 - Le traitement de l'eau par chloration - Wikiwater, 2017. <http://www.wikiwater.fr/e18-le-traitement-de-l-eau-par.html>.
- [4] J.R. Bolton and C.A. Cotton. *The ultraviolet disinfection handbook*. American Water Works Association, Denver, CO, 2008.
- [5] E. Vazquez. Water, water everywhere...but how can you make sure it's safe to drink? *Positively aware : the monthly journal of the Test Positive Aware Network*, 7(2) :13, 1996.
- [6] trojanuv. UV Disinfection & Water Treatment Solutions - TrojanUV, 2017. <http://www.trojanuv.com/>.
- [7] B. Hakgüder. *UV disinfection of some of the fruit juices*. PhD thesis, Graduate school of engineering and science of Izmir Institute of Technology, July 2009.
- [8] M Angehrn. Ultraviolet Disinfection of Water. *Katadyn Products*, pages 109–115, 1984.
- [9] T. Douki. Action biologique du rayonnement UV et propriétés germicides, 2012.
- [10] L. Caramel. Le mercure mis au ban par plus de 140 pays. *Le Monde.fr*, February 2009.
- [11] R. Boughriet. Lutte contre le mercure : la convention internationale de Minamata entrera en vigueur le 16 août, May 2017. <https://www.actu-environnement.com/ae/news/entree-vigueur-convention-minamata-aout-lutte-mercure-union-europeenne-29052.php4>.
- [12] I. Vurgaftman and J. R. Meyer. Band parameters for nitrogen-containing semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 94(6) :3675–3696, September 2003.
- [13] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, Hai Lu, and William J. Schaff. Small band gap bowing in In_{1-x}Ga_xN alloys. *Applied Physics Letters*, 80(25) :4741–4743, June 2002.
- [14] J. Selles. *Spectroscopie optique de nanostructures GaN/AlN insérées dans des microcavités planaires et des microdisques*. thesis, Montpellier, December 2015.
- [15] D. Fritsch, H. Schmidt, and M. Grundmann. Band-structure pseudopotential calculation of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN. *Physical Review B*, 67(23) :235205, June 2003.
- [16] E. F. Schubert. Index of Schubert/Educational resources, 2017. <https://www.ecse.rpi.edu/~schubert/Educational-resources/>.
- [17] R. R. Pelá, C. Caetano, M. Marques, L. G. Ferreira, J. Furthmüller, and L. K. Teles. Accurate band gaps of AlGa_N, InGa_N, and AlIn_N alloys calculations based on LDA-1/2 approach. *Applied Physics Letters*, 98(15) :151907, April 2011.
- [18] D. Bertrand. *Etude des mécanismes de formation des contacts ohmiques pour des transistors de puissance sur Nitrure de Gallium*. phdthesis, Université Grenoble Alpes, December 2016.
- [19] C-Z. Zhao, T. Wei, L-Y. Chen, S-S. Wang, and J. Wang. The activation energy for Mg acceptor in Al_xGa_{1-x}N alloys in the whole composition range. *Superlattices and Microstructures*, 2017.
- [20] T. Yamanaka, M. Dutta, and M.A. Stroscio. Spontaneous polarization effects in nanoscale wurtzite structures. *Journal of Computational Electronics*, 6(1) :313–316, September 2007.

- [21] J. Ghosh, A. Laha, D. Saha, and S. Ganguly. Modeling the effect of the two-dimensional hole gas in a GaN/AlGa_N/GaN heterostructure. pages 156–159, 2017.
- [22] A.L. Gurskii, E.V. Lutsenko, N.V. Rzhetski, V.N. Pavlovskii, T.S. Shulga, G.P. Yablonskii, A.S. Shulenkov, V.A. Hryshanau, A.I. Stognij, H. Kalisch, Jansen H., B. Schineller, Y. Dikme, and M. Heuken. Electrical and optical properties of AlGa_N/GaN heterostructures with 2D electron gas grown by mcvd on Si (111) substrates. pages 192–195, 2007.
- [23] P. Tiwat, P. Lei, W. Xinhua, H. Sen, L. Guoguo, Y. Tingting, and L. Xinyu. Optimized power simulation of AlGa_N/GaN HEMT for continuous wave and pulse applications. *Journal of Semiconductors*, 36(7) :074006, 2015.
- [24] X-H. Jiang, J-J. Shi, M. Zhang, H-X. Zhong, P. Huang, Y-M. Ding, T-J. Yu, B. Shen, J. Lu, and X. Wang. Enhancement of TE polarized light extraction efficiency in nanoscale (AlN)_m/(Ga_N)_n ($m \geq n$) superlattice substitution for Al-rich AlGa_N disorder alloy : ultra-thin GaN layer modulation. *New Journal of Physics*, 16(11) :113065, November 2014.
- [25] H-Y. Ryu. Numerical study on the wavelength-dependence of light extraction efficiency in AlGa_N-based ultraviolet light-emitting diodes. *Optical and Quantum Electronics*, 46(10) :1329–1335, October 2014.
- [26] J. E. Northrup, C. L. Chua, Z. Yang, T. Wunderer, M. Kneissl, N. M. Johnson, and T. Kolbe. Effect of strain and barrier composition on the polarization of light emission from AlGa_N/AlN quantum wells. *Applied Physics Letters*, 100(2) :021101, January 2012.
- [27] T. Kolbe, A. Knauer, C. Chua, Z. Yang, S. Einfeldt, P. Vogt, N.M. Johnson, M. Weyers, and M. Kneissl. Optical polarization characteristics of ultraviolet (In)(Al)Ga_N multiple quantum well light emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 97(17) :171105, October 2010.
- [28] K. B. Nam, J. Li, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, and H. X. Jiang. Unique optical properties of AlGa_N alloys and related ultraviolet emitters. *Applied Physics Letters*, 84(25) :5264–5266, June 2004.
- [29] J.E. Northrup, C.L. Chua, Z. Yang, T. Wunderer, M. Kneissl, N.M. Johnson, and T. Kolbe. Effect of strain and barrier composition on the polarization of light emission from AlGa_N/AlN quantum wells. *Applied Physics Letters*, 100(2), 2012.
- [30] G. Greco, F. Iucolano, F. Giannazzo, Franco Di, D. Corso, E. Smecca, A. Alberti, A. Patti, and F. Roccaforte. Metal/p-gan contacts on AlGa_N/GaN heterostructures for normally-off HEMTs. *Materials Science Forum*, 858 :1170–1173, 2016.
- [31] G. Greco, F. Iucolano, and F. Roccaforte. Ohmic contacts to Gallium Nitride materials. *Applied Surface Science*, 383(Supplement C) :324–345, October 2016.
- [32] J-K. Ho, C-S. Jong, C.C. Chiu, C-N. Huang, K-K. Shih, L-C. Chen, F-R. Chen, and J-J. Kai. Low-resistance ohmic contacts to p-type GaN achieved by the oxidation of Ni/Au films. *Journal of Applied Physics*, 86(8) :4491–4497, September 1999.
- [33] T. Inazu, S. Fukahori, C.l Pernot, M.H. Kim, T. Fujita, Y. Nagasawa, A. Hirano, M. Ippomatsu, M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Kamiyama, M. Yamaguchi, Y. Honda, H. Amano, and I. Akasaki. Improvement of Light Extraction Efficiency for AlGa_N-Based Deep Ultraviolet Light-Emitting Diodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 50(12R) :122101, November 2011.
- [34] C. A. Hernández-Gutierrez, Yu. Kudriavtsev, Esteban Mota, A. G. Hernández, A. Escobosa-Echavarría, V. Sánchez-Resendiz, Y. L. Casallas-Moreno, and M. López-López. A new method of making ohmic contacts to p-GaN. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 388 :35–40, December 2016.
- [35] H. Okumura, D. Martin, and N. Grandjean. Low p -type contact resistance by field-emission tunneling in highly Mg-doped GaN. *Applied Physics Letters*, 109(25), 2016.
- [36] S. M. Sadaf, Y. H. Ra, T. Szkopek, and Z. Mi. Monolithically Integrated Metal/Semiconductor Tunnel Junction Nanowire Light-Emitting Diodes. *Nano Letters*, 16(2) :1076–1080, February 2016.

- [37] Y. Zhang, S. Krishnamoorthy, J.M. Johnson, F. Akyol, A. Allerman, M.W. Moseley, A. Armstrong, J. Hwang, and S. Rajan. Interband tunneling for hole injection in III-nitride ultraviolet emitters. *Applied Physics Letters*, 106(14), 2015.
- [38] S. Zhao, S. M. Sadaf, S. Vanka, Y. Wang, R. Rashid, and Z. Mi. Sub-milliwatt AlGaIn nanowire tunnel junction deep ultraviolet light emitting diodes on silicon operating at 242 nm. *Applied Physics Letters*, 109(20) :201106, November 2016.
- [39] X. A. Cao, H. Cho, S. J. Pearton, G. T. Dang, A. P. Zhang, F. Ren, R. J. Shul, L. Zhang, R. Hickman, and J. M. Van Hove. Depth and thermal stability of dry etch damage in GaN Schottky diodes. *Applied Physics Letters*, 75(2) :232–234, July 1999.
- [40] X. A. Cao, S. J. Pearton, A. P. Zhang, G. T. Dang, F. Ren, R. J. Shul, L. Zhang, R. Hickman, and J. M. Van Hove. Electrical effects of plasma damage in p-GaN. *Applied Physics Letters*, 75(17) :2569–2571, October 1999.
- [41] X. A. Cao, S. J. Pearton, G. T. Dang, A. P. Zhang, F. Ren, and J. M. Van Hove. GaN n- and p-type Schottky diodes : Effect of dry etch damage. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 47(7) :1320–1324, July 2000.
- [42] D. S. Meyaard, G. B. Lin, J. Cho, and E. F. Schubert. 9 - Efficiency droop in gallium indium nitride (GaInN)/gallium nitride (GaN) LEDs. In JianJang Huang, Hao-Chung Kuo, and Shyh-Chiang Shen, editors, *Nitride Semiconductor Light-Emitting Diodes (LEDs)*, pages 279–300. Woodhead Publishing, January 2014.
- [43] E. Blandre. Thermal radiation at the nanoscale : near-field and interference effects in few-layer structures and on the electrical performances of thermophotovoltaic devices, October 2016. <https://www.researchgate.net>.
- [44] J. Piprek, F. Römer, and B. Witzigmann. On the uncertainty of the Auger recombination coefficient extracted from InGaIn/GaN light-emitting diode efficiency droop measurements. *Applied Physics Letters*, 106(10), 2015.
- [45] J. Peretti, C. Weisbuch, J. Iveland, M. Piccardo, L. Martinelli, and J.S. Speck. Identification of Auger effect as the dominant mechanism for efficiency droop of LEDs. volume 9003, 2014.
- [46] M. Binder, A. Nirschl, R. Zeisel, T. Hager, H.-J. Lugauer, M. Sabathil, D. Bougeard, J. Wagner, and B. Galler. Identification of nnp and npp Auger recombination as significant contributor to the efficiency droop in (GaIn)N quantum wells by visualization of hot carriers in photoluminescence. *Applied Physics Letters*, 103(7), 2013.
- [47] A. Nirschl, M. Binder, M. Schmid, I. Pietzonka, H.-J. Lugauer, R. Zeisel, M. Sabathil, D. Bougeard, and B. Galler. Towards quantification of the crucial impact of Auger recombination for the efficiency droop in (AlInGa)N quantum well structures. *Optics Express*, 24(3) :2971–2980, 2016.
- [48] H. Fu and Y. Zhao. 9 - Efficiency droop in GaInN/GaN LEDs. In JianJang Huang, Hao-Chung Kuo, and Shyh-Chiang Shen, editors, *Nitride Semiconductor Light-Emitting Diodes (LEDs) (Second Edition)*, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, pages 299–325. Woodhead Publishing, January 2018.
- [49] C. Sheng Xia, Z. M. Simon Li, and Y. Sheng. On the importance of AlGaIn electron blocking layer design for GaN-based light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 103(23) :233505, December 2013.
- [50] T. M. Al tahtamouni, J. Y. Lin, and H. X. Jiang. Effects of Mg-doped AlN/AlGaIn superlattices on properties of p-GaN contact layer and performance of deep ultraviolet light emitting diodes. *AIP Advances*, 4(4) :047122, April 2014.
- [51] J.H. Park, K. Yeong, S. Hwang, D. Meyaard, S. Fred, H. Dae, C. Won, J. Cho, and K. Kyu. Enhanced overall efficiency of GaInN-based light-emitting diodes with reduced efficiency droop by Al-composition-graded AlGaIn/GaN superlattice electron blocking layer. *Applied Physics Letters*, 103(6), 2013.

- [52] E. F. Schubert, W. Grieshaber, and I. D. Goepfert. Enhancement of deep acceptor activation in semiconductors by superlattice doping. *Applied Physics Letters*, 69(24) :3737–3739, December 1996.
- [53] K. X. Dong, D. J. Chen, J. P. Shi, B. Liu, H. Lu, R. Zhang, and Y. D. Zheng. Characteristics of deep ultraviolet AlGaIn-based light emitting diodes with p-hBN layer. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 75 :52–55, January 2016.
- [54] Y. H. Shih, J. Y. Chang, J. K. Sheu, Y. K. Kuo, F. M. Chen, M. L. Lee, and W. C. Lai. Design of Hole-Blocking and Electron-Blocking Layers in Al_xGa_{1-x}N-Based UV Light-Emitting Diodes. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 63(3) :1141–1147, March 2016.
- [55] T. Kolbe, A. Knauer, J. Rass, H.K. Cho, S. Hagedorn, S. Einfeldt, M. Kneissl, and M. Weyers. Effect of electron blocking layer doping and composition on the performance of 310 nm light emitting diodes. *Materials*, 10(12), 2017.
- [56] C-H. Ku, W-. Wang, and R-H. Horng. Improvement of light extraction for AlGaIn-based near UV LEDs with flip-chip bonding fabricated on grooved sapphire substrate using laser ablation. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 95 :48–53, June 2019.
- [57] Y-H. You, V-C. Su, T-E. Ho, B-W. Lin, M-L. Lee, A. Das, W-C. Hsu, C-H. Kuan, and R-M. Lin. Influence of patterned sapphire substrates with different symmetry on the light output power of InGaIn-based LEDs. *Nanoscale Research Letters*, 9(1) :596, November 2014.
- [58] C-T. Kuo, L-H. Hsu, B-H. Huang, H-C. Kuo, C-C. Lin, and Y-J. Cheng. Influence of the microstructure geometry of patterned sapphire substrates on the light extraction efficiency of GaN LEDs. *Applied Optics*, 55(26) :7387–7391, September 2016.
- [59] Y.K. Ooi and J. Zhang. Light Extraction Efficiency Analysis of Flip-Chip Ultraviolet Light-Emitting Diodes With Patterned Sapphire Substrate. *IEEE Photonics Journal*, 10(4) :1–13, August 2018.
- [60] H. Cui and S-H. Park. Numerical Simulations of the Light-Extraction Efficiency of LEDs on Sapphire Substrates Patterned with Various Polygonal Pyramids. *Journal of the Optical Society of Korea*, 18(6) :772–776, 2014.
- [61] D. Ko, J. Yoon, and J. Seo. Patterned substrates enhance LED light extraction (MAGAZINE), July 2014. <https://www.ledsmagazine.com/manufacturing-services-testing/research-development/article/16695192/patterned-substrates-enhance-led-light-extraction-magazine>.
- [62] H. Hirayama, N. Maeda, S. Fujikawa, S. Toyoda, and N. Kamata. Recent progress and future prospects of AlGaIn-based high-efficiency deep-ultraviolet light-emitting diodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 53(10) :100209, September 2014.
- [63] H. Hirayama, S. Fujikawa, and N. Kamata. Recent Progress in AlGaIn-Based Deep-UV LEDs. *Electronics and Communications in Japan*, 98(5) :1–8, May 2015.
- [64] T. Mino, H. Hirayama, T. Takano, K. Tsubaki, and M. Sugiyama. Realization of 256–278 nm AlGaIn-Based Deep-Ultraviolet Light-Emitting Diodes on Si Substrates Using Epitaxial Lateral Overgrowth AlN Templates. *Applied Physics Express*, 4(9) :092104, September 2011.
- [65] H. Hirayama, T. Yatabe, N. Noguchi, T. Ohashi, and N. Kamata. 231–261nm AlGaIn deep-ultraviolet light-emitting diodes fabricated on AlN multilayer buffers grown by ammonia pulse-flow method on sapphire. *Applied Physics Letters*, 91(7) :071901, August 2007.
- [66] S.M. George. Atomic Layer Deposition : An Overview. *Chemical Reviews*, 110(1) :111–131, January 2010.
- [67] J-J. BESSOT. Dépôts par pulvérisation cathodique, January 1985. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/tiamd-archives-traitement-des-metallux/download/m1657/1/depots-par-pulverisation-cathodique.html>.
- [68] Alliance concept. Dépôt de couches minces - Alliance Concept | Bâtis spéciaux sous vide haut de gamme, 2018. <http://www.alliance-concept.com/-Depot-de-couches-minces->.
- [69] EEA. La gravure. In *Cours département d’enseignement EEA*. 2018.

- [70] M. Shikida, K. Sato, K. Tokoro, and D. Uchikawa. Differences in anisotropic etching properties of KOH and TMAH solutions. *Sensors and Actuators A : Physical*, 80(2) :179–188, March 2000.
- [71] PoliFAB. Ion Beam Etching and SiN Sputtering System | PoliFAB, 2019. <http://www.polifab.polimi.it/equipments/ion-beam-etching/>.
- [72] Plasma-process. Plasma Etching techniques including RIE, PE, ICP, and DRIE, 2019. <https://www.plasma-process.com/plasma-etching/>.
- [73] H. Hirayama. Advances of AlGaIn-based high-efficiency deep-UV LEDs. In *Asia Communications and Photonics Conference and Exhibition*, pages 641–642, December 2010.
- [74] Hi. Hirayama, S. Fujikawa, N. Noguchi, J. Norimatsu, T. Takano, K. Tsubaki, and N. Kamata. 222–282 nm AlGaIn and InAlGaIn-based deep-UV LEDs fabricated on high-quality AlN on sapphire. *physica status solidi (a)*, 206(6) :1176–1182, June 2009.
- [75] M. Akiba, H. Hirayama, Y. Tomita, Y. Tsukada, N. Maeda, and N. Kamata. Growth of flat p-GaN contact layer by pulse flow method for high light-extraction AlGaIn deep-UV LEDs with Al-based electrode. *physica status solidi (c)*, 9(3-4) :806–809, March 2012.
- [76] D.Y. Kim, J.H. Park, J.W. Lee, S. Hwang, S.J. Oh, J. Kim, C. Sone, E.F. Schubert, and J.K. Kim. Overcoming the fundamental light-extraction efficiency limitations of deep ultraviolet light-emitting diodes by utilizing transverse-magnetic-dominant emission. *Light : Science & Applications*, 4(4) :e263, April 2015.
- [77] J.W. Lee, D.Y. Kim, J.H. Park, E.F. Schubert, J. Kim, J. Lee, Y.-I. Kim, Y. Park, and J.K. Kim. An elegant route to overcome fundamentally-limited light extraction in AlGaIn deep-ultraviolet light-emitting diodes : Preferential outcoupling of strong in-plane emission. *Scientific Reports*, 6 :22537, March 2016.
- [78] T. Takano, T. Mino, J. Sakai, N. Noguchi, K. Tsubaki, and H. Hirayama. Deep-ultraviolet light-emitting diodes with external quantum efficiency higher than 20% at 275 nm achieved by improving light-extraction efficiency. *Applied Physics Express*, 10(3) :031002, February 2017.
- [79] M. Shatalov, W. Sun, A. Lunev, X. Hu, A. Dobrinsky, Y. Bilenko, J. Yang, M. Shur, R. Gaska, C. Moe, G. Garrett, and M. Wraback. AlGaIn Deep-Ultraviolet Light-Emitting Diodes with External Quantum Efficiency above 10%. *Applied Physics Express*, 5(8) :082101, July 2012.
- [80] H. Hirayama, T. Shibata, Y. Kashima, E. Matsuura, H. Takagi, N. Maeda, M. Jo, T. Iwai, T. Morita, M. Kokubo, T. Tashiro, R. Kamimura, and Y. Osada. Achievement of extremely high WPE (9.6%) of AlGaIn deep-UV LED by using transparent contact layer, reflective electrode and lens, July 2017.
- [81] S. Selberherr. *Analysis and Simulation of Semiconductor Devices*. Springer-Verlag, Wien, 1984.
- [82] H.P.T. Nguyen, M. Djavid, K. Cui, and Z. Mi. Temperature-dependent nonradiative recombination processes in GaN-based nanowire white-light-emitting diodes on silicon. *Nanotechnology*, 23(19) :194012, 2012.
- [83] Y. R. Wu, S. t Yeh, D. W. Lin, C. k Li, H. C. Kuo, and J. S. Speck. Influences of indium fluctuation to the carrier transport, auger recombination, and efficiency droop. In *2013 13th International Conference on Numerical Simulation of Optoelectronic Devices (NUSOD)*, pages 111–112, August 2013.
- [84] A. Dmitriev and A. Oruzhenikov. The rate of radiative recombination in the nitride semiconductors and alloys. *Journal of Applied Physics*, 86(6) :3241–3246, August 1999.
- [85] V. W. L. Chin, T. L. Tansley, and T. Osotchan. Electron mobilities in gallium, indium, and aluminum nitrides. *Journal of Applied Physics*, 75(11) :7365–7372, June 1994.
- [86] W. Götz, N. M. Johnson, C. Chen, H. Liu, C. Kuo, and W. Imler. Activation energies of Si donors in GaN. *Applied Physics Letters*, 68(22) :3144–3146, May 1996.
- [87] M. Rubin, N. Newman, J. S. Chan, T. C. Fu, and J. T. Ross. p-type gallium nitride by reactive ion-beam molecular beam epitaxy with ion implantation, diffusion, or coevaporation of Mg. *Applied Physics Letters*, 64(1) :64–66, January 1994.

- [88] J. Edwards, K. Kawabe, G. Stevens, and R. H. Tredgold. Space charge conduction and electrical behaviour of aluminium nitride single crystals. *Solid State Communications*, 3(5) :99–100, May 1965.
- [89] A. Krishna, A. Raj, N. Hatui, S. Keller, and U.K. Mishra. Investigation of nitrogen polar p-type doped GaN/Al_xGa(1-x)N superlattices for applications in wide-bandgap p-type field effect transistors. *Applied Physics Letters*, 115(17), 2019.
- [90] J. Robertson. High dielectric constant oxides. *The European Physical Journal Applied Physics*, 28(3) :265–291, December 2004. Number : 3 Publisher : EDP Sciences.
- [91] A.V. Walker. Secondary Ion Mass Spectrometry. In John C. Lindon, George E. Tranter, and David W. Koppenaal, editors, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)*, pages 44–49. Academic Press, Oxford, January 2017.
- [92] Philipp, P. *Analyses quantitatives par SIMS dans le mode secondaire négatif / Patrick Philipp ; sous la direction de Hubert Scherrer*. sn, S.1, 2005.
- [93] J.F. Ziegler. SRIM & TRIM, 2013. <http://www.srim.org/>.
- [94] M.E. Levinshstein, S.L. Rumyantsev, and M.S. Shur. Properties of advanced semiconductor materials : GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe. 2001.
- [95] G. A. Slack. Nonmetallic crystals with high thermal conductivity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 34(2) :321–335, January 1973.
- [96] Expeterra. Plasma Technology for Advanced Devices : MERIE and high density plasmas, February 2007.
- [97] S.V. Nguyen, D. Dobuzinsky, S.R. Stiffler, and G. Chrisman. Substrate Trenching Mechanism during Plasma and Magnetically Enhanced Polysilicon Etching. *Journal of The Electrochemical Society*, 138(4) :1112–1117, January 1991.
- [98] T. J. Dalton, J. C. Arnold, H. H. Sawin, S. Swan, and D. Corliss. Microtrench Formation in Polysilicon Plasma Etching over Thin Gate Oxide. *Journal of The Electrochemical Society*, 140(8) :2395–2401, January 1993.
- [99] J. C. Arnold and H. H. Sawin. Charging of pattern features during plasma etching. *Journal of Applied Physics*, 70(10) :5314–5317, November 1991.
- [100] G.S. Hwang and K.P. Giapis. Aspect ratio independent etching of dielectrics. *Applied Physics Letters*, 71(4) :458–460, July 1997.
- [101] M. Schaepkens and G.S. Oehrlein. Asymmetric microtrenching during inductively coupled plasma oxide etching in the presence of a weak magnetic field. *Applied Physics Letters*, 72(11) :1293–1295, March 1998.
- [102] F. Yu, K. Stempel, M. Fahlesa Fatahilah, K. Frank, F. Römer, A. Bakin, B. Witzigmann, H.S. Wasisto, and A. Waag. Vertical GaN nanowire field-effect transistors, April 2018.
- [103] K. Stempel, F. Yu, J. Hartmann, H. Spende, K. Frank, F. Römer, B. Witzigmann, S. Fündling, H-H. Wehmann, H.S. Wasisto, and A. Waag. 3D GaN fin array for vertical field-effect transistors, April 2018.
- [104] Y. Zhang, M. Sun, D. Piedra, J. Hu, Z. Liu, Y. Lin, X. Gao, K. Shepard, and T. Palacios. 1200 V GaN vertical fin power field-effect transistors. In *2017 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, pages 9.2.1–9.2.4, December 2017.
- [105] F. Yu, S. Yao, F. Römer, B. Witzigmann, T. Schimpke, M. Strassburg, A. Bakin, H.W. Schumacher, E. Peiner, H.S. Wasisto, and A. Waag. GaN nanowire arrays with nonpolar sidewalls for vertically integrated field-effect transistors. *Nanotechnology*, 28(9) :095206, 2017.
- [106] F. Yu, D. Rümmler, J. Hartmann, L. Caccamo, T. Schimpke, M. Strassburg, A. E. Gad, A. Bakin, H.-H. Wehmann, B. Witzigmann, H. S. Wasisto, and A. Waag. Vertical architecture for enhancement mode power transistors based on GaN nanowires. *Applied Physics Letters*, 108(21) :213503, May 2016.

- [107] Y. Zhang, M. Sun, H. Wong, Y. Lin, P. Srivastava, C. Hatem, M. Azize, D. Piedra, L. Yu, T. Sumitomo, N. A. de Braga, R. V. Mickevicius, and T. Palacios. Origin and Control of OFF-State Leakage Current in GaN-on-Si Vertical Diodes. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 62(7) :2155–2161, July 2015.
- [108] Y-Y. Lai, S-C. Hsu, H-S. Chang, Y.S. Wu, C-H. Chen, L-Y Chen, and Y-J. Cheng. The study of wet etching on GaN surface by potassium hydroxide solution. *Research on Chemical Intermediates*, 43(6) :3563–3572, June 2017.
- [109] J. He, M. Feng, Y. Zhong, J. Wang, R. Zhou, H. Gao, Y. Zhou, Q. Sun, J. Liu, Y. Huang, S. Zhang, H. Wang, M. Ikeda, and H. Yang. On-wafer fabrication of cavity mirrors for InGaN-based laser diode grown on Si. *Scientific Reports*, 8(1) :7922, December 2018.
- [110] J. D. Albrecht, R. Wang, P. P. Ruden, M. Farahmand, E. Bellotti, and K. F. Brennan. Monte Carlo Calculation Of High And Low Field Al_xGa_{1-x}N Electron Transport Characteristics. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 482, 1997.
- [111] S.K. O’Leary, B.E. Foutz, M.S. Shur, U.V. Bhapkar, and L.F. Eastman. Monte Carlo simulation of electron transport in wurtzite aluminum nitride. *Solid State Communications*, 105(10) :621–626, March 1998.
- [112] D.M. Caughey and R.E. Thomas. Carrier mobilities in silicon empirically related to doping and field. *Proceedings of the IEEE*, 55(12) :2192–2193, December 1967.
- [113] C. Canali, G. Majni, R. Minder, and G. Ottaviani. Electron and hole drift velocity measurements in silicon and their empirical relation to electric field and temperature. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 22(11) :1045–1047, November 1975.
- [114] B.D. Ratner and D.G. Castner. Electron Spectroscopy for Chemical Analysis. In *Surface Analysis – The Principal Techniques*, pages 47–112. John Wiley & Sons, Ltd, 2009.
- [115] W. Wurth. High resolution Auger spectroscopy of adsorbed molecules. *Vacuum*, 40(1) :3–7, January 1990.
- [116] V.L. Klimov, G.A. Bergman, and O.K. Karlina. Thermodynamic properties of aluminum monooxycarbide Al₂OC. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 80(11) :1816–1818, 2006.
- [117] I.G. Assovskij, A.N. Streletskij, and V.I. Kolesnikov-Svinarev. Mechanism of condensed phase formation in aluminum combustion in carbon dioxide. *Doklady Akademii Nauk*, 405(3) :355–359, 2005.
- [118] W.L. Worrell. Carbothermic Reduction of Alumina : A Thermodynamic Analysis. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 4(1) :87–95, January 1965.
- [119] R. Yu, X. F. Zhang, L. C. De Jonghe, and R. O. Ritchie. Elastic constants and tensile properties of Al₂OC by density functional calculations. *Physical Review B*, 75(10) :104114, March 2007.
- [120] H. Darrell. CLTheory, 2019. <https://serc.carleton.edu>.
- [121] H. Darrell. Scanning Electron Microscopy - Cathodoluminescence (SEM-CL), 2019. <https://serc.carleton.edu>.
- [122] T. S. Jeong, C. J. Youn, M. S. Han, J. W. Yang, and K. Y. Lim. Analysis of Mg-related emissions in p-GaN grown by MOCVD. *Journal of Crystal Growth*, 259(3) :267–272, December 2003.
- [123] D. Drouin. Casino, 2019. <https://www.gel.usherbrooke.ca/casino/index.html>.
- [124] R.P. Pettersson and E. Selin-Lindgren. Energy-dispersive X-ray fluorescence analysis. In *Surface Characterization : A User’s Sourcebook*, pages 136–153. 2007.
- [125] U. Kramar. X-Ray Fluorescence Spectrometers. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, pages 695–706. 2017.
- [126] R. Schneider. Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDXS). In *Surface and Thin Film Analysis : A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications, Second Edition*, pages 293–310. 2011.

- [127] H. Hirai. Chapter 15 - Electron Energy-Loss Spectroscopy and its Applications to Characterization of Carbon Materials. In Ei-ichi Yasuda, Michio Inagaki, Katsumi Kaneko, Morinobu Endo, Asao Oya, and Yasuhiro Tanabe, editors, *Carbon Alloys*, pages 239–256. Elsevier Science, Oxford, January 2003.
- [128] K. Kimoto. Electron energy-loss spectroscopy in STEM and its imaging. In *Scanning Transmission Electron Microscopy of Nanomaterials : Basics of Imaging and Analysis*, pages 231–255. 2014.
- [129] M.-G. Barthés-Labrousse. Auger electron spectroscopy(AES) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) : Principle and applications. *Vide : Science, Technique et Applications*, 2(308) :353–363+218, 2003.
- [130] R. De Gryse and L. Fiermans. Scanning Auger Microscopy (SAM) and Imaging X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). In *Handbook of Microscopy Set : Applications in Materials Science, Solid-State Physics and Chemistry*, volume 2, pages 621–640. 2008.
- [131] J.F. Watts. X-ray photoelectron spectroscopy. *Vacuum*, 45(6-7) :653–671, 1994.
- [132] C. H. Seager, A. F. Wright, J. Yu, and W. Götz. Role of carbon in GaN. *Journal of Applied Physics*, 92(11) :6553–6560, November 2002. Publisher : American Institute of Physics.
- [133] H. Tang, J. B. Webb, J. A. Bardwell, S. Raymond, Joseph Salzman, and C. Uzan-Saguy. Properties of carbon-doped GaN. *Applied Physics Letters*, 78(6) :757–759, February 2001. Publisher : American Institute of Physics.
- [134] T. Narita, K. Tomita, Y. Tokuda, T. Kogiso, M. Horita, and T. Kachi. The origin of carbon-related carrier compensation in p-type GaN layers grown by MOVPE. *Journal of Applied Physics*, 124(21) :215701, December 2018. Publisher : American Institute of Physics.
- [135] Cameca. Atom Probe Tomography - Introduction to the technique, 2019. <https://www.cameca.com/products/apt/technique>.
- [136] Oxford University. Home | Oxford Atom Probe, 2019. <https://atomprobe.materials.ox.ac.uk/>.
- [137] B. Deconihout, S. Chambrelaud, and D. Blavette. The tomographic atom probe : New dimensions in materials analysis. *Advanced Materials*, 6(9) :695–698, 1994.
- [138] Y. Irokawa, T. Nabatame, K. Yuge, A. Uedono, A. Ohi, N. Ikeda, and Y. Koide. Investigation of Al₂O₃/GaN interface properties by sub-bandgap photo-assisted capacitance-voltage technique. *AIP Advances*, 9(8) :085319, August 2019. Publisher : American Institute of Physics.
- [139] Y. Hori, Z. Yatabe, and T. Hashizume. Characterization of interface states in Al₂O₃/AlGaN/GaN structures for improved performance of high-electron-mobility transistors. *Journal of Applied Physics*, 114(24) :244503, December 2013. Publisher : American Institute of Physics.
- [140] C. Mizue, Y. Hori, M. Miczek, and T. Hashizume. Capacitance–Voltage Characteristics of Al₂O₃/AlGaN/GaN Structures and State Density Distribution at Al₂O₃/AlGaN Interface. *Japanese Journal of Applied Physics*, 50(2R) :021001, February 2011. Publisher : IOP Publishing.
- [141] Z. Yatabe, J. Asubar, and T. Hashizume. Insulated gate and surface passivation structures for GaN-based power transistors. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 49 :393001, October 2016.
- [142] D. Segev and C. G. Van de Walle. Origins of Fermi-level pinning on GaN and InN polar and nonpolar surfaces. *EPL (Europhysics Letters)*, 76(2) :305, September 2006.
- [143] Association des instituts Carnot. Le réseau des Carnot | La recherche pour l’innovation des entreprises, 2017. <https://www.instituts-carnot.eu/fr>.
- [144] K. Kumakura, Y. Yamauchi, and T. Makimoto. High power operation of Pnp AlGaN/GaN heterojunction bipolar transistors. *physica status solidi (c)*, 2(7) :2589–2592, 2005.
- [145] Y.K. Lin, S. Noda, C.C. Huang, H.C. Lo, C.H. Wu, Q.H. Luc, P.C. Chang, H-T. Hsu, S. Samukawa, and E.Y. Chang. High-performance GaN MOSHEMTs fabricated with ALD Al₂O₃ dielectric and NBE gate recess technology for high frequency power applications. *IEEE Electron Device Letters*, 38(6) :771–774, June 2017. Publisher : Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc.

- [146] P. D. Ye, B. Yang, K. K. Ng, J. Bude, G. D. Wilk, S. Halder, and J. C. M. Hwang. GaN metal-oxide-semiconductor high-electron-mobility-transistor with atomic layer deposited Al₂O₃ as gate dielectric. *Applied Physics Letters*, 86(6) :063501, January 2005. Publisher : American Institute of Physics.
- [147] X. Dang, P. Asbeck, E. Yu, K. Boutros, and J. Redwing. Long Time-Constant Trap Effects in Nitride Heterostructure Field Effect Transistors. *MRS Proceedings*, 622, January 2000.
- [148] H.C. Pao and M. O'Connell. Memory behavior of an mns capacitor. *Applied Physics Letters*, 12(8) :260–263, April 1968. Publisher : American Institute of Physics.
- [149] S. Jeon and C. Kim. The Effect of Fixed Oxide Charge in Al₂O₃ Blocking Dielectric on Memory Properties of Charge Trap Flash Memory Devices. *Electrochemical and Solid State Letters*, 9, August 2006.
- [150] B. Hoex, J. Schmidt, R. Bock, P. P. Altermatt, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels. Excellent passivation of highly doped p-type Si surfaces by the negative-charge-dielectric Al₂O₃. *Applied Physics Letters*, 91(11) :112107, September 2007. Publisher : American Institute of Physics.
- [151] B. Shin, J.R. Weber, R.D. Long, P.K. Hurley, C.G. Van de Walle, and P.C. McIntyre. Origin and passivation of fixed charge in atomic layer deposited aluminum oxide gate insulators on chemically treated InGaAs substrates. *Applied Physics Letters*, 96(15) :152908, April 2010. Publisher : American Institute of Physics.
- [152] K. B. Jinesh, J. L. van Hemmen, M. C. M. van de Sanden, F. Roozeboom, J. H. Klootwijk, W. F. A. Besling, and W. M. M. Kessels. Dielectric Properties of Thermal and Plasma-Assisted Atomic Layer Deposited Al₂O₃ Thin Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(2) :G21, December 2010. Publisher : IOP Publishing.
- [153] P.H. Khoi, P.N. Minh, L.T.T. Binh, H.A. Dung, and L.T.T. Tuyen. Separation and Determination of the Interface and Oxide Trap Densities in MOS Structures by the Transient Current Technique. *physica status solidi (a)*, 135(2) :K91–K95, 1993.

Annexe A

Estimation de la capacité de l'oxyde de grille d'une SFELED

Dans cette annexe nous allons étudier le phénomène observé en partie IV.3.2.2 : un régime transitoire de la luminescence et de la tension "anode-cathode" survient lorsque nous levons la pointe appliquant initialement une tension sur la grille, nous passons alors d'une tension $V_g = -10V$ à une grille flottante.

A.1 Régime transitoire

Commençons par rappeler le régime que nous observions, les figures A.1 et A.2 présentent respectivement la luminescence et la tension anode-cathode au moment où nous levons la pointe alimentant la grille pour un courant d'anode égale à $500 \mu A$.

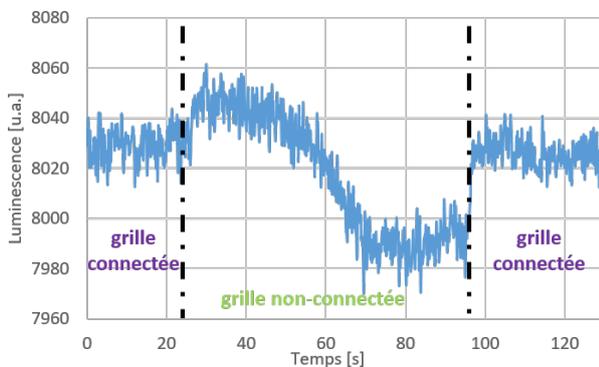


FIGURE A.1 – Luminescence en fonction du temps lorsque nous levons la pointe appliquant la tension sur la grille, avec un courant d'anode de $500 \mu A$.

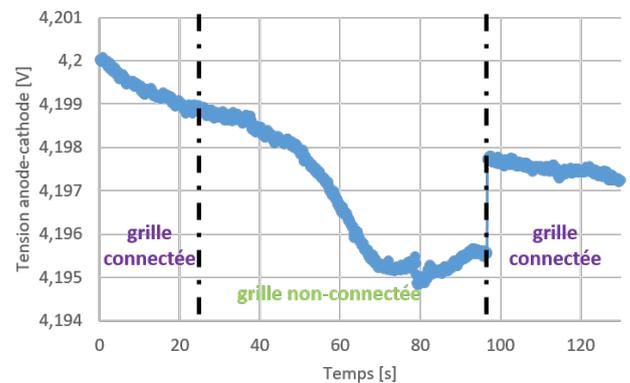


FIGURE A.2 – Tension en fonction du temps lorsque nous levons la pointe appliquant la tension sur la grille, avec un courant d'anode de $500 \mu A$.

Quand nous levons la pointe :

- la luminescence croît puis décroît 20 secondes plus tard pour se stabiliser à un niveau plus bas qu'au moment où la grille était au potentiel $V_g = -10V$, après 20 secondes de décroissance.
- les variations de la tension sont plus dures à quantifier, car, celle-ci décroît globalement avec le temps (vu en partie IV.3.1), mais nous pouvons remarquer que son allure ressemble à celle de la luminescence.

Le choix a donc été fait de se concentrer sur l'évolution de la luminescence en fonction du temps.

Des expériences ont montré que les durées caractéristiques du régime transitoire de la luminescence varient suivant le courant appliqué à l'anode. Nous avons donc fait des expériences pour mesurer

cette durée pour différents courants d'anode.

Le tableau A.1 montre, pour chaque expérience :

- le courant d'anode de commande.
- la tension anode-cathode quand la pointe est abaissée.
- le courant de grille, correspondant au courant de fuite à travers l' Al_2O_3 .
- La durée entre le moment où la pointe est levée et le moment où la luminescence est à son minimum, appelée $t_{transitoire}$. C'est l'unique durée relevée ici, car c'est sur celle-ci que nous avons la meilleure précision de mesure ($\pm 2s$).

Courant d'anode	Tension anode-cathode	Courant de grille	$t_{transitoire}$
$100\mu A$	4.502 V	155 pA	260 s
$200\mu A$	4.983 V	246 pA	120 s
$500\mu A$	5.223 V	433 pA	41 s
1 mA	5.874 V	880 pA	8 s

TABLE A.1 – Tableau des données mesurées du régime transitoire observé quand on lève la pointe de la grille.

Observons que plus nous avons de courant d'anode, plus la durée $t_{transitoire}$ est faible, et plus le courant de grille augmente.

A.2 Compréhension du phénomène

A.2.1 Circuit RC

Pour essayer d'analyser le phénomène, nous avons voulu schématiser l'interface semiconducteur/oxyde/métal comme un circuit RC. La grille et le semiconducteur, séparés par la couche d'oxyde, formeraient un condensateur et une résistance en parallèle. Cette dernière représente les courants de fuite de grille. Le schéma est représenté sur la figure A.3.

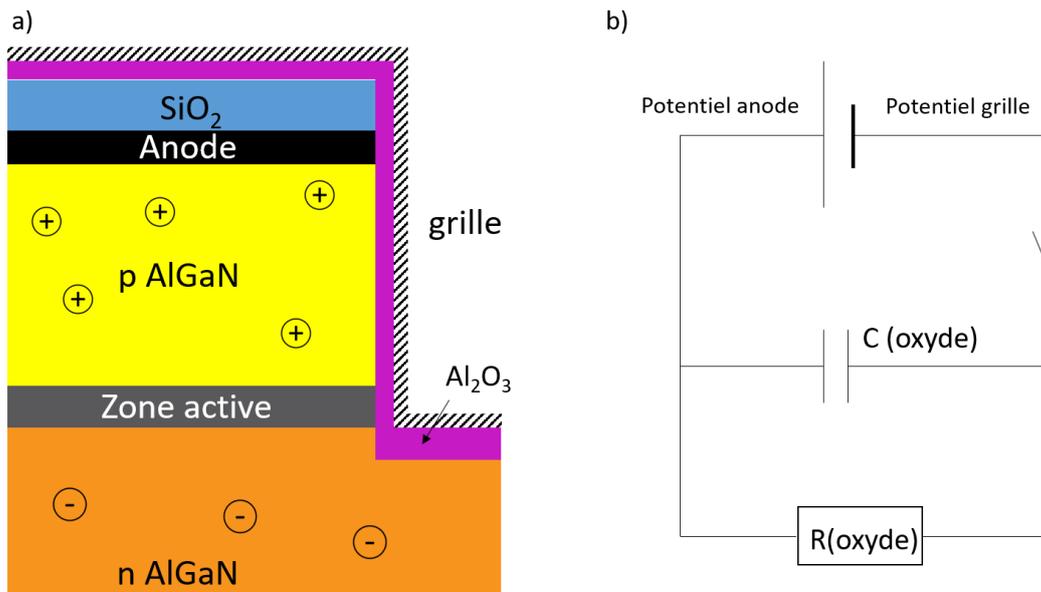


FIGURE A.3 – a) Schéma du motif SFELED. b) Circuit RC équivalent.

Nous supposons, avec cette simplification, que quand nous levons la pointe nous ouvrons l'interrupteur représenté sur la figure A.3.b. Le condensateur se déchargerait alors via la résistance de fuite.

Pour chaque charge fuyant à travers l'oxyde, la tension de grille diminuerait, diminuant ainsi l'effet de champ et donc la luminescence.

Pour ce qui est de la croissance temporaire de la luminescence observée en début du régime transitoire, nous pouvons supposer que dans un premier temps des trous piégés à l'interface oxyde/-semiconducteur seraient libérés de l'emprise de la grille et se recombineraient alors dans les puits quantiques, créant ainsi un surplus ponctuel de recombinaisons radiatives et donc de luminescence.

A.2.2 Calcul de la valeur de la capacité

Nous voulons ici calculer la capacité ($C(oxyde)$), en utilisant la durée $t_{transitoire}$ d'un côté, et via la formule d'un condensateur plan d'un autre côté.

A.2.2.1 Temps caractéristique du circuit RC.

Nous savons que le temps caractéristique d'un circuit RC est $\tau = RC$. Calculons dans un premier temps la valeur de la résistance pour toutes les expériences précédentes.

Comme :

$$R(oxyde) = \frac{U_{anode-grille}}{I_{grille}} \quad (\text{A.1})$$

avec :

- $U_{anode-grille}$ la tension entre l'anode et la grille. Ici elle est égale à la tension anode-cathode moins la tension grille-cathode. La tension grille-cathode vaut -10V.
- I_{grille} le courant de grille.

Nous pouvons, dans le tableau A.2, calculer les résistances de fuite $R(oxyde)$.

Courant d'anode	$U_{anode-grille}$	Courant de grille	$t_{transitoire}$	$R(Al_2O_3)$
$100\mu A$	14.502 V	155 pA	260 s	93.6 G Ω
$200\mu A$	14.983 V	246 pA	120 s	60.9 G Ω
$500\mu A$	15.223 V	433 pA	41 s	35.2 G Ω
1 mA	15.874 V	880 pA	8	18.0 G Ω

TABLE A.2 – Tableau des données mesurées, du régime transitoire observé quand on lève la pointe de la grille, calcul de $R(Al_2O_3)$.

Nous pouvons voir que les valeurs de $R(Al_2O_3)$ sont très importantes (supérieures à 10 G Ω), et non constantes d'une valeur à l'autre. Ces résultats ne sont pas étonnants, il faut de fortes tensions pour faire passer un courant à travers un isolant. Notons que si la valeur de $R(Al_2O_3)$ varie avec le courant, c'est simplement parce qu'un isolant n'est pas une résistance, le modèle utilisé ici est une simplification.

Comme $t_{transitoire}$ correspond au moment où la grille est complètement déchargée, nous pouvons supposer que :

$$t_{transitoire} = 3\tau = 3 \times RC \quad (\text{A.2})$$

car à $t = 3 \times \tau$, 95% de la charge est partie, en effet pour un circuit RC, la tension aux bornes d'un condensateur $U_c(t)$ se définit par :

$$U_c(t) = e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (\text{A.3})$$

Calculons à présent $C(\text{oxyde})$ dans le tableau A.3 :

$t_{\text{transitoire}}$	$R(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$C(\text{oxyde})$
260 s	93.6 G Ω	0.93 nF
120 s	60.9 G Ω	0.66 nF
41 s	35.2 G Ω	0.39 nF
8 s	18.0 G Ω	0.15 nF

TABLE A.3 – *Tableau des données mesurées du régime transitoire observé lorsque la pointe de la grille est levée, calcul de $C(\text{oxyde})$.*

Nous pouvons observer qu'à nouveau la capacité n'est pas une constante, celle-ci croît avec $t_{\text{transitoire}}$, comme la résistance calculée. Ces variations de la tension et de la capacité avec le courant de commande ont probablement pour origine le fait que le modèle utilisé est trop simplifié. En effet dans la réalité, l' Al_2O_3 possède des pièges plus ou moins profonds pouvant se charger/décharger avec une certaine vitesse (vu au chapitre IV). De plus, au lieu d'avoir un métal, nous avons 2 semiconducteurs (de type n et p) et une zone active : dans ces semiconducteurs il y a constamment un équilibre dynamique de charges et des recombinaisons, qui vont varier avec le courant de commande. Nous voyons donc que la réalité est bien plus complexe que le modèle utilisé, cependant la démarche, ici, n'a pas la prétention d'être extrêmement précise, mais vise à évaluer la capacité formée par la grille.

A.2.2.2 Condensateur plan

Nous allons dans cette partie essayer d'estimer la valeur de cette même capacité C en utilisant la formule du condensateur plan :

$$C = \frac{\epsilon \times S}{l} \quad (\text{A.4})$$

avec :

- C : la capacité du condensateur plan.
- ϵ : la constante diélectrique de l'isolant.
- S : la surface des plaques conductrices de part et d'autre du condensateur.
- l : la largeur de l'isolant du condensateur.

Le schéma figure A.4, illustre ces définitions.

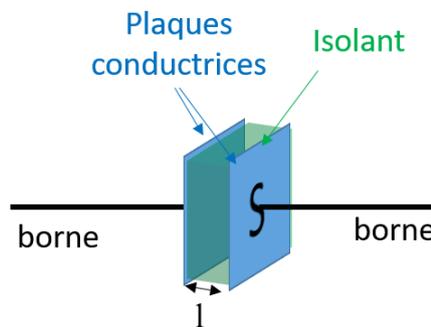


FIGURE A.4 – *Représentation d'un condensateur plan.*

Un condensateur est un isolant entre 2 plaques conductrices, dans notre cas nous avons d'un côté une grille en métal, mais de l'autre un semiconducteur.

- Pour le côté avec l'anode, nous avons alors 2 isolants, le reste de masque dur SiO_2 et la couche d' Al_2O_3 .

- Pour la partie avec un semiconducteur, comme nous avons une forte différence de potentiel avec la couche p ($\simeq 15V$ avec l'anode), nous pouvons supposer que nous avons un canal de trous en surface sous la grille et donc une très bonne conductivité, nous allons approximer ici le semiconducteur p à un métal. Pour ce qui est du semiconducteur n, nous avons aussi une forte tension avec la grille (10V avec la cathode), et donc peut-être aussi un canal de trous en surface.

Calculons tout d'abord la capacité entre l'anode et la grille, nous référençons les valeurs utilisées pour ce calcul dans le tableau A.4. Nous allons considérer ici les 2 isolants comme deux condensateurs en série pour simplifier les calculs.

Isolant	épaisseur	Constante diélectrique relative	Surface	Calcul de C
SiO_2	$1\mu m$	3.9 [90]	$350000 \mu m^2$	12,1 pF
Al_2O_3	50 nm	9 [90]	$350000 \mu m^2$	557 pF

TABLE A.4 – *Tableau récapitulatif des données de calcul du condensateur plan entre l'anode et la grille. La surface indiquée a été mesurée sur le jeu de masque, elle correspond à la partie de l'anode qui est recouverte par le SiO_2 l' Al_2O_3 et la grille. Une autre partie de l'anode est ouverte pour établir le contact électrique.*

La capacité totale est donc égale à 11.8 pF.

Calculons à présent la capacité en considérant le semiconducteur :

Semiconducteur	épaisseur Al_2O_3	Constante diélectrique relative	Surface	Calcul de C
Couche p	50 nm	9	$4725 \mu m^2$	7.52 pF
Couche n	50 nm	9	$764575 \mu m^2$	1.22 nF

TABLE A.5 – *Tableau récapitulatif des données de calcul du condensateur plan entre le semiconducteur et la grille. Les surfaces indiquées ont été mesurées sur le jeu de masque : dans le cas de la couche p, elle correspond à une surface verticale de 150 nm d'épaisseur et pour la couche n, il s'agit principalement d'une surface horizontale, autour de la cathode, qui est recouverte par la grille et l'oxyde de grille.*

Nous avons donc une capacité totale de 1.22 nF. Une valeur proche des valeurs trouvées en considérant le temps caractéristique mesuré.

Résumé annexe

Nous avons, avec deux modèles très simples, essayé de calculer la capacité formée par les couches semiconducteur/oxyde/métal. Nous avons ainsi déterminé, dans les 2 cas, que nous avons une capacité d'une valeur proche du nanofarad. De plus, cette cohérence des résultats obtenus corrobore notre interprétation du phénomène transitoire.

Résumé

L'UV profond a un pouvoir germicide, utilisé notamment dans des centres de purification de l'eau via l'emploi de lampes à mercure. L'utilisation du mercure est cependant de plus en plus controversée et en voie d'être complètement interdite. De nouveaux systèmes de désinfection sont à l'étude tels que les DELs-UV (diode électroluminescente émettant dans l'ultraviolet). Pour créer une DEL émettant à une longueur d'onde proche de 265 nm, où le pouvoir germicide est optimal, il faut utiliser un matériau ternaire l' $Al_xGa_{1-x}N$ avec une forte concentration d'aluminium. Ce matériau est aujourd'hui peu maîtrisé, et particulièrement compliqué à doper de type p.

Afin de contourner ce problème de dopage, une structure novatrice de DEL-UV, utilisant une grille pour faciliter l'insertion des trous dans la zone active, a été imaginée : la DEL à effet de champ. Dans ce travail de thèse, nous analysons et réalisons ce composant. Des simulations ont permis de mettre en évidence l'intérêt d'une telle DEL vis-à-vis d'une DEL standard, avec entre autres une évolution surprenante du rendement WPE (Wall Plug Efficiency).

Suite à des simulations testant la robustesse du dispositif, il est apparu qu'une telle technologie nécessite que la gravure de la mesa n'endommage pas la surface latérale de cette dernière. C'est pourquoi une étude croisant différents outils de caractérisation tels que le TEM, la sonde tomographique atomique, la spectroscopie Auger, ou encore la cathodoluminescence a été réalisée. Un test électrique a été mis au point afin d'identifier la nature des défauts de gravure et de les limiter.

Ce travail a permis d'identifier un procédé de gravure peu endommageant et des DELs à effet de champ ont été réalisées. Des caractérisations électro-optiques de ces composants ont été menées afin de mettre en évidence l'impact de la grille sur l'électroluminescence.

Abstract

The deep-UV, a strong germicide, is used in particular in water purification centers employing mercury lamps. Nonetheless, the use of mercury is increasingly controversial and may be banned in the next years. Therefore, new deep-UV emitters are being considered, such as deep-UV LEDs (Light Emitting Diodes). In order to create a LED emitting at a wavelength close to 265nm, where the germicide effect is optimal, a ternary material is used : the $Al_xGa_{1-x}N$, with a high aluminum concentration. However, this material is not mastered yet, and p-doping it is very complicated.

To avoid this doping issue, an innovative UV-LED structure has been imagined : the field effect LED, using a gate to ease the insertion of holes in the active area. In this thesis work, this component is analyzed and developed. Simulations highlighted the relevance of such a LED compared to a standard DEL, with a surprising evolution of the WPE (Wall Plug Efficiency).

Simulations testing the robustness of the experimental device brought to light the fact that such a technology requires the mesa's side surface not to be damaged by the laser engraving. Hence, a survey studying multiple characterization tools such as MET, atom probe, Auger spectroscopy or even cathodoluminescence has been realized. An electrical test was developed in order to identify the nature of the etching defects, and limit them.

This work identified low damaging etching process, and field effect LED were developed. Electro-optical characterizations of these components were made, in order to enlighten the impact of the gate on the electroluminescence.