



HAL
open science

Epitaxie de GaN sur substrat de graphène

Camille Barbier

► **To cite this version:**

Camille Barbier. Epitaxie de GaN sur substrat de graphène. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Sorbonne Université, 2021. Français. NNT : 2021SORUS069 . tel-03469445

HAL Id: tel-03469445

<https://theses.hal.science/tel-03469445v1>

Submitted on 7 Dec 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.

Sorbonne Université

Ecole doctorale 397 : Physique et chimie des matériaux

Centre de nanosciences et de nanotechnologies (C2N)

Epitaxie de GaN sur substrat de graphène

Par Camille Barbier

Thèse de doctorat de Physique et chimie des matériaux

Dirigée par Jean-Christophe Harmand

Présentée et soutenue publiquement le *18 mars 2021*

Devant un jury composé de :

Mme. Agnès Trassoudaine – <i>Professeur, Université Clermont Auvergne</i>	Rapporteur
M. Jean-Paul Salvestrini – <i>Professeur, Georgia-Tech Lorraine</i>	Rapporteur
Mme. Marie-Ingrid Richard – <i>Chercheur, CEA-IRIG-MEM</i>	Examineur
M. Franck Vidal – <i>Professeur, Sorbonne université</i>	Examineur
M. Jean-Christophe Harmand – <i>Directeur de recherche, C2N</i>	Directeur de thèse
M. Ludovic Largeau – <i>Ingénieur de recherche, C2N</i>	Encadrant de thèse
Mme. Maria Tchernycheva – <i>Directeur de recherche, C2N</i>	Invité
M. Christophe Durand – <i>Maître de conférences, Université Grenoble-Alpes</i>	Invité

**« Quand on est au sommet, on ne peut que descendre
Ou apprendre à voler, au-delà du brouillard »**

Au-delà du brouillard, Varsovie, D. Saez

Why so serious ?

Remerciements

Comme préambule, j'aimerais remercier chaleureusement toutes les personnes qui ont participé et aidé à la construction de ces travaux de thèse pendant ces trois ans (« et un peu plus »), ainsi que toutes les personnes de l'ombre qui m'ont soutenu tout au long de mon parcours et bien plus.

Pour la suite, les remerciements, c'est bien, en chanson, c'est mieux.

[N.D.A.] 🎵 Pour accompagner ces quelques lignes : Andreas et Nicolas- Petit enfant abandonnée 🎵

Petite Kamille abandonnée

Tu n'as pas eu la thèse aisée

Les nanofils n'ont pas poussé

Sur le substrat d'graphène

Petite Kamille abandonnée

Tu n'as pas eu la thèse aisée

Ton graphène s'est noyé

Sans pouvoir même flotter

Petite Kamille abandonnée

Tu n'as pas eu la thèse aisée

Le RHEED tu as regardé

Sans rien voir nucléaire

[🎵] Interlude Musicale [🎵]

Mais l'épitaixie va continuer

Là-bas, en tout petit, sur un maillage

Hohoho

Tout ça s'ra caractérisé

Il est temps pour nous de tourner la page

Je suis docteur

Merci à tous

Sans eux, je n'aurais jamais pu faire cela :

Jean-Christophe, Ludo, Maria, Noëlle, Laurent, Frank, Ali, Antonella, Rebecca, Christophe, Jean-Christophe, Stéphane, Andrea, Nathalie, Jean-René, Hervé, Gwénolé, Tao, Gilles, Olivier et toute l'équipe de BM32 à l'ESRF, Christophe, Joël, Jean et toute l'équipe NPSC au CEA

Je suis docteur

Merci à vous

J'ferme les yeux et j'repense à

Flo, Martina & G., Anton, Nuno, Valerio, Arnaud, Kimon, Olivier, Quentin, Fabrice, Alex, Mayon (MMMAC), Jack, Robotino, Roberto, Hajar, Pacot, Jerem, Momo, George, Anthony, Dimitri, Claire, Fannnnny, Maïa, Cath, Pat, Anto, Emi-chou, Phil et tous les membres du Beersday d'ici ou là

Hohoho

Je compte sur toi

J'ouvre les yeux et j'vous remercie une dernière fois

Non j'déconne

J'te raconte des bêtises

Ces remerciements n'existent pas !

Table des matières

Introduction générale du manuscrit	10
Chapitre I : Propriétés et croissance des matériaux III-N	13
1.1. Les nitrures d'éléments III	14
1.1.1. Historique et applications	14
1.1.2. Principales propriétés	15
1.2. Croissance des matériaux III-N	21
1.2.1. Hétéroépitaxie des matériaux III-N	21
1.2.2. Hétéroépitaxie sur substrat ultimement mince	35
1.2.3. Etat de l'art : GaN sur graphène	41
Chapitre II : Hétéroépitaxie de nanofils de GaN sur graphène	47
2.1 Préparation du substrat	48
2.1.1. Choix du graphène et de son support	48
2.1.2. Graphène transféré sur SiO ₂	50
2.2 Croissance de nanofils de GaN	59
2.2.1. Croissance de nanofils de GaN	59
2.2.2. Etude des paramètres de croissance	74
2.2.3. Modèle du temps d'incubation	84
2.3 Conclusion générale du chapitre II	90
Chapitre III : Etude de l'interface GaN-Graphène	91
3.1. Analyse de la surface du graphène avant la nucléation des nanofils	94
3.1.1. Caractérisation de la surface du graphène	94
3.1.2. Bilan des analyses de surface avant la nucléation des nanofils	105
3.2. Etude de la croissance par rayon X synchrotron	107
3.2.1. Présentation de l'expérience	107

3.2.2.	Caractérisation par GIXRD de la croissance de GaN sur graphène	114
3.3.	Conclusion générale du chapitre III	125
Chapitre IV : Elaboration de micro-domaines de GaN		127
4.1.	Reprise de croissance latérale par MOVPE	128
4.1.1.	Contexte de l'étude	128
4.1.2.	Amélioration de la sélectivité	136
4.2.	Propriétés des différentes morphologies	146
4.2.1.	Caractérisations structurales et optiques	146
4.2.2.	Mécanisme de croissance	158
4.2.3.	Caractérisation des forces de liaison à l'interface	164
4.3.	Perspectives	169
4.3.1.	Vers des dispositifs luminescents dans l'ultraviolet	169
4.3.2.	Homogénéisation du template	171
4.4.	Conclusion générale du chapitre IV	174
Conclusion générale du manuscrit		176
ANNEXES		181
Annexe A : Spectroscopie Raman du graphène		181
Annexe B : Diffraction des rayons X		183
Bibliographie du manuscrit		187

Introduction générale du manuscrit

Les nitrures d'élément III sont des matériaux semi-conducteurs très convoités pour la fabrication de dispositifs micro-électroniques et opto-électroniques. Ces matériaux ont l'avantage de couvrir une large gamme de longueurs d'onde et ils présentent des propriétés électriques et thermiques particulièrement bien adaptées aux applications en électronique de puissance. La mise sur le marché de dispositifs à base de couches minces de composés III-N ne cesse d'augmenter depuis plusieurs années. Cependant, leur essor est freiné par l'absence de substrat de GaN natif disponible à faible coût. Cela impose d'élaborer les couches actives de composés III-N par hétéroépitaxie. Cette technique est largement employée dans l'industrie, mais de nombreuses problématiques en découlent.

La qualité cristalline des matériaux III-N est fortement impactée par la nature du substrat sur lequel ils sont élaborés. Les différences de paramètres de maille et de dilatation thermique entre le substrat et les couches actives de III-N génèrent des défauts à l'interface qui se propagent dans les couches actives (fissures et dislocations). Les performances des dispositifs peuvent être fortement diminuées. De nombreuses solutions pour limiter la formation et la propagation de ces défauts ont été proposées et certaines sont implémentées dans l'industrie. Beaucoup d'entre-elles augmentent le coût de production et complexifient le procédé de fabrication. Les substrats communément utilisés sont coûteux (SiC, Saphir) et peuvent présenter des propriétés non compatibles avec les applications visées. Des étapes sont alors nécessaires pour séparer la couche active du substrat. Là encore, un coût de production et une complexification du procédé s'ajoutent.

Dans ce contexte, identifier des substrats alternatifs permettant d'améliorer la qualité cristalline de couches minces de composés III-N, tout en restant compatibles avec la fabrication de dispositifs III-N à des coûts de production acceptables voire moindres qu'avec les procédés industriels actuels, est très souhaitable.

Ce sujet de thèse s'inscrit dans cet axe de recherche. Ce projet, réalisé en collaboration entre le C2N et le CEA-IRIG-PHELIQS a pour but ultime la fabrication de cristaux de GaN monocristallins, de taille micrométrique, compatibles avec la réalisation d'un dispositif III-N sur chaque domaine. Le procédé repose sur l'utilisation d'un substrat ultimement mince de forte compliance : le graphène. Il comporte deux étapes. La première repose sur la synthèse de nanostructures en épitaxie sur le graphène. La deuxième correspond à l'élargissement latéral de ces nanostructures. Ce sujet aborde également des questions fondamentales sur l'hybridation entre un matériau 2D, sans liaison pendante, et un matériau 3D.

Ce manuscrit s'articule en quatre chapitres dont les principales thématiques des études réalisées sont résumées ci-dessous.

Chapitre I

Pour commencer, ce chapitre présentera un bref historique de la synthèse du GaN, puis détaillera les propriétés des matériaux III-N et plus particulièrement du GaN. Une deuxième partie exposera les principes de l'hétéroépitaxie et les problématiques liées à ce type d'élaboration. Cela permettra d'introduire l'intérêt d'étudier de nouvelles approches pour l'épitaxie de GaN et notamment l'épitaxie sur un substrat ultimement mince. Une troisième partie exposera les remarquables propriétés physiques du graphène qui en font un excellent candidat en tant que substrat pour l'épitaxie de GaN. Pour finir, un état de l'art de la synthèse de GaN sur graphène sera présenté.

Chapitre II

Ce chapitre se concentre sur la croissance en épitaxie par jets moléculaires de nanofils de GaN sur graphène. Une première partie est consacrée à la description des étapes techniques : de la préparation du substrat de graphène transféré sur SiO₂, à la croissance des nanofils. Puis les propriétés structurales et optiques de ce système épitaxial seront présentées. Nous introduirons les différentes étapes caractéristiques que nous avons identifiées lors du procédé de croissance. Une deuxième partie portera sur les effets des conditions de croissance sur ces différentes étapes, afin de mieux les contrôler.

Chapitre III

Ce chapitre est dédié à la compréhension des mécanismes de croissance des nanofils sur une monocouche de graphène. La première partie traite de l'évolution du graphène pendant l'étape, dite d'incubation, qui précède la formation des nanofils. La deuxième partie s'intéresse plus particulièrement à l'étape de formation des premiers germes de GaN sur la surface de graphène. Elle sera étudiée avec des expériences de diffraction X in situ pendant la croissance des nanostructures sur une ligne de lumière de l'ESRF.

Chapitre IV

Ce chapitre s'intéresse au deuxième objectif du projet : la réalisation de domaines de GaN monocristallins sans défauts. Une première partie présentera les étapes nécessaires à l'élargissement des nanofils par reprise de croissance en phase vapeur aux organométalliques. Cette partie traitera les problématiques rencontrées et les optimisations réalisées pour améliorer l'homogénéité des microdomaines. Une deuxième partie exposera les propriétés structurales et optiques des structures obtenues par cette méthode et détaillera les mécanismes de croissance. Pour finir, une partie proposera des perspectives à ce projet.

Chapitre I : Propriétés et croissance des matériaux III-N

Ce chapitre présente le contexte dans lequel se situe mes travaux de thèse. Dans un premier temps, nous reviendrons sur les principales dates qui ont marquées le développement des matériaux III-N. Puis les propriétés des nitrures d'éléments III seront exposées et plus particulièrement celles du GaN. Dans un deuxième temps, le principe de l'hétéroépitaxie conventionnelle de ces composés et les problématiques relatives à cette technique de croissance seront abordés. Ensuite, une technique d'hétéroépitaxie non conventionnelle utilisant un matériau ultimement mince comme substrat sera présentée. Pour finir, un état de l'art sur la croissance de GaN sur graphène sera donné.

1.1. Les nitrures d'éléments III

1.1.1. Historique et applications

De nos jours, les « nouvelles technologies » font parties intégrantes de nos vies. Et la course à la performance en passant par la miniaturisation, l'interconnexion, la diminution énergétique et budgétaire des dispositifs demande sans cesse une amélioration de ceux déjà existants et le développement de nouveaux. Depuis de nombreuses années, les dispositifs à base de semiconducteurs élémentaires (Si, Ge) et les III-V « standards » (GaAs, InP...) sont largement utilisés pour de multiples applications dans la microélectronique et l'optoélectronique. Or, la famille des nitrures (III-N) présente des propriétés remarquables (gap direct, grande gamme d'émission/détection, tension de claquage importante, grande mobilité des porteurs, bonne conductivité thermique, etc...). Toutes ces propriétés sont très intéressantes pour la réalisation de dispositifs dans ces mêmes domaines applicatifs et font que ces semiconducteurs sont très convoités.

Il fallut attendre de nombreuses années de recherches et développements avant de voir l'essor de leurs utilisations sur le marché. Après les premiers rapports sur la synthèse et les propriétés des III-N dans la première moitié du XX^{ème} siècle^{1,2}, de nombreux progrès techniques ont été nécessaires pour rendre ces matériaux compatibles à la fabrication de dispositifs de manière industrielle. Un premier point bloquant vient de la croissance de ces matériaux qui pourtant constitue une étape primordiale dans la fabrication de dispositif. Cela provient de l'absence de substrat natif pour ces matériaux et la grande difficulté à obtenir des substrats massifs adaptés de grandes dimensions et à bas coût. Ainsi, à l'inverse des semiconducteurs « classiques », les III-N sont synthétisés sur des substrats de nature chimique différente. Cela génère de nombreux défauts dans le matériau épitaxié du fait de la différence de symétrie, structure et orientation entre le substrat et le matériau.

Finalement, dans les années 1960-1970, plusieurs équipes rapportent la croissance de couches minces monocristallines sur saphir puis SiC par épitaxie en phase vapeur (VPE pour vapor phase epitaxy en anglais)³⁻⁶. Ces travaux pionniers, ainsi que l'étude du dopage de type-p du GaN:Mg, ont permis la réalisation de la première diode m-i-n (métal-insulateur-GaN:n) violette en 1973⁷. Cependant, le nombre important de défauts limite les performances et la difficulté d'obtenir une couche dopé-p limite l'utilisation des III-N dans l'industrie. La problématique du dopage p du GaN sera par la suite relié à la formation de complexe avec l'hydrogène (H-accepteur) qui compense la concentrations de trous dans le matériaux⁸. Ces deux obstacles majeurs à l'avènement des nitrures furent résolus dans les vingt années suivantes par l'amélioration du procédé de croissance VPE aux organo-métalliques (ou MOVPE).

Dans un premier temps, l'implémentation d'une couche tampon à basse température à l'interface substrat/GaN a permis l'amélioration de la reproductibilité et surtout la réduction de la densité de défauts dans la couche épitaxiée^{9,10}. Dans un deuxième temps, le contrôle du dopage p fut amélioré par recuit thermique après la croissance^{11,12}. Grâce à ces avancées, la fabrication de la première diode à jonction p-n en GaN fut démontrée¹². Par la suite, l'évolution de la structure des diodes électroluminescentes (LED) par l'ajout d'une couche fine d'InGaN jouant le rôle de puits quantique à l'interface p/n-GaN a permis d'augmenter les performances des dispositifs. De plus, le contrôle de la concentration d'In dans cette couche permet de contrôler la longueur d'onde d'émission de la LED (bleu, vert ou jaune)¹³. Grâce à ces résultats remarquables, I. Akasaki, H. Amano et S. Nakamura furent récompensés par le prix Nobel de Physique en 2014. Finalement, l'amélioration de la qualité cristalline et des techniques de croissance ont permis le développement industriel des matériaux III-N pour diverses applications émettrices de lumière (diode électroluminescente ou laser), capteur ainsi que l'électronique de puissance (transistor à haute mobilité électronique).

1.1.2. Principales propriétés

1.1.2.a. Structure cristallographique

Les matériaux de la famille des nitrures sont des semi-conducteurs constitués d'un ou plusieurs éléments chimiques de la colonne III (In, Ga, B, Al) associés à l'azote, élément de la colonne V du tableau périodique. Ces matériaux peuvent cristalliser dans deux structures (ou polytypes) différentes : soit en phase hexagonale, aussi nommée wurtzite (WZ), soit, plus rarement, en phase cubique aussi nommée blende de zinc (ZB). Les deux phases sont représentées en Figure I- 1.

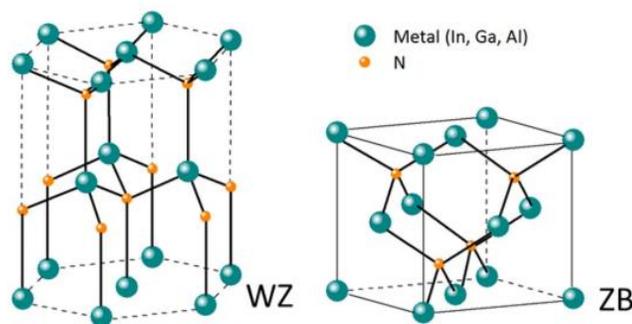


Figure I- 1 : Schèmes des structures wurtzite (WZ) et zinc-blende (ZB) dans lesquelles les matériaux III-N peuvent cristalliser.

La structure ZB peut être décrite par deux réseaux cubiques à faces centrées, constitués l'un par les atomes métalliques et l'autre par les atomes d'azote, décalés suivant la grande diagonale de la maille d'une distance égale au quart de cette diagonale. Ainsi, chaque atome d'une espèce est lié à 4 atomes de l'autre espèce (i.e. coordinence tétraédrique). L'empilement de ces plans atomiques suivant la direction [111], alterne trois positions latérales possibles dénommées ABCABCA (Figure I- 2). La structure WZ peut être décrite par deux sous-réseaux hexagonaux compacts, constitués chacun par une espèce atomique et décalés d'une distance $u = 5/8 c$ suivant l'axe c (direction [0001]). Similairement à la structure ZB, chaque atome d'une espèce à une coordinence tétraédrique mais, ici, l'empilement est ABABA suivant l'axe c (Figure I- 2).

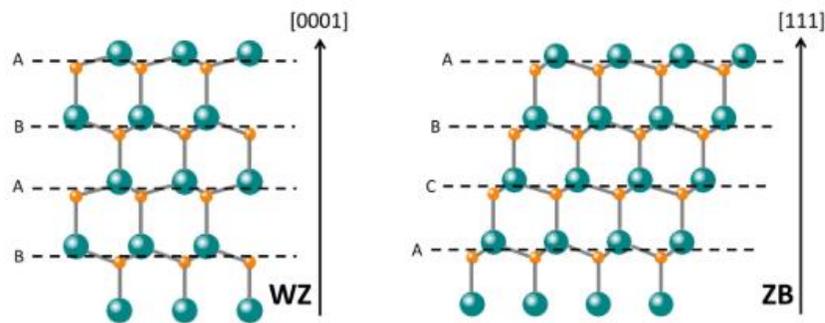


Figure I- 2 : Séquences d'empilement des plans atomiques dans la structure cristalline wurtzite (WZ) et zinc blende (ZB).

Cette structure cristallographique hexagonale est la plus stable thermodynamiquement pour les nitrures. Elle est donc plus répandue que la structure ZB¹⁴. Des plans de phase cubique peuvent apparaître dans la phase hexagonale et s'apparentent à des fautes d'empilements¹⁵ (SF pour stacking fault). Cependant, l'épitaxie de couches de structure ZB sur des substrats cubiques, de Si par exemple, a été démontrée¹⁶. Toutefois, les couches obtenues présentent une qualité cristalline inférieure à celles de structure WZ. Dans la suite de ce manuscrit, nous nous intéresserons majoritairement à la phase WZ des nitrures d'éléments III. Les valeurs des paramètres de maille dans le plan (a) et hors du plan (c) des principaux composés binaires sont données en Tableau I- 1.

Tableau I- 1 : Paramètres de maille à 300 K dans le plan (a) et hors du plan (c) des binaires III-N les plus communs dans la phase wurtzite¹⁷.

III-N	a (Å)	c (Å)
InN	3.548	5.760
GaN	3.189	5.185
AlN	3.112	4.982

Pour décrire les directions et plans de la structure WZ, une notation à quatre indices de Miller (h,k,i,l) est communément utilisée, dans laquelle $i = -h-k$. Cette notation est pratique pour les réseaux avec une symétrie d'ordre 6 car elle permet de bien identifier les directions ou plans équivalents, voir Figure I- 3(a). Les familles de plans et directions de plus bas indices sont généralement nommées par des lettres, voir Figure I- 3(b). Les plans cristallins $\{11\bar{2}0\}$ et $\{10\bar{1}0\}$, sont respectivement référencés comme les plans a et m. Les plans cristallins $\{10\bar{1}1\}$ sont référencés comme les plans r. La direction $[0001]$ qui correspond à l'axe hors du plan est nommé l'axe c. De même, les plans (0001) et $(000\bar{1})$ correspondent aux plans c ou -c.

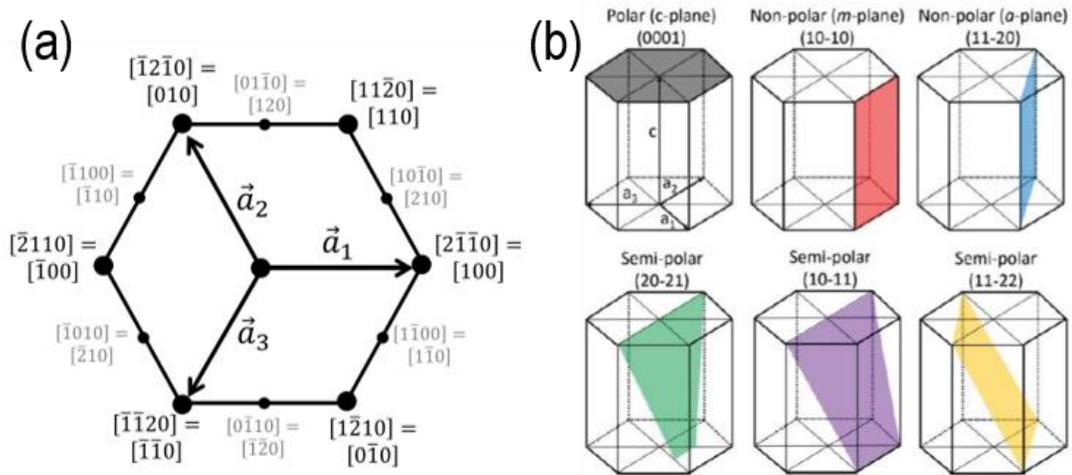


Figure I- 3 : Schéma du réseau cristallin wurtzite (a) présentant les directions équivalentes dans le plan et (b) présentant les plans les plus communs de la structure. a_1 , a_2 , a_3 et c représente les vecteurs unitaires de la maille dans le plan et hors du plan respectivement.

1.1.2.b. Polarisation spontanée

Une caractéristique importante des matériaux de la famille des nitrures est la présence d'une polarisation spontanée. En effet, la structure WZ n'est pas centro-symétrique. En conséquence, la répartition des charges positives et négatives dans le cristal crée des dipôles électriques parallèles à la direction $[0001]$. Ceci induit un champ macroscopique de polarisation spontanée dans le cristal. Ainsi, les directions $[0001]$ (+c) et $[000\bar{1}]$ (-c) ne sont pas équivalentes, elles sont dites polaires. Par définition, si on considère une liaison III-V parallèle à c , on passe de l'atome III à l'atome V dans le sens $[0001]$ et inversement dans le sens $[000\bar{1}]$. La Figure I- 4 représente schématiquement la direction de ces liaisons suivant la polarité. La face (0001) est dite de polarité métal (car généralement terminée par les éléments III) et la face $(000\bar{1})$ de polarité N (car généralement terminée par des atomes d'azote).

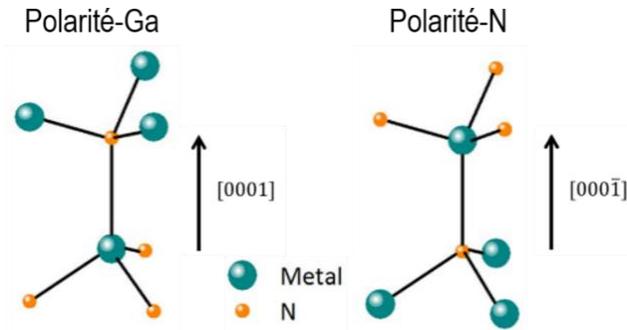


Figure I- 4 : Schéma représentant la direction des liaisons III-N pour une polarité métal (droite) et azote (gauche).

Par contre, les plans a et m, perpendiculaires à c, sont non-polaires (pas d'accumulation macroscopique de charges dans ces directions). La polarité de la surface (substrat, facette) joue un rôle important lors de la fabrication des structures à base de III-N. En effet, la polarité impacte les mécanismes de croissance (adsorption-désorption, diffusion) ainsi que l'incorporation d'impuretés¹⁸. Cela va donc modifier la morphologie (rugosité) et les propriétés électriques et optiques des nanostructures. De plus, le champ de polarisation spontanée agit fortement sur ces propriétés. En revanche, la phase ZB, de par son arrangement cristallographique différent, ne présente pas de polarisation spontanée. Il est donc important de prendre en compte ces effets lors de la réalisation de dispositifs pour les diverses applications en optoélectronique ou électronique.

1.1.2.c. Structure de bande

Les nitrures d'éléments III présentent un gap direct, c'est-à-dire que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont localisés au point Γ ($k = 0$) de la première zone de Brillouin. Plus particulièrement, la bande valence est divisée en 3 niveaux d'énergie au point Γ : les bandes de trous lourds, de trous légers et de trous « split-off » dues au couplage spin-orbite et au champ cristallin présent dans la phase WZ. Trois excitons (A, B et C) sont associés à ces trois sous-bandes de valence d'énergies différentes. En illustration, la structure de bande du GaN est représentée en Figure I- 5. Les matériaux à gap direct sont intéressants pour les applications dans le domaine de l'optoélectronique. En effet, cela favorise la probabilité de recombinaisons radiatives des porteurs de charge dans le matériau. De plus, la gamme spectrale accessible par les trois composés binaires est très large : de l'infrarouge pour l'InN jusqu'à l'ultraviolet profond pour l'AlN en passant par l'ultraviolet proche pour le GaN à température ambiante. Leur valeur respective de bande interdite est donnée en Tableau I- 2¹⁹.

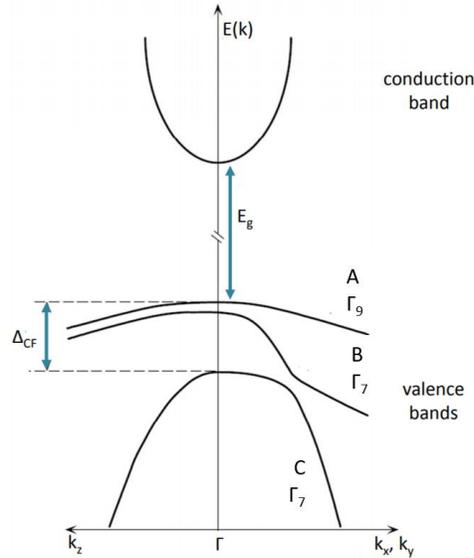


Figure I- 5 : Schéma de la structure de bande au voisinage du point Γ de la structure wurtzite²⁰.

Tableau I- 2 : Valeurs de l'énergie de la bande interdite à 0 K et 300 K des matériaux binaires III-N.

III-N	E_g (eV) à 0 K	E_g (eV) à 300 K
InN	0.62	0.66
GaN	3.48	3.39
AlN	6.28	6.2

En utilisant les composés ternaires des nitrures d'élément III, de type $Y_xZ_{1-x}N$, il est possible théoriquement de couvrir intégralement la gamme spectrale de l'ultraviolet et du visible. Le graphique en Figure I- 6 compare les énergies de gap des nitrures d'éléments III avec d'autres familles de semiconducteurs (II-VI et III-V) en fonction de leur paramètre de maille dans le plan respectif. La dépendance entre l'énergie du gap et la composition, x , de ces alliages ternaires peut être décrite par l'équation suivante :

$$E_{gap}^{(Y-Z)N}(x) = (1-x)E_{gap}^{YN} + xE_{gap}^{ZN} - x(1-x)b^{(Y-Z)N} \quad \text{Eq. 1}$$

où le paramètre b correspondant au coefficient de non linéarité est appelé le paramètre de courbure (bowing parameter en anglais) et varie suivant les matériaux^{19,21}. Cette équation prend en compte la déviation quadratique par rapport à l'interpolation linéaire des énergies de gap des deux binaires YN et ZN.

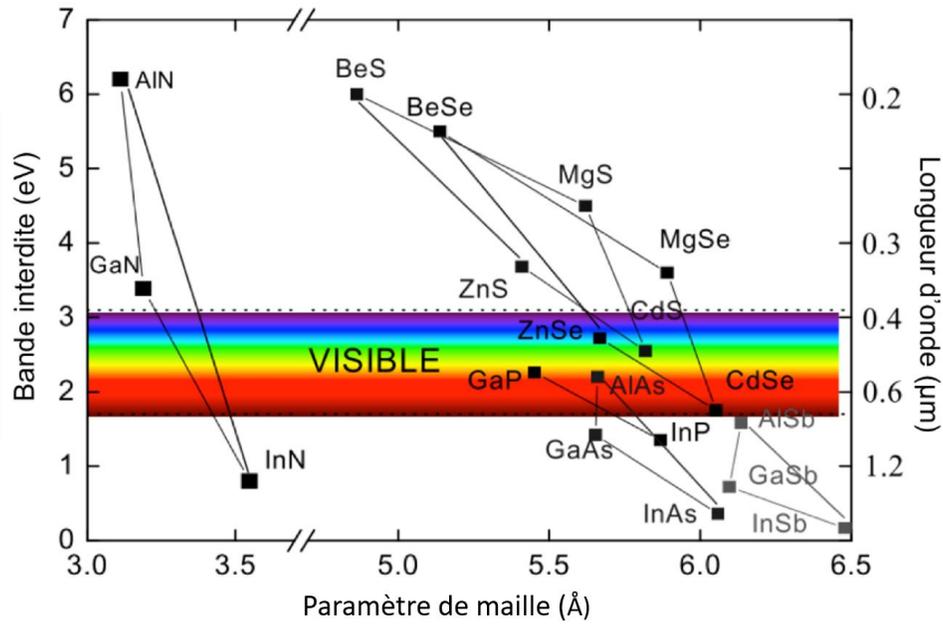


Figure I-6 : Energie de la bande interdite et de la longueur d'onde associée à 300 K en fonction du paramètre de maille dans le plan pour divers matériaux. Les matériaux III-N couvrent un large spectre de longueur d'onde et notamment toute la plage du visible.

Dans cette partie, nous avons brièvement présenté les principales propriétés des composés de nitrures d'éléments III. Ces composés permettent de couvrir une large gamme de longueurs d'onde, dont celles du visible. Cette particularité est très intéressante pour la fabrication de dispositifs émetteurs ou récepteurs de lumière. L'étape première pour réaliser de tels dispositifs est la croissance épitaxiale de ces matériaux.

1.2. Croissance des matériaux III-N

Dans cette partie, le principe de l'épitaxie est présenté pour les nitrures d'éléments III. Plus particulièrement, nous verrons les problèmes liés à la croissance de ces matériaux par les techniques conventionnelles. Puis, nous verrons l'intérêt d'explorer de nouvelles approches, non conventionnelles.

1.2.1. Hétéroépitaxie des matériaux III-N

1.2.1.a. Principe de l'épitaxie

Le terme « épitaxie », créé en 1928 par L. Royer, associe deux mots d'origine grec « epi » signifiant « sur » et « taxis » signifiant « arrangement ». L'épitaxie est définie comme l'orientation spontanée d'un second cristal par rapport à celle d'un premier cristal²². Généralement, cette méthode désigne la croissance d'un film ou d'une couche mince sur un substrat cristallin qui impose sa structure cristalline ou au moins une de ses directions cristallines à cette couche mince. L'épitaxie regroupe l'homoépitaxie, où la nature du substrat et du matériau synthétisé sont identiques et l'hétéroépitaxie lorsque leurs natures sont différentes. Dans le cas des nitrures d'élément III, la synthèse par homoépitaxie n'est aujourd'hui pas envisageable à l'échelle industrielle. En effet, pour obtenir un lingot de GaN, par des procédés classiques comme le tirage Czochralski utilisé par exemple pour le silicium, les conditions extrêmes requises, de pression et de température²³, sont difficiles à mettre en œuvre. A l'heure actuelle, des techniques très spécifiques permettent la fabrication de cristaux de GaN de grande qualité cristalline (densité de dislocations de seulement 10^3 - 10^4 cm⁻²)^{24,25} mais uniquement sur des tailles relativement faibles, de l'ordre de 1-2 pouces, et leur coût est extrêmement élevé. Ces facteurs sont donc très limitants pour leur utilisation industrielle.

i. Techniques d'hétéroépitaxie

L'hétéroépitaxie est donc la méthode incontournable pour la réalisation de dispositifs à base de matériaux III-N. Trois techniques d'épitaxie sont communément employées pour la synthèse de films minces de GaN.

Epitaxie en phase vapeur aux halogénures (HVPE pour hydride vapor phase epitaxy en anglais). La synthèse de GaN est réalisée par la réaction chimique, à la surface du substrat, entre les deux gaz précurseurs (typiquement GaCl et NH₃) dans une enceinte chauffée à haute température (~ 1000 °C) sous pression

atmosphérique. Le mélange de ces gaz est acheminé vers le substrat via un gaz porteur (H_2 et/ou N_2). Cette technique présente une vitesse de croissance très élevée pouvant être supérieure à $100 \mu\text{m/h}$. Le faible contrôle de l'épaisseur est peu adapté pour la réalisation de multicouche nécessitant des interfaces abruptes. Cependant, cette technique est bien adaptée pour la réalisation de couche épaisse de GaN. Ainsi, elle est communément employée par l'industrie pour l'élaboration de GaN « freestanding ». Pour cela, une couche épaisse ($\sim 300 \mu\text{m}$) est détachée de son substrat pour former une couche autonome²⁶⁻²⁸. Une faible densité de défauts, entre 5.10^5 et 10^7 cm^{-2} , a été rapportée²⁸. Cette couche épaisse autonome peut ensuite être utilisée comme substrat pour l'homoépitaxie de nitrure.

Épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOVPE pour metalorganic vapor phase epitaxy en anglais). De la même manière que pour l'HVPE, cette technique d'épitaxie est réalisée en phase vapeur, sous pression atmosphérique ou basse pression ($\sim 100 \text{ mbar}$). L'ammoniac réagit avec le gaz précurseur organométallique à la surface du substrat chauffé autour de $1050 \text{ }^\circ\text{C}$. Typiquement, la source d'élément III est du triméthylgallium (TMGa) ou triéthylgallium (TEGa). Les vitesses de croissance plus faibles, de l'ordre de $1-5 \mu\text{m/h}$, permettent la synthèse de couches relativement épaisses de GaN avec la possibilité de réaliser des interfaces abruptes nécessaires à la réalisation de structures actives à multicouches. Néanmoins, la densité de dislocations typique dans les couches épitaxiées reste élevée, de l'ordre de $10^9-10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

Épitaxie par jet moléculaire (MBE pour molecular beam epitaxy en anglais). Pour cette technique, la synthèse de GaN s'effectue dans un environnement sous ultravide où la surface du substrat est exposée, à haute température ($\sim 800^\circ\text{C}$), directement aux flux atomiques des espèces. L'évaporation du Ga est obtenue par une source à effusion chauffée à haute température ($\sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$). Le flux de N peut être obtenu de plusieurs manières : par une source gazeuse utilisant l'ammoniac ou par une source cyclotron ou radiofréquence générant toutes les deux un plasma à partir de gaz N_2 . Cette dernière est la plus couramment utilisée et fait référence à la PA-MBE (pour Plasma-assisted MBE en anglais). Cette technique est parfaitement adaptée à la réalisation de structures multicouches complexes car elle permet un très bon contrôle des interfaces et des vitesses de croissance, et donc des épaisseurs de matériau déposé. L'environnement ultravide permet la caractérisation in-situ de l'évolution de l'épaisseur et de la morphologie de la couche par diffraction des électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED). De plus, cela permet la synthèse de matériau d'une grande pureté (faible concentration d'impureté notamment d'oxygène). Cependant, la vitesse de croissance est faible ($\leq 1 \mu\text{m/h}$). Ainsi, la réalisation de couches épaisses n'est pas envisageable par cette technique.

Ces trois techniques présentent des avantages et inconvénients qui peuvent être mis à profit suivant les applications visées. Dans l'industrie, la MOVPE s'est imposée pour la fabrication de dispositifs (LEDs, LDs et HEMTs) tandis que la HVPE est majoritairement utilisée pour la réalisation de « substrat freestanding » de GaN. Le coût élevé et sa complexité de mise en œuvre (ultra-vide) font que la PA-MBE peine à s'implanter majoritairement dans un environnement industriel. Néanmoins, cette technique permet la fabrication de structure de basse dimension (dizaines de nm) d'une grande pureté ce qui est très intéressant et convoitée pour la miniaturisation des dispositifs.

ii. Substrats utilisés

Parmi les nombreux substrats envisageables, trois sont usuellement utilisés pour la croissance épitaxiale de nitrures d'éléments III : le saphir (Al_2O_3), le carbure de silicium (SiC) et le silicium (Si). Leurs principales caractéristiques (paramètre de maille, coefficient d'expansion thermique, tailles disponibles) peuvent être retrouvées dans les références bibliographiques^{29,30}. Le SiC a le plus faible désaccord de maille avec le GaN (~3%) ce qui limite la formation de défauts dans ce dernier. Par contre la différence de coefficients d'expansion thermique (~ 20%) induit une contrainte en tension dans la couche épitaxiée lors du refroidissement à température ambiante. Cela génère des fissures dans le film mince endommageant fortement sa qualité. Dans le cas du saphir, la différence de paramètres de maille est de ~15% et de coefficients thermiques de ~-12%. Celui-ci induit donc une contrainte en compression sur la couche de GaN épitaxiée. Cela ne génère pas de fissure mais il existe une forte densité de défauts dans le film mince. Pour le silicium, son désaccord de maille (~-17%) et sa très grande différence d'expansion thermique (~-114%) induisent une forte contrainte en tension dans la couche épitaxiée. Cependant, ce matériau est toujours le plus répandu dans la microélectronique. En effet, son utilisation comme substrat permet de faciliter l'intégration des dispositifs à base de III-N avec les technologies silicium. De plus, la grande disponibilité de substrats de diamètre important et à bas coût rend le silicium très attractif pour la fabrication de dispositifs.

iii. Mécanisme de croissance

Tout d'abord, il est nécessaire de décrire les différentes étapes qui gouvernent le processus de croissance d'un matériau sur un substrat. Ici, on ne prend pas en compte les réactions chimiques qui interviennent dans la phase vapeur pour les techniques HVPE et MOVPE. Pendant la croissance, le substrat est à haute température. L'énergie thermique associée permet l'activation de certains phénomènes physiques mis en jeu pendant la croissance (adsorption, désorption, diffusion) représentés en Figure I- 7.

Les constituants du matériau à épitaxier arrivent à la surface du substrat sous forme d'atomes ou de molécules simples en phase gazeuse. Les espèces ont une probabilité d'être incorporées à la surface pendant un court instant au cours duquel elles diffusent en surface (on les appelle alors adatoms) jusqu'à trouver un site énergétiquement favorable. Sinon, les espèces désorbent sans participer à la croissance. Si leur temps de résidence en surface est assez long, deux adatoms ou plus peuvent former un agrégat (ou cluster) qu'on appelle un germe de nucléation. Il existe une taille critique au-delà de laquelle l'extension du germe devient favorable. En deçà de cette taille, il faut surmonter une barrière d'énergie (la barrière de nucléation). Il est donc plus favorable pour un atome de s'incorporer sur un bord de marche ou à un cluster déjà formé et de taille surcritique.

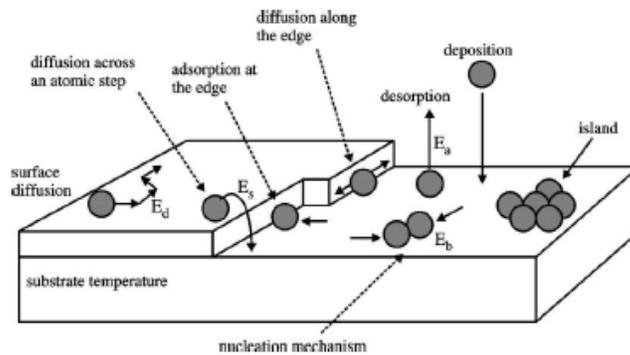


Figure I- 7 : Illustration des différents phénomènes physiques qui peuvent intervenir à la surface lors de la croissance d'un matériau.

Trois modes de croissance furent classifiés en 1958 par E. Bauer selon des critères thermodynamiques. Ces modes de croissance sont liés aux énergies libres de surface et d'interface des premiers plans atomiques et sont aussi influencés par la contrainte dans le matériau épitaxié. Ces modes, représentés en Figure I- 8, sont : la croissance bi-dimensionnelle (2D), tri-dimensionnelle (3D) ou une combinaison des deux (2D-3D).

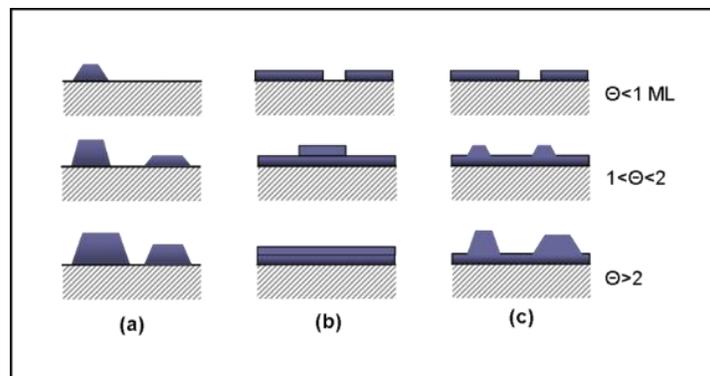


Figure I- 8 : Représentation schématique des trois modes de croissance (a) VM, (b) FM, (c) SK.

Le mode *Frank Van der Merwe* (FM) : l'énergie de surface du substrat est supérieure à l'énergie de surface de la couche mince et de l'énergie d'interface. Ce processus 2D correspond à une croissance couche atomique après couche atomique. La formation de plans inclinés est bloquée par une barrière énergétique (Ehrlich-Schwoebel) élevée. Dans ce cas, les espèces adsorbées à la surface s'incorporent préférentiellement à un bord de marche qui amène à une expansion du plan atomique 2D dite par avancée de marche.

Le mode *Volmer-Weber* (VM) : l'énergie de surface du substrat est inférieure à l'énergie de surface de la couche mince et de l'énergie d'interface. Ce processus 3D, correspond à la nucléation puis croissance d'îlots directement sur le substrat. Cette configuration permet la relaxation élastique de la contrainte.

Le mode *Stranski-Krastanov* (SK) : Ce processus 2D puis 3D, correspond à une croissance intermédiaire entre les deux précédents modes. La croissance commence couche par couche, puis après une épaisseur critique atteinte, celle-ci n'est plus énergétiquement favorable. La croissance continue par la formation d'îlot sur la surface 2D épitaxiée. Cette configuration évite la création de dislocations à l'interface et elle permet d'obtenir des îlots cohérents.

Ces modes de croissance donnent lieu à des géométries de dépôt très différentes (2D ou 3D) qui vont relaxer la contrainte de manière élastique ou plastique. Pour un matériau et un substrat donné, il est possible, dans une gamme restreinte, de favoriser un mécanisme plutôt qu'un autre en jouant sur les paramètres de croissance (température de substrat et flux d'espèces incidentes). On peut également se servir d'espèces surfactantes qui permettent de modifier les énergies de surface mises en jeu. Ainsi, suivant les objectifs fixés et les applications visées il est important de prendre en considération la technique employée, le substrat utilisé et les mécanismes de croissance mis en jeu.

1.2.1.b. Problématiques liées à l'hétéroépitaxie

i. Contrainte dans le matériau

Comme énoncé dans le paragraphe précédent, l'une des problématiques majeures de l'hétéroépitaxie est la différence de paramètre de maille (dans le plan) et de dilatation thermique entre le substrat et la couche épitaxiée. Cela a pour effet de dégrader de façon plus ou moins importante la qualité de cette dernière. De manière générale, la couche mince épitaxiée a une épaisseur bien plus faible que celle du substrat massif. C'est donc elle qui va se déformer sous la contrainte biaxiale (uniforme dans le plan) imposée par le substrat lors de la croissance.

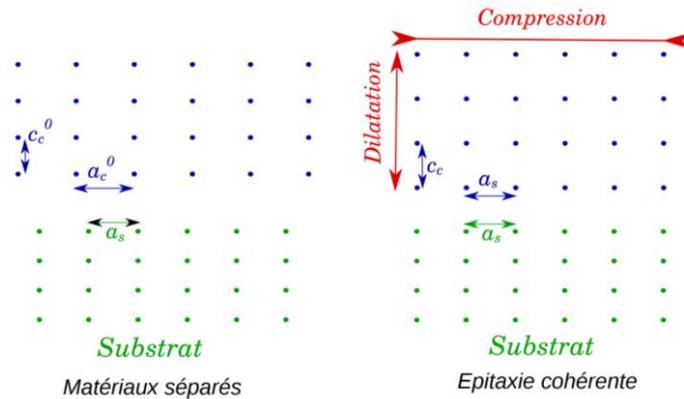


Figure I- 9 : Représentation de la déformation du réseau cristallin lors de la mise en contrainte du matériau hétéroépitaxié sur un substrat. Sur le schéma à gauche, a_c^0 et c_c^0 représente le paramètre de maille du matériau isolé dans le plan et hors du plan respectivement. Ici, a_c^0 est supérieur à a_s . Donc pour une épitaxie cohérente, le matériau est en compression dans le plan et en dilatation hors du plan (schéma à droite).

Comme présenté dans la Figure I- 9 le matériau épitaxié adapte son paramètre de maille afin de l'accommoder à celui du substrat massif. La contrainte est dite compressive lorsque le paramètre de maille dans le plan de la couche, a_c , est plus grand que le paramètre de maille dans le plan du substrat, a_s .

A l'inverse, la contrainte est dite extensive lorsque le paramètre de maille de la couche est plus petit que celui du substrat. Dans les deux cas, le paramètre de maille hors du plan subit une déformation inverse pour accommoder la déformation subie dans le plan (déformation tétragonale). L'énergie emmagasinée dans la couche mince peut être relaxée suivant un régime élastique ou un régime plastique. Dans le premier régime, la déformation est réversible. Cette déformation est décrite par sa composante dans le plan $\varepsilon_{\parallel} = (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})/2$ et sa composante normale au plan, $\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_{zz}$ qui s'écrivent :

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{a_c - a_0}{a_0} \quad \text{Eq. 2}$$

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{c_c - c_0}{c_0} \quad \text{Eq. 3}$$

avec a_c et c_c les paramètres de maille contraints de la couche épitaxiée et a_0 et c_0 les paramètres de mailles relaxés du matériau. Une valeur négative de la déformation correspond à une compression et une valeur positive à une dilatation.

Lorsque la contrainte imposée par le substrat massif sur la couche mince est trop importante, on atteint le deuxième régime dit plastique. L'énergie élastique accumulée dans le matériau franchit sa limite d'élasticité ou seuil de résistance. Cette énergie peut s'exprimer en fonction de la contrainte, σ , et de la déformation, ε , subie par la structure épitaxiée par unité de volume. Or, dans le cas de la croissance d'une couche mince, la

contrainte et la déformation sont uniformes dans le plan, ainsi on exprime l'énergie par unité de surface comme suit :

$$\frac{E_{\text{élastique}}}{S} = \frac{1}{2} \sigma \cdot \varepsilon \cdot h_c \quad \text{Eq. 4}$$

où h_c correspond à l'épaisseur critique de la couche mince pour laquelle la relaxation par formation de défauts cristallins (dislocations, fissures...) est plus favorable énergétiquement. Sa valeur dépend de paramètres intrinsèques au matériau, du substrat et des conditions de croissance.

Lors d'une variation de température, le substrat exerce une contrainte thermoélastique sur la couche mince due à leur différence d'expansion thermique. La déformation thermique, $\varepsilon_{\text{thermique}}$ de la couche épitaxiée peut être définie par :

$$\varepsilon_{\text{thermique}} = \int_{T_1}^{T_2} [\alpha_s(T) - \alpha_c(T)] dT \quad \text{Eq. 5}$$

$$\text{avec } \alpha = \frac{1}{a} \cdot \frac{\partial a}{\partial T}$$

où α_s et α_c sont les coefficients d'expansion thermique du substrat et de la couche respectivement, a le paramètre de maille du matériau et T_1 et T_2 sont les températures initiale et finale.

Pour les nitrures d'éléments III, la température de croissance est généralement élevée ($500 \text{ °C} < T_{\text{croissance}} < 1200 \text{ °C}$). Ainsi, lors du refroidissement à T_{ambiante} , on peut identifier deux cas :

- $\alpha_s < \alpha_c$: la déformation est négative ; la contrainte thermoélastique subie par la couche épitaxiée est expansive dans le plan.

- $\alpha_s > \alpha_c$: la déformation est positive ; la contrainte thermoélastique subie par la couche épitaxiée est compressive dans le plan.

Le processus de relaxation est graduel et peut être défini par un taux de relaxation, τ , variant entre 0, couche totalement contrainte, et 1, couche totalement relaxée. La déformation totale de la structure peut être exprimée en fonction des déformations mécanique et thermoélastique comme suit :

$$\varepsilon = (1 - \tau) \varepsilon_{\text{mécanique}} + \varepsilon_{\text{thermique}} \quad \text{Eq. 6}$$

Quand le taux de relaxation est nul, la croissance est dite pseudomorphique, la couche épitaxiée est entièrement contrainte par le substrat, avec une déformation réversible. Pour un taux de relaxation égal à 1, la croissance est dite métamorphique.

ii. Création de défauts

Une contrainte trop importante imposée par le substrat sur la couche épitaxiée est dommageable pour sa qualité cristalline. Avec les substrats évoqués précédemment (saphir, SiC, Si), la relaxation plastique par formation de défauts dans la couche mince intervient systématiquement pendant la croissance de nitrures d'éléments III. Les défauts majoritaires sont les dislocations. Trois catégories de dislocations peuvent être identifiées suivant leur sens de propagation et leur amplitude représentée par un vecteur \vec{b} appelé « vecteur de Burgers ». Les dislocations coins peuvent être considérées comme l'ajout d'un demi plan atomique dans la structure cristalline, Figure I- 10(a). Le vecteur de Burgers est parallèle à l'axe \vec{a} et égale à $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$. Les dislocations vis ont un vecteur de burger parallèle à l'axe \vec{c} et égal à $\langle 0001 \rangle$, Figure I- 10-b. Les dislocations mixtes sont des combinaisons des deux précédentes. Le vecteur de Burgers est parallèle à la direction $\vec{a} + \vec{c}$ et égale à $1/3 \langle 11\bar{2}3 \rangle$.

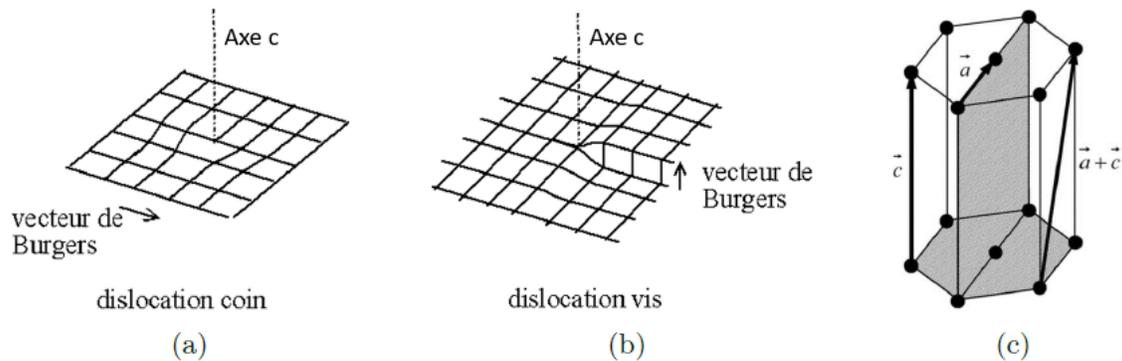


Figure I- 10 : Schéma des dislocations (a) coins, (b) vis. (c) Directions des vecteurs de Burgers suivant le type de dislocations dans la structure wurtzite.

De plus, d'autres défauts peuvent être présents dans les matériaux de nitrures d'éléments III³¹. Les fautes d'empilements dans le plan (BSF pour basal stacking fault en anglais) correspondent à l'inclusion d'un segment cubique dans la phase wurtzite. Une BSF de type I₁, I₂, I₃ est l'insertion d'un, deux ou plus de trois plans atomiques dans la structure cristalline initiale.

Des inversions de polarité peuvent également être générées lors de la croissance. Cela se traduit par une partie du cristal avec une polarité métal et l'autre avec une polarité azote. A l'interface, des parois d'inversion de domaines (IDB pour inversion domain boundary en anglais) permettent d'accommoder les deux polarités³².

Des fissures macroscopiques dans les couches minces peuvent être aussi observées. Cette relaxation plastique particulière intervient quand la contrainte en tension est très élevée dans le matériau. Typiquement, ces défauts sont créés lors du refroidissement de couches minces de GaN sur SiC et Si^{33,34}.

Des absences de matière (cavités) peuvent aussi être observées dans la couche épitaxiée^{35,36}. Ces défauts peuvent présenter des formes de tunnels parallèles à l'axe de croissance (nanopipe en anglais), ou de pyramides avec des facettes spécifiques. Ils se retrouvent majoritairement à l'interface avec le substrat ou entre domaines ayant subi une coalescence. Le mécanisme générant ces cavités n'est pas encore clairement établi. La Figure I- 11 présente schématiquement ces différents types de défauts pouvant apparaître dans les matériaux III-N. Ces divers types de défauts peuvent se comporter comme des sites de recombinaison non radiative de porteurs de charge. Cela réduit grandement l'efficacité des dispositifs émetteurs de lumière^{37,38}. C'est pourquoi il est primordial d'améliorer la qualité cristalline afin d'augmenter la performance des dispositifs à base de nitrures d'éléments III.

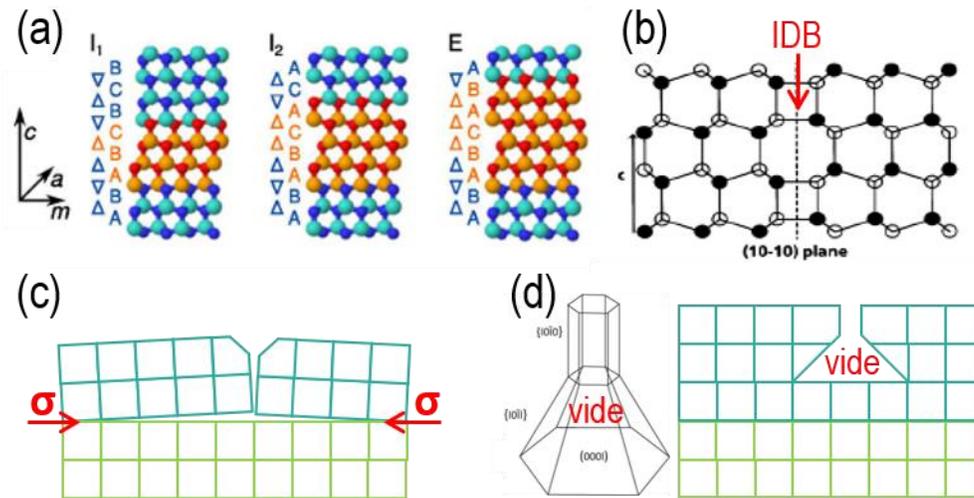


Figure I- 11 : Schéma des différents types de défauts. (a) Défaut d'empilement. (b) Inversion de polarité. La flèche rouge indique la paroi d'inversion des domaines de polarité différente. (c) Fissuration d'un matériau épitaxié (bleu) lors d'une forte mise en tension (flèches rouges) induit par le substrat (vert). (d) Formation de cavité dans un matériau épitaxié (bleu) sur un substrat (vert).

1.2.1.c. Stratégie d'amélioration de la qualité cristalline

A l'heure actuelle, les dispositifs à base de semiconducteurs III-N produits au niveau industriel utilisent des couches qui présentent des densités de dislocations très élevées, de l'ordre de 10^9 - 10^{10} cm⁻². Bien que ces dispositifs s'accommodent plutôt bien de la présence de défauts étendus, l'amélioration de la qualité cristalline reste toujours un enjeu majeur. C'est pourquoi beaucoup de stratégies ont été étudiées et mises en place industriellement pour réduire ces défauts étendus et ainsi améliorer les propriétés des dispositifs à base de III-N.

i. Augmentation de l'épaisseur

Une première méthode très simple à utiliser est d'augmenter l'épaisseur de la couche épitaxiée. Plusieurs travaux expérimentaux ont montré une nette diminution de la densité de dislocation de 10^{10} à 10^5 cm^{-2} pour une augmentation de plusieurs mm^{39-41} . Des travaux théoriques ont modélisé cette réduction par la réaction des dislocations avec d'autres dont le vecteur de burger est opposé et/ou avec des défauts ponctuels³⁹. La Figure I- 12 présente l'évolution de la densité de dislocation en fonction de l'épaisseur de la couche épitaxiée réalisé par HVPE. Cette méthode est très adaptée pour la HVPE qui présente une vitesse de croissance très élevée. Cependant, une quantité considérable de matière est nécessaire pour atteindre de faible densité de défauts, ce qui représente un coût considérable. Cette approche bien qu'efficace n'est donc pas optimale.

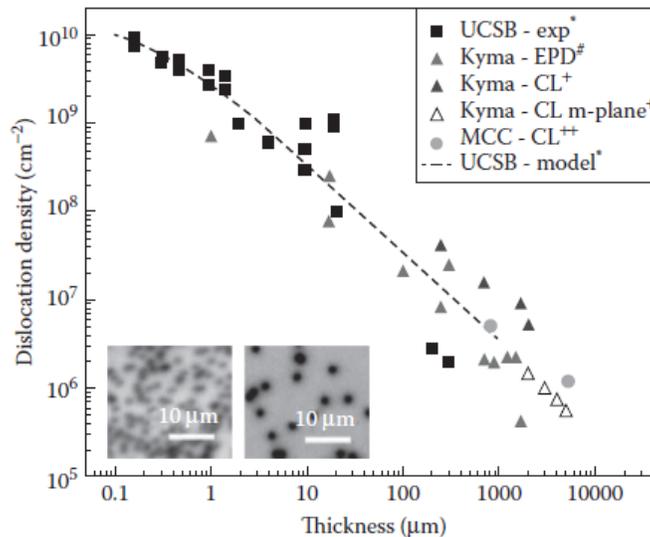


Figure I- 12 : Evolution de la densité de dislocation en fonction de l'épaisseur de GaN épitaxié par HVPE⁴².

ii. Ajout d'une couche de nucléation

Cette méthode consiste à ajouter une couche de nucléation, appelée couche tampon (ou buffer layer en anglais) réalisée à basse température à l'interface entre le substrat et la couche de GaN. La mise au point de cette méthode avec une couche d' AlN^9 en 1986 et de GaN^{10} en 1991 a permis l'essor des dispositifs à base de matériaux III-N. Il a été démontré que l'ajout de cette couche supplémentaire diminue la rugosité de surface, favorise la nucléation et diminue la contrainte en tension, induit par le substrat, dans la couche épitaxiée^{43,44}. Ainsi, la couche épitaxiée présente une densité de défauts plus faible^{45,46}. Plus spécifiquement, une densité de dislocation de l'ordre de 10^8 cm^{-2} a été rapportée⁴⁶. De nos jours, cette méthode est largement

implémentée dans les procédures de croissance usuelles. Néanmoins, de nombreuses variations sur les conditions et paramètres utilisés (température, compositions et concentrations des matériaux III-N et alliages, dopage, épaisseurs, morphologies...) ⁴⁶⁻⁵².

iii. Reprise de croissance par épitaxie latérale

Une autre méthode pour diminuer la densité de dislocations dans la couche mince est la reprise de croissance par épitaxie latérale (ELOG pour epitaxial lateral overgrowth en anglais). Celle-ci est basé sur deux principes : l'épitaxie sélective et la croissance anisotrope. Ce dernier peut être contrôlé par les conditions de croissance utilisées en MOVPE ⁵³⁻⁵⁵ et HVPE ^{56,57}. Plusieurs étapes sont nécessaires à la réalisation de cette méthode, divers optimisations et variantes existent. De manière non exhaustive, on peut citer : l'ELOG à 1 étape, 2 étapes, 3 étapes, l'ELOG par contrôle des facettes, la penedo-épitaxie... ⁵⁸⁻⁶³ La densité de dislocation rapportée pour ces méthodes est de l'ordre de 10^7 cm^{-2} et peut atteindre 10^5 - 10^6 cm^{-2} dans des zones restreintes.

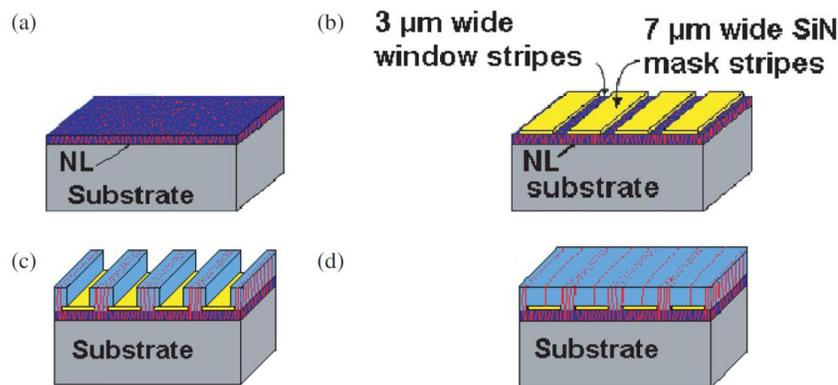


Figure I- 13 : Représentation schématique des étapes clés du procédé ELOG. (a) Croissance d'une couche de nucléation sur le substrat. (b) Dépôt du masque. (c) Reprise de croissance jusqu'à coalescence (d).

Les différentes étapes technologiques du procédé ELOG à 1 étape, représentées schématiquement en Figure I- 13, sont données ci-dessous ⁶⁴ :

- (a) Croissance d'une couche de nucléation à basse température comme présenté précédemment.
- (b) Dépôt d'un masque diélectrique ((SiO₂ ou SiN usuellement) sur la surface. Des ouvertures dans le masque sont réalisées par des étapes de lithographie et gravure chimique.
- (c) Epitaxie sélective de GaN dans les ouvertures du masque. Dans cette zone, la densité de dislocation est identique à celle obtenue par épitaxie directe sur une couche de nucléation ($\sim 10^8$ cm^{-2}).

(d) Croissance latérale de GaN favorisée par les conditions de croissance utilisées. La coalescence de ces domaines constitue la couche mince 2D de GaN. Dans ces zones restreintes, au-dessus du masque, la densité de dislocation est diminuée ($\sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$). Toutefois, il est à noter que la frontière de coalescence est aussi source de défauts ce qui réduit la zone utilisable de GaN.

Cette méthode est efficace pour limiter la propagation des dislocations dans de larges zones, localisées au-dessus du masque. Cependant beaucoup d'étapes techniques sont nécessaires à la bonne réalisation de ce procédé. De plus, sa mise en œuvre reste complexe du fait des nombreux paramètres (conditions de croissance et fabrication du masque). Enfin, les zones avec une densité de défaut importante représentent un gaspillage d'une quantité de matière considérable.

iv. Croissance de nanostructures

Les nanofils (NWs pour nanowires en anglais) de III-N sont l'objet d'un grand intérêt depuis des années pour diverses applications dans les domaines l'optoélectronique⁶⁵⁻⁷¹. La synthèse de ces nanostructures (diamètre de l'ordre de quelques dizaines de nm pour une hauteur de l'ordre du μm) est très bien adaptée à la MBE. Cette technique a démontré la possibilité d'obtenir des nanofils d'une grande pureté et qualité cristalline sur de nombreux substrats cristallins malgré une différence de paramètre de maille importante⁷². Cela provient de la géométrie des nanofils, c'est-à-dire leur grand rapport d'aspect volume/surface de contact, qui retarde la formation de dislocations (en termes d'épaisseur critique) et limite leur propagation dans la partie inférieure des nanofils. La relaxation de la contrainte peut se faire par déformation élastique aux surfaces libres⁷³ et si elles apparaissent, les lignes de dislocations sont déviées vers les facettes latérales⁷⁴.

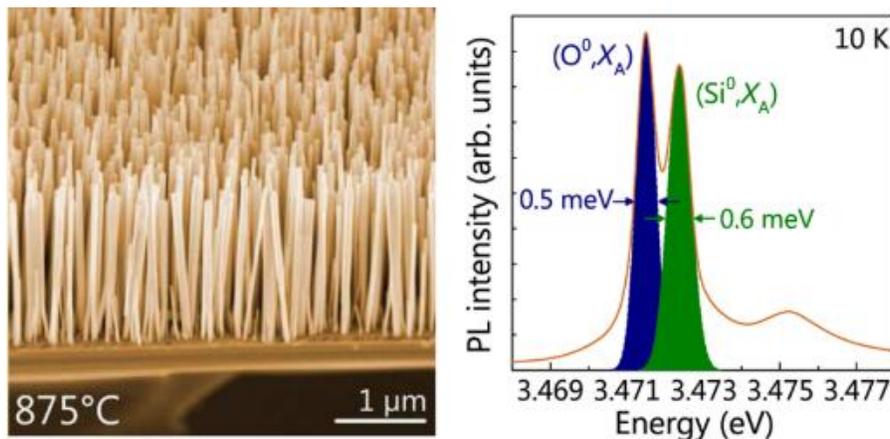


Figure I- 14 : Spectre de photoluminescence, à 10 K, d'une assemblée de nanofils de GaN épitaxiés sur silicium par PA-MBE⁷⁵.

Dans le cas des nanofils de GaN, les spectres de photoluminescences attestent de l'absence de défauts et de leur grande qualité cristalline. Dans le cas de nanofils sur un substrat de Si, présenté en Figure I- 14, les pics correspondant aux recombinaisons des excitons ont été mesurés avec une largeur comparable à l'état de l'art pour le GaN « freestanding » obtenu par HVPE⁷⁵. Bien que les nanofils présentent de nombreux avantages, leur utilisation pour la réalisation de dispositifs a du mal à pénétrer le monde industriel. Une optimisation du contrôle de leur localisation, de leur uniformité et leur intégration dans des dispositifs fonctionnels restent des défis importants. En effet, les mécanismes régissant la croissance des nanofils dit « auto-assemblée ou organisée » amène à une distribution de morphologie (diamètre, hauteur) et de densité. Cela entraîne notamment des difficultés pour contacter efficacement les nanofils pour des nanodispositifs.

Pour pallier à cela, de récents travaux proposent une approche par épitaxie sélective (SAG pour selective area growth en anglais) où la croissance des nanofils s'effectue à travers de petites ouvertures dans un masque⁷⁶⁻⁷⁸. L'amélioration de l'homogénéité et de la localisation des nanofils a été démontrée sur Si(111) avec un masque en titane comme on peut le voir sur la Figure I- 15⁷⁶. Depuis, la croissance SAG de nanofils de GaN a été démontrée sur de nombreux substrats avec des masques de natures diverses⁷⁷⁻⁸³. Cependant, cette approche prometteuse complexifie le procédé de synthèse de nanofils de GaN. L'homogénéité de celle-ci dépend à la fois de la qualité du masque (contrôle du diamètre d'ouverture, surface propre et lisse...) mais aussi de la croissance (nucléation sélective sur le substrat).

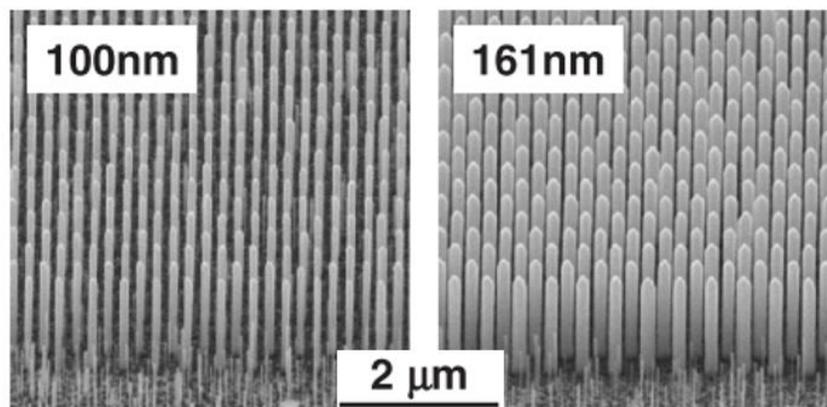


Figure I- 15 : Images MEB de nanofils de GaN obtenus par épitaxie sélective à travers les ouvertures du masque sur un substrat de silicium.⁷⁶

v. Réalisation de structures par gravure

Une approche intéressante est de combiner les techniques précédentes afin d'en cumuler les avantages. L'approche par enrobage de vide⁸⁴ (embedded void approach en anglais) est réalisée en quatre étapes (voir Figure I- 16) :

- (a) Croissance d'une couche de nucléation à basse température et d'une couche épaisse de GaN. Cette dernière présente une densité de dislocations typique ($\sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$) comme présenté précédemment.
- (b) Gravure ionique assistée par plasma de la couche épitaxiée pour former des nanofils. Cette étape suppose que les défauts présents dans la couche sont gravés plus rapidement que les zones sans défauts. Ainsi la formation des structures filaires par gravure simple permet d'éviter de nombreuses étapes supplémentaires technologiques (exemple : lithographie).
- (c) Reprise de croissance jusqu'à coalescence pour former la couche mince 2D de GaN. Durant cette étape, des cavités ou « vides » sont formés entre les nanofils. Ces surfaces libres réagissent comme des « pièges » pour les dislocations. La croissance d'une couche plus épaisse au-dessus de ce « réseau de vide » permet la diminution par un facteur 10^2 de la densité de dislocations⁸⁴.

Les étapes nécessaires à la mise en œuvre de cette technique sont moins complexes en comparaison de l'ELOG, néanmoins une quantité importante de matière reste gaspillée lors des premières étapes.

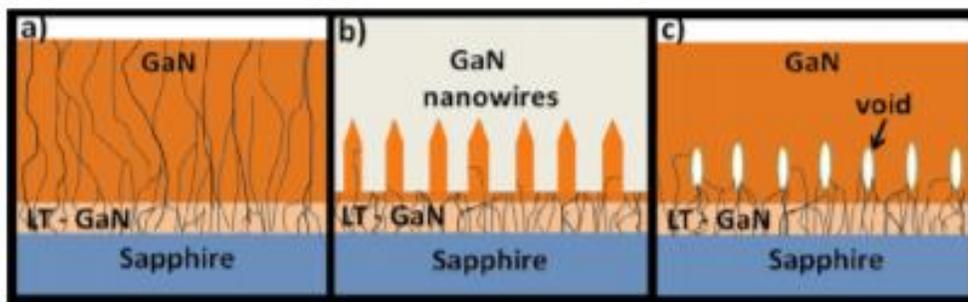


Figure I- 16 : Représentation schématique des étapes principales du procédé « par enrobage de vide »⁸⁴. (a) Croissance de GaN sur Saphir. (b) Formation des structures colonnaires par gravure. (c) Reprise de croissance jusqu'à coalescence. Les dislocations traversantes représentées par les lignes noires se retrouvent piégées dans les cavités.

Dans ce paragraphe, nous avons détaillé plusieurs approches développer pour améliorer la qualité cristalline du GaN. Bien qu'elles permettent une diminution de la densité de dislocation, plus ou moins importante sur des zones plus ou moins larges, aucune n'apparaît comme optimale. De nombreux travaux tentent d'optimiser les diverses étapes inhérentes à chacun des procédés. Or l'accumulation et la complexification des étapes peuvent rendre les procédés difficiles à mettre en place dans l'industrie. Ainsi, il semble indispensable de s'intéresser à d'autre systèmes ou techniques.

1.2.2. Hétéroépitaxie sur substrat ultimement mince

1.2.2.a. Principe et intérêt

Historiquement, l'utilisation d'un substrat lamellaire a été employée pour faire croître un autre matériau lamellaire. Cette technique, appelée « Epitaxie de van der Waals », a été introduite par Koma et al. en 1984⁸⁵. Un matériau lamellaire est constitué d'un empilement de plans atomiques faiblement liés entre eux (interaction de van der Waals), tandis que la force de liaison entre les atomes d'un même plan est forte (liaisons covalentes). Un exemple typique est le graphite. De même, lors d'une épitaxie de van der Waals, l'interaction à l'interface entre les deux matériaux est régie par des forces de type van der Waals. Celles-ci proviennent de l'interaction entre dipôles permanents ou induits et regroupent les interactions de Keesom, Debye et London. L'énergie potentielle de ce type d'interactions est proportionnelle à l'inverse de la distance entre dipôle à la puissance 6. Cette énergie est de l'ordre de 0.5-3 kJ/mol. En comparaison, l'énergie potentielle des liaisons chimiques (covalentes, ioniques, métalliques) est de l'ordre de 100 kJ/mol. Les liaisons covalentes ou ioniques sont celles mises en jeu à l'interface substrat/matériau dans le cas de l'hétéroépitaxie conventionnelle (Figure I- 17) mais aussi entre les atomes des plans atomiques des cristaux.

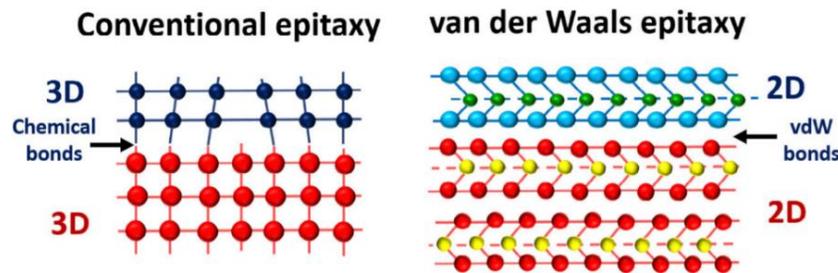


Figure I- 17 : Représentation schématique de la configuration conventionnelle (droite) par épitaxie d'un matériau 3D sur un substrat massif et de la configuration van des Waals (gauche) par épitaxie d'un matériau 2D sur un substrat lamellaire.⁸⁶

Le terme quasi-épitaxie de van der Waals correspond à une situation hybride qui associe un matériau lamellaire à un matériau 3D ou inversement⁸⁷ (voir Figure I- 18). La faisabilité d'une telle hétéroépitaxie a été démontrée par Koma et al.⁸⁸ puis par Löher et al.⁸⁹. Dans le premier cas, le matériau lamellaire MoSe₂ a été épitaxié sur CaF₂, les deux matériaux présentant un désaccord de maille de 17%. Dans le deuxième cas, le matériau 3D CdS a été épitaxié sur un substrat lamellaire de MoTe, les deux matériaux présentant un désaccord de maille de 15%. La réalisation de ces systèmes hybrides 2D-3D, malgré de grandes différences de paramètre de maille démontre que l'utilisation de matériau lamellaire permet de s'affranchir d'une concordance quasi-parfaite des paramètres de maille des deux matériaux.

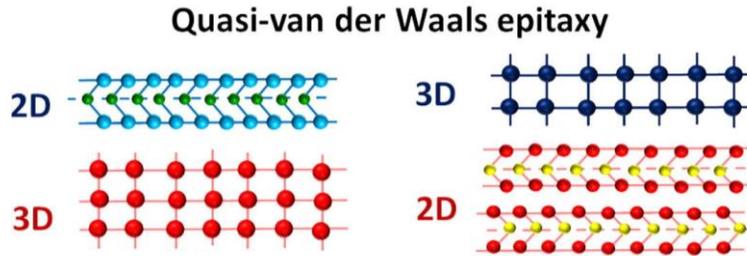


Figure I- 18 : Représentation schématique de la configuration dites « Quasi-van der Waals » : un matériau lamellaire est épitaxié sur un substrat massif (droite) ou un matériau 3D est épitaxié sur un substrat lamellaire (gauche).⁸⁶

La découverte et la manipulation de matériaux bi-dimensionnels (2D) ont remis au goût du jour l'épitaxie de van der Waals⁹⁰. On peut aujourd'hui extraire d'un matériau lamellaire un plan atomique unique dont la surface ne présente aucune liaison pendante. La synthèse de ces matériaux 2D est un domaine de recherche en plein essor.

Les trois configurations que l'on rencontre pour l'hétéroépitaxie utilisant ces matériaux 2D sont donc :

- La croissance d'un matériau 2D sur un substrat 2D.
- La croissance d'un matériau 2D sur un substrat 3D : utilisée pour la synthèse des matériaux 2D.
- La croissance d'un matériau 3D sur un substrat 2D.

C'est cette dernière configuration qui nous intéresse dans le cadre de ce travail de thèse. Elle est bien moins étudiée que les deux précédentes. En effet, la nucléation sur la surface, de très basse énergie, d'un matériau sans liaison pendante est peu favorable. Cependant, cette configuration peut se révéler d'un grand intérêt pour la croissance de matériaux dont l'hétéroépitaxie conventionnelle présente des difficultés, comme celle des nitrures d'éléments III. En effet, l'hétéroépitaxie conventionnelle, le substrat est massif. Son épaisseur est très largement supérieure à celle de la couche mince. De ce fait, c'est le substrat qui impose sa structure et génère des contraintes dans la couche synthétisée. L'utilisation d'un substrat d'une épaisseur inférieure à celle de la couche mince semble une technique intéressante pour limiter la génération de contrainte et de défauts étendus dans cette dernière.

Dans cette configuration non conventionnelle, le substrat ne serait plus rigide mais il se déformerait rapidement sous la contrainte exercée par la couche épitaxiale en croissance. Ce mécanisme conduirait à une compliance du substrat, c'est-à-dire qu'il pourrait s'adapter à différentes structures cristallines et à différentes valeurs de paramètre de maille de matériau épitaxié. On peut espérer une diminution, voire l'absence de contrainte dans la couche épitaxiée. Ainsi, une amélioration exceptionnelle de la qualité cristalline pourrait être atteinte. Le graphène, cristal bi-dimensionnel emblématique, est un très bon candidat pour jouer le rôle de substrat ultimement mince pour tenter d'y épitaxier des couches de GaN qui souffrent d'un manque de substrat natif.

1.2.2.b. Propriété du graphène

Le graphène, l'une des formes allotropiques du carbone, est un plan monoatomique d'atomes de carbone disposés en nid d'abeille. L'empilement de ces plans constitue le graphite⁹¹. L'étude théorique des propriétés électroniques du graphène⁹² et son observation expérimentale⁹³ datent du siècle dernier. Mais c'est en 2004 qu'une méthode simple, par exfoliation mécanique, a permis l'isolement d'un plan unique de graphène et l'étude de ses propriétés. Ces travaux furent récompensés par le prix Nobel de physique en 2010 et ils ont donné un élan à de nombreuses activités liées aux matériaux 2D^{94,95}.

i. Structure cristallographique

L'arrangement en nid d'abeille donne deux types de géométrie en bord de cristal : armchair ou zigzag (Figure I- 19). Sa structure cristallographique est un réseau hexagonal avec une maille élémentaire constituée de deux atomes de carbone. Les atomes de carbone plus proches voisins sont distants de $a = 1.42 \text{ \AA}$, ainsi la norme des vecteurs de base correspond à $\|a_1\| = \|a_2\| = a * \sqrt{3} = 2.46 \text{ \AA}$ et sont séparés d'un angles de 60° .

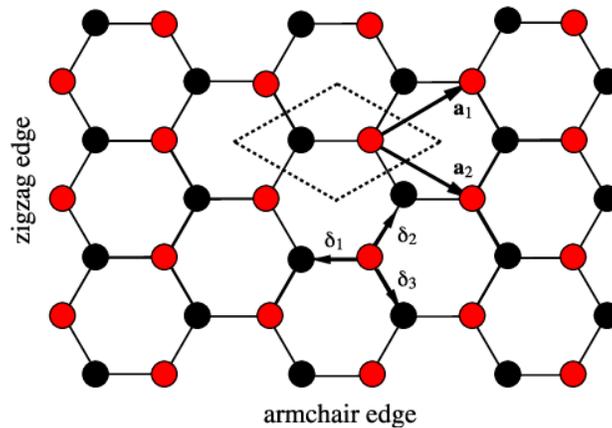


Figure I- 19 : Schéma de la structure cristallographique du graphène. Les deux atomes de carbone de la maille élémentaire, définie par les vecteurs unitaires a_1 et a_2 , sont représentés par différentes couleurs. Les vecteurs $\delta_1, \delta_2, \delta_3$ représente les directions des trois plus proches voisins d'un atome de carbone.

La nomenclature définit le graphène comme un plan monoatomique⁹¹, cependant dans la littérature, le terme graphène est usuellement employé pour un empilement de 2 à 5 monocouches. La distance qui sépare deux plans monoatomiques est de 3.35 \AA pour un empilement Bernal (séquence ABAB...) et de 3.39 \AA pour un empilement rhomboédrique (séquence ABCABC...). L'empilement Bernal est le plus favorable

énergétiquement, ainsi c'est celui observé majoritairement dans le graphène multicouche et le graphite⁹⁶. Dans la suite de ce manuscrit, la définition rigoureuse (graphène = 1 plan monoatomique) sera employée et nous préciserons le terme multicouche lorsque cela sera nécessaire. De plus, les directions et plans cristallographiques seront définis par la notation à quatre indices de Miller pour simplifier la comparaison avec ceux du GaN.

ii. Structure électronique

L'atome de carbone est constitué de 6 électrons, dont 4 électrons de valence et sa configuration électronique est $1s^2 2s^2 2p^2$. Chaque atome dans le réseau de graphène possède ainsi 3 orbitales atomiques formées par l'hybridation des orbitales s et p. Ces orbitales, séparées de 120° dans le plan, créent des liaisons chimiques (orbitales moléculaires) liante σ et anti-liante σ^* avec les trois atomes de carbone les plus proches voisins. Les liaisons σ , sont très stables et constituent la structure cristallographique du réseau en nid d'abeille du graphène. De plus, ces liaisons forment les bandes σ , très éloignées du niveau de Fermi, de la structure de bande du graphène en Figure I- 20(a). Deux autres bandes sont formées par le recouvrement des orbitales atomiques hors du plan, pz, à moitié remplies du carbone. Les bandes ainsi formées, π et π^* , se rencontrent au point K au niveau de Fermi. L'intersection au point K, des différentes bandes, définit les 6 cônes de Dirac de la première zone de Brillouin, illustrée en 3D en Figure I- 20(b). Cette caractéristique confère au graphène des propriétés électroniques spécifiques. En effet, proche de ces points K et K', la relation de dispersion est linéaire. Ainsi, le graphène peut être défini comme un semiconducteur à gap nul ou un semi-métal⁹⁷.

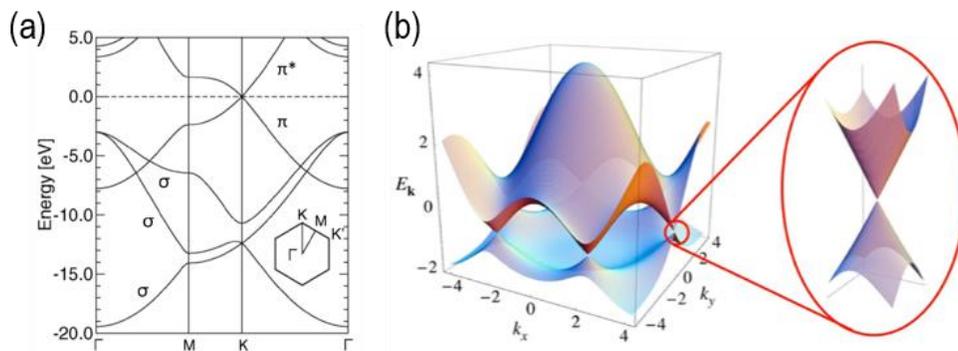


Figure I- 20 : (a) Structure de bande théorique du graphène dans la direction $\Gamma MK\Gamma$ ⁹⁸ avec un schéma de la première zone de Brillouin où les points de haute symétrie sont indiqués. (b) Représentation 3D des surfaces de valence et de conduction dans la première zone de Brillouin où les six cônes de Dirac sont représentés au voisinage du point K.

iii. Propriétés caractéristiques

Cette structure particulière confère au graphène des propriétés remarquables. La mobilité des porteurs de charge a été estimée à $2.10^5 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ théoriquement à température ambiante⁹⁹. Expérimentalement, les valeurs mesurées plus faibles sont comprises entre 10^3 - $10^4 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ suivant la technique d'élaboration¹⁰⁰⁻¹⁰². Ces variations peuvent être dues à des défauts dans la couche de graphène mais le graphène reste toujours un bon conducteur électrique. Le graphène suspendu présente aussi une bonne conductivité thermique, mesurée entre 2.10^4 et $5.10^4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, mais celle-ci diminue grandement quand le film est en contact avec un support¹⁰³. De plus, grâce à sa structure bi-dimensionnelle, le graphène est un matériau intéressant pour des applications flexibles. Il a été démontré que le graphène a une résistance à la rupture de 130 GPa¹⁰⁴ et peut être étiré de 20% sans dégrader ces propriétés électroniques¹⁰⁵. Sa faible épaisseur le rend quasi transparent à la lumière visible^{106,107}. Cependant, ces propriétés varient suivant les techniques d'élaborations. C'est pourquoi, de nombreuses méthodes sont étudiées pour élaborer le graphène afin de contrôler ses dimensions et d'améliorer ses propriétés tout en conservant sa qualité cristalline.

1.2.2.c. Elaboration du graphène

i. Exfoliation mécanique

Cette méthode simple consiste à utiliser un ruban adhésif pour exfolier plusieurs couches de graphène sur un cristal pur de graphite¹⁰⁸. Ces couches sont ensuite reportées sur un autre support. Cette étape de report est répétée plusieurs fois afin d'arracher les couches superficielles et ainsi obtenir un seul feuillet de graphène. Cette exfoliation, clivage mécanique, est rendue possible du fait des faibles interactions, de type van der Waals, entre les différentes couches empilées. Le graphène obtenu est de très bonne qualité cristalline. Cependant, les dimensions, de l'ordre de 100 μm maximum, et la présence de multicouches limite son utilisation pour de nombreuses applications. De plus, des résidus de glue provenant du ruban adhésif sont présents sur les petits domaines de graphène ou de multicouches de graphène. Une étape de recuit sous vide est nécessaire pour éliminer ces contaminations.

ii. Croissance sur SiC

Cette méthode consiste à recuire à très haute température ($> 1400^\circ\text{C}$) un substrat de SiC monocristallin¹⁰⁹⁻¹¹¹ afin de sublimer les couches superficielles. Les atomes de silicium étant plus volatiles, ceux-ci s'évaporent avant les atomes de carbone lors du recuit sous ultra-vide. Une graphitisation de la surface a

lieu. Les atomes de carbone se réorganisent à la surface du SiC grâce à l'énergie thermique pour former un plan. La première couche est très similaire au graphène. Néanmoins, elle est fortement liée au substrat et présente une relation d'épitaxie avec une super-maille ($6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$) plus grande que celle du SiC et tournée de 30° . Des liaisons covalentes peuvent être présentes entre les deux matériaux. En continuant la sublimation, une deuxième couche de carbone est formée à l'interface entre le substrat et la première couche. La nouvelle couche remplace la première et présente la même relation d'épitaxie avec le SiC. Cette couche de carbone est appelée couche tampon. La première couche est ainsi séparée du substrat et se transforme en graphène. La Figure I- 21 représente schématiquement la couche de graphène séparée de la couche tampon liée au substrat de SiC. Ce processus est communément réalisé sur la face Si du SiC qui permet un meilleur contrôle de l'orientation et du nombre de feuillets¹¹²⁻¹¹⁴. Le graphène obtenu par cette méthode est monocristallin.

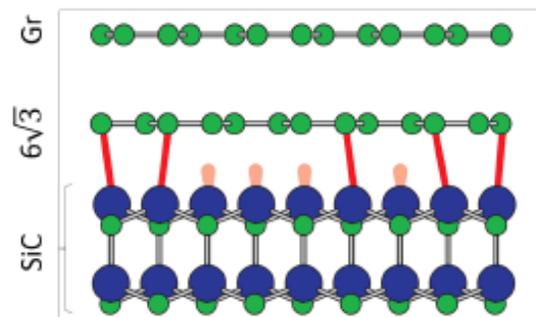


Figure I- 21 : Représentation schématique du graphène épitaxié sur SiC. La couche tampon forme des liaisons covalentes avec le SiC tandis que le graphène (Gr) est faiblement lié à la couche tampon.

iii. Dépôt chimique en phase vapeur

Ce procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour chemical vapor deposition en anglais) consiste à élaborer le graphène sur un substrat métallique jouant le rôle de catalyseur. Le gaz réactif est injecté à la surface du substrat porté à haute température. Ce gaz est constitué d'un gaz porteur inerte (H_2 ou N_2 communément) et d'un gaz précurseur constitué de molécules carbonées comme le méthane par exemple. Les molécules sont adsorbées à la surface du substrat et vont se décomposer par réaction chimique. Ces réactions sont activées grâce à l'énergie thermique et à l'effet de catalyse. Ainsi, les atomes de carbone vont former une couche de graphène en surface du substrat. De nombreux matériaux ont été étudiés comme substrat pour la croissance de graphène¹¹⁵⁻¹¹⁸. A ce jour, c'est le cuivre qui est le plus fréquemment utilisé dans l'industrie. Celui-ci se trouve en grande quantité, donc peu coûteux, et permet l'obtention de graphène de bonne qualité sur de larges surfaces. Cependant, le substrat métallique n'est généralement pas compatible avec la fabrication de dispositif en microélectronique. Le métal peut catalyser des réactions parasites qui

vont apporter des impuretés et générer des sites de nucléation non souhaités. Les atomes métalliques peuvent aussi être vus comme des contaminants ou dopants pour l'épitaxie des semiconducteurs III-N. Une étape supplémentaire de transfert de la couche de graphène est donc nécessaire pour son utilisation comme substrat d'épitaxie de GaN. Plusieurs procédés, par voie sèche (physique) ou humide (chimique), peuvent être employés pour transférer le graphène sur tout type de support¹¹⁹. Néanmoins, aucune de ces techniques ne permet un transfert idéal du graphène et peut laisser des contaminations en surface ou créer des défauts dans la couche^{120,121}.

1.2.3. Etat de l'art : GaN sur graphène

L'exploration des matériaux bi-dimensionnels pour la nanoélectronique est très récente. Comme présenté précédemment, le graphène est un candidat très prometteur comme substrat ultimement mince. En effet, il présente de nombreuses propriétés intéressantes (robustesse mécanique, transparence optique, bonne conduction électrique). Mais surtout il est possible de fabriquer du graphène de bonne qualité cristalline sur de grandes surfaces et à bas coût. De plus, la possibilité de transférer le graphène sur tout type de support est très attrayante pour l'intégration de couches épitaxiales avec d'autres technologies, notamment pour des applications flexibles. Le GaN, quant à lui, manque d'un substrat peu coûteux qui permettrait la croissance épitaxiale sans générer de défauts dans les couches déposées. C'est pourquoi, plusieurs groupes ont mené des études sur la croissance de GaN sur un substrat de graphène.

Pour mettre en œuvre cette croissance épitaxiale non conventionnelle, il peut être nécessaire de modifier les conditions usuelles de croissance du GaN. En effet, la nucléation sur une surface sans liaison pendantes, dont l'énergie est très faible, est un vrai challenge¹²². En 2014, une équipe de IBM Yorktown Heights réalise une croissance de GaN, par MOVPE, sur une surface de graphène obtenue par sublimation de SiC¹²³ (Figure I- 22). Dans ce travail pionnier, la faisabilité de l'épitaxie d'une couche monocristalline de GaN sur un matériau 2D a été établie. La possibilité de transférer la couche sans l'endommager a été démontré par cette équipe. De plus, les analyses Raman n'ont pas révélé la présence du graphène sous la couche épitaxiale après ce transfert. Les auteurs suggèrent que des liaisons faibles, de type van der Waals, à l'interface permet la séparation de la couche épitaxiale de la couche de graphène.

Cependant, dans cette étude, la réduction de la densité de dislocations espérée dans le cas d'une épitaxie de van der Waals, n'a pas été observée. Celle-ci, de l'ordre de 10^9 - 10^{10} par cm^{-2} , est comparable à celle obtenue pour une croissance standard de GaN sur SiC¹²³. Il faut noter que dans cette approche, le graphène est en relation épitaxiale avec le substrat massif de SiC. La forte densité de dislocations peut être liée à une faible compliance du graphène du fait de sa relation d'épitaxie avec le SiC. Une explication similaire pourrait

mettre en cause une « épitaxie à distance » (« remote epitaxy » en anglais) entre le GaN et le substrat monocristallin de SiC, à travers le graphène. Ce type d'épitaxie à distance a déjà été démontrée dans plusieurs cas de figure, impliquant divers matériaux 2D à l'interface entre substrat et couche épitaxiale¹²⁴.

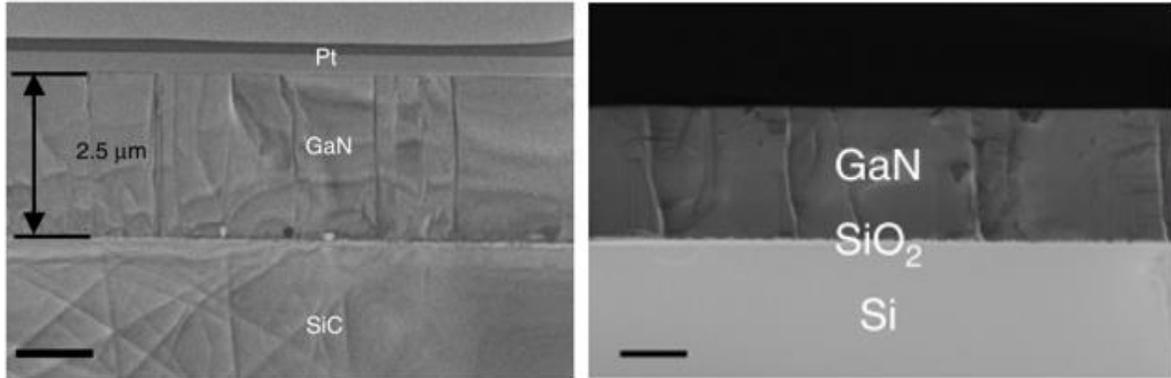


Figure I- 22 : Image MEB de la couche de GaN épitaxié sur un substrat de SiC/Graphène puis reporté sur un support de Si/SiO₂¹²³.

Nous avons vu précédemment que la croissance de structures filaires ou 3D permet d'obtenir des cristaux de GaN de grande qualité cristalline. Ainsi, plusieurs équipes ont étudié la synthèse de nano-micro structures sur du graphite¹²⁵, graphène épitaxié sur SiC^{126,127} et graphène transféré sur un substrat monocristallin¹²⁸⁻¹³¹ ou amorphe^{129,132,133}. Dans la majorité de ces études, des structures verticales ont pu être obtenues lorsque le graphène est supporté par un substrat monocristallin¹²⁸⁻¹³¹ ou avec l'ajout d'une couche ou germe de nucléation^{130,132}. Néanmoins, les structures épitaxiées présentent une orientation aléatoire dans le plan. Ainsi, une relation d'épitaxie entre le graphène et le GaN n'est pas clairement définie. Il est intéressant de noter que dans ces études, l'épitaxie à distance est sujet à controverse. D'une part, le substrat monocristallin semble améliorer la verticalité des objets épitaxiés comme le montre Heilmann et al. dans ces travaux comparatifs entre du graphène transféré sur SiO_x ou Saphir¹²⁹ (Figure I- 23(a) et (b) respectivement). D'autre part, le substrat sous-jacent au graphène ne semble pas induire d'orientation préférentielle dans le plan aux structures épitaxiées. Heilmann et al. relie la nucléation des nanostructures aux défauts du graphènes (plis, joints de grains, déchirures...) servant de sites de nucléation préférentiels (voir Figure I- 23(c) et (d)). Finalement, ces études montrent que la croissance de micro-nano structures est possible sur graphène mais les conditions amenant à une épitaxie entre le graphène et GaN sont difficiles à mettre en place.

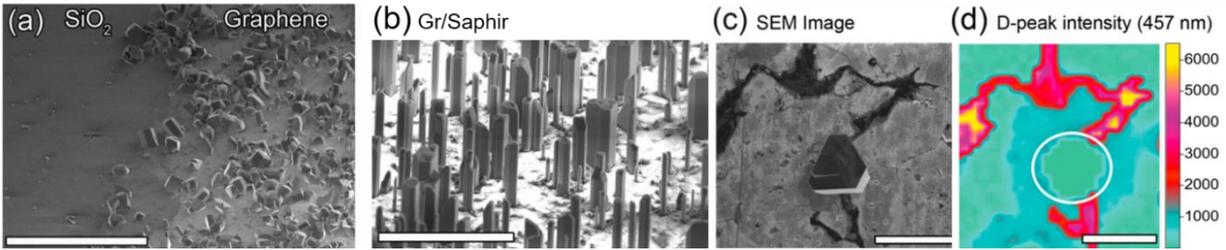


Figure I- 23 : Croissance de GaN sur graphène CVD transféré sur (a) SiO₂ et (b) sur Saphir. (c) et (d) représente une image MEB d'un microfil obtenue sur Gr/Saphir et une cartographie Raman du pic D de la même zone.¹²⁹

Actuellement, seules quelques équipes ont obtenu des nanofils verticaux ou des cristaux 3D avec une orientation basale bien définie dans le plan^{126,127,133}. Ainsi, dans ces études, la relation d'épitaxie est confirmée. Garrido et al. ont réalisé, par PAMBE, la croissance de nanofils sur du graphène multicouches (env. 15 couches) épitaxiées sur SiC¹²⁶. Une image par microscopie électronique en transmission (TEM pour transmission electron microscopy en anglais) de l'interface GaN/Gr/SiC est donnée en Figure I- 24. Les mesures de DRX montrent clairement que le GaN est aligné avec le SiC (voir Figure I- 24). Sachant que le graphène est tourné de 30° par rapport au SiC, la relation d'épitaxie dans ce système est GaN{10 $\bar{1}$ 0} || Gr{11 $\bar{2}$ 0} || SiC{10 $\bar{1}$ 0}. Bien qu'ici la distance entre le substrat et le GaN est relativement grande, encore une fois l'influence du substrat ne peut être écartée.

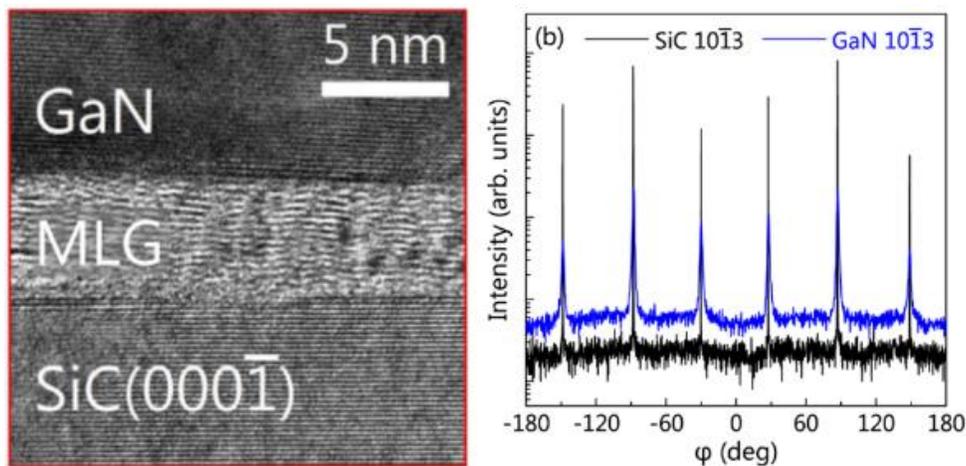


Figure I- 24 : Image TEM de l'interface SiC/Gr (multicouche)/GaN et mesures de DRX, d'une assemblée de nanofils obtenus sur du graphène multicouche, montrant l'alignement du GaN et du SiC.¹²⁶

Dans l'étude de Journot et al.¹²⁷ la même relation d'épitaxie a été observée. La cartographie de l'espace réciproque, présenté en Figure I- 25-a, révèle l'alignement entre le GaN, le SiC et la rotation de 30° de la monocouche de graphène. Ici, des structures pyramidales de GaN sont élaborées par MOVPE sur une monocouche de graphène épitaxiée sur SiC¹²⁷. Les auteurs font référence à une épitaxie à distance à travers

le graphène pour expliquer l'orientation basale commune des structures de GaN. Deux aspects sont intéressants à soulever dans cette étude. D'après les images TEM de l'interface, voir Figure I- 25-b, on observe un espacement de 3.7 Å entre le graphène et le GaN. Cet espacement, défini par les auteurs comme « gap de van der Waals », suggère la présence de liaisons faibles de type van der Waals entre les deux matériaux. De plus, l'interaction faible est mise en évidence par une expérience originale de déplacement des tétraèdres de GaN sur la surface du graphène à l'aide d'une pointe AFM. Comme on peut le voir sur Figure I- 25(c), une image MEB avant déplacement permet de connaître la position des tétraèdres. Ensuite un balayage en mode « contact » de la pointe AFM est réalisé sur la zone délimitée par un carré blanc sur la Figure I- 25(c). L'image MEB après déplacement, ainsi que la superposition des deux images montrent bien que les objets se sont déplacés en périphérie de la zone. Cependant, aucune information quantitative n'a pu être déterminée par cette expérience. Par exemple, la force nécessaire pour déplacer les tétraèdres sur la surface du graphène n'est pas connue.

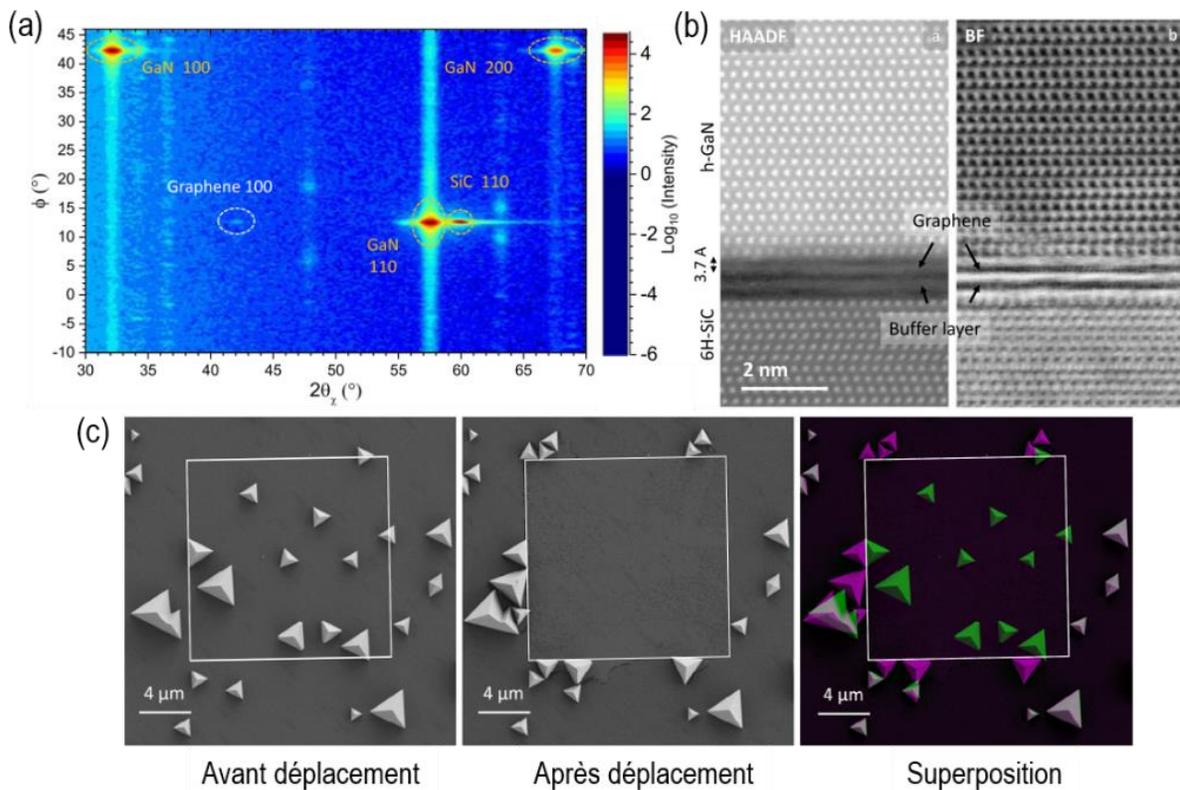


Figure I- 25 : Analyse de la croissance de tétraèdre de GaN sur graphène épitaxié sur SiC. (a) Cartographie de l'espace réciproque en GIXRD. (b) Image STEM de l'interface où le GaN est distant du graphène sous-jacent. (c) Images MEB de la zone d'intérêt avant et après déplacement des objets avec une pointe AFM. ¹²⁷

Une autre étude menée au C2N, avant mon travail de thèse, a cherché à écarter le rôle possible du substrat monocristallin massif servant de support au graphène, dans l'orientation du GaN synthétisé. Dans ce but, une épaisseur de 300 nm de matériau amorphe a été introduite pour séparer le graphène du substrat monocristallin sous-jacent¹³³. L'influence de celui-ci est donc négligeable. Tout d'abord, la croissance de nanofils, par PAMBE, a été réalisée sur du graphène polycristallin transféré sur ce support amorphe. Les nanofils sur le même grain de graphène présentent tous la même orientation basale. La Figure I- 26-a présente une image MEB d'une zone où quatre grains de graphène sont visibles. Une autre croissance a été réalisée sur des petits domaines monocristallins de graphène transféré. Ici aussi, la même orientation basale fut observée. L'étude a également permis d'identifier l'orientation relative des réseaux de GaN et de graphène. Les facettes verticales des nanofils sont alignées avec le bord des domaines hexagonaux de graphène. Dans la littérature, il est rapporté que les bords des domaines hexagonaux sont préférentiellement de géométrie zigzag¹³⁴⁻¹³⁶. La Figure I- 26-b présente cet alignement spécifique entre les deux matériaux. Ainsi, pour ce système la relation d'épitaxie est différente que dans les deux cas précédent et est définie par $\text{GaN}\{10\bar{1}0\} \parallel \text{Gr}\{10\bar{1}0\}$. Cette étude a donc bien mis en évidence qu'une relation d'épitaxie peut exister entre des nanofils de GaN et du graphène, sans une quelconque influence d'un substrat épais et monocristallin.

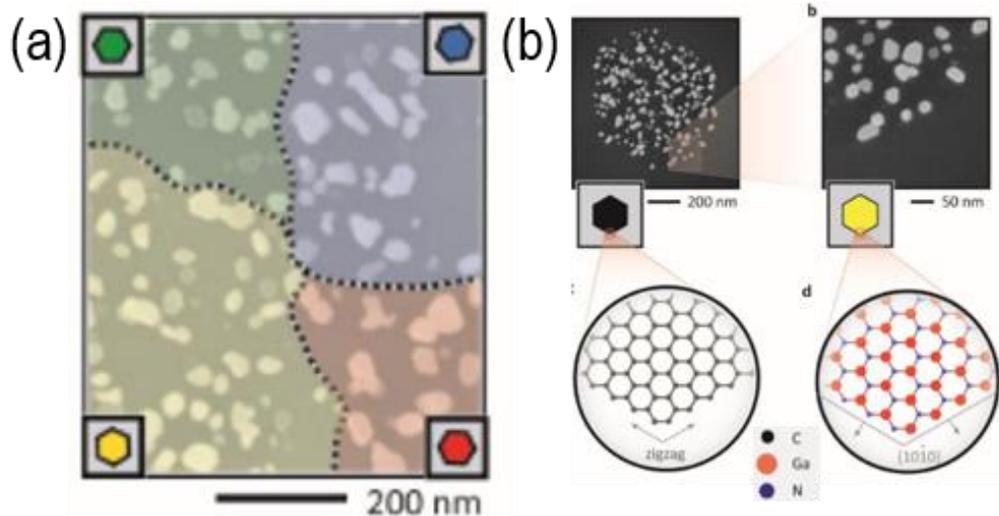


Figure I- 26 : Croissance de nanofils de GaN sur du graphène transféré sous forme de (a) film polycristallin et (b) monodomaine hexagonal. Les encarts représentent l'orientation du réseau du graphène et du GaN respectivement.¹³³

Cependant, des questions fondamentales, comme illustré par la Figure I- 27, se posent toujours: Comment le graphène peut-il être hybridé avec le GaN ? Ou plus généralement, comment un matériau 2D, sans liaison pendante, peut-il se lier avec un matériau 3D ?

Certains travaux font l'hypothèse de l'existence de liaisons chimiques^{137,138}, d'autres que des défauts sont à l'origine de la nucléation¹²⁹. La croissance de matériau 3D sur des substrats bidimensionnels n'en est qu'à

ses balbutiements. Ainsi, les mécanismes de croissance et la nature des liaisons à l'interface, ne sont pas connus, ni compris. C'est pourquoi, une étude fondamentale de la croissance de GaN sur le graphène est nécessaire. Ce système peut permettre d'aborder la question plus large de l'hybridation possible entre un matériau 2D et un matériau 3D. Au-delà de la compréhension de la nature de l'interface, la possibilité de contrôler les mécanismes de croissance mis en jeu devrait permettre d'améliorer la qualité cristalline des couches ou nanostructures déposées sur de tels substrats ultimement minces. Le couplage des propriétés électroniques des deux types de matériaux permet également d'envisager de nouvelles perspectives d'applications.

Les chapitres suivants vont apporter plusieurs éléments de compréhension sur les mécanismes de croissance mis en jeu dans cette épitaxie hybride, sur la nature de l'interface et sur les propriétés des matériaux obtenus.

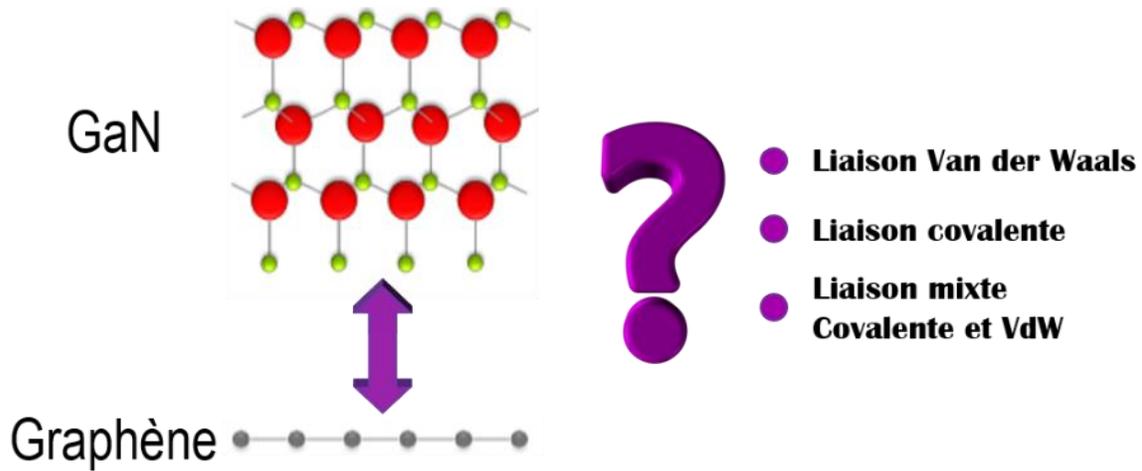


Figure I- 27 : Illustration du questionnement autour de l'hybridation entre le graphène et le GaN.

Chapitre II : Hétéroépitaxie de nanofils de GaN sur graphène

Dans ce chapitre nous détaillerons les différentes étapes nécessaires à la réalisation de la croissance de nanofils de GaN sur une monocouche de graphène. La préparation du substrat comprend plusieurs étapes : la croissance du graphène sur un substrat de cuivre puis le transfert de la couche obtenue sur un substrat adapté à la technique de croissance du GaN. Ensuite, les procédures de calibration de la machine de croissance seront détaillées. Puis nous expliquerons les paramètres utilisés pour réaliser la croissance de nanofils de GaN sur le graphène transféré. Enfin, une étude sur l'impact des paramètres utilisés sur la croissance des nanofils sera exposée. Plus particulièrement, nous analyserons l'évolution du temps d'incubation des nanofils suivant les conditions de croissance. Cette étude a pour but de mieux comprendre les mécanismes de croissance qui permettent la nucléation des germes de GaN sur une surface de graphène.

2.1 Préparation du substrat

2.1.1. Choix du graphène et de son support

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le choix du type de graphène et de son support est très important. On cherche d'une part, une combinaison qui permette d'étudier la relation d'épitaxie entre le GaN et le graphène et plus particulièrement l'hybridation entre les deux matériaux. D'autre part, on doit tirer un avantage décisif de cette approche par rapport à l'hétéroépitaxie conventionnelle de GaN, notamment en améliorant sa qualité cristalline, tout en limitant son coût de production. Ainsi, nous pouvons établir un cahier des charges des caractéristiques du substrat 2D et de son support, nécessaires à la bonne réalisation de ce projet.

Critères visant des applications : le substrat doit être disponible en grande quantité, sur de grandes surfaces et peu coûteux. Le substrat doit être compatible avec la réalisation de domaines de GaN de taille micrométrique et permettre l'obtention d'une bonne qualité cristalline du GaN. Le graphène doit être transférable sur tout type de support.

Critères pour l'étude fondamentale de l'hybridation entre matériaux 2D et 3D : il est primordial de ne pas avoir d'influence d'un substrat monocristallin sous-jacent lors de l'épitaxie du GaN. La préparation du substrat doit être contrôlée et reproductible. Le substrat 2D et son support doivent être compatibles avec les techniques de croissance utilisées. Le Tableau II- 1 résume les caractéristiques des films de graphène obtenus par les trois techniques principalement employées.

Pour satisfaire un bon compromis, nous avons décidé d'élaborer nos échantillons de graphène par croissance CVD sur cuivre. L'atout majeur de cette technique est la capacité à générer des grandes surfaces de monocouches de graphène facilement transférable. Le graphène peut alors être transféré sur un support bas-coût et compatible avec la croissance de GaN. Dans notre cas, le support hôte est un substrat de silicium recouvert d'une couche de 300 nm d'oxyde thermique. Cette couche amorphe garantit que le substrat monocristallin sous-jacent n'exercera aucune influence sur l'épitaxie des structures élaborées sur la couche de graphène. Ce support est stable aux températures d'épitaxie du GaN et permet de se référer aux conditions de croissance bien connues des nanofils de GaN sur Si. Certains points critiques liés au transfert du graphène doivent être particulièrement pris en compte. Notamment, la surface de graphène transféré doit être parfaitement propre afin d'éviter toute perturbation de la croissance de GaN. Plusieurs étapes de nettoyage sont nécessaires et seront détaillées par la suite.

Tableau II- 1: Comparaison des différentes caractéristiques du graphène suivant les trois techniques d'élaboration principales.
 * Des étapes de chimies et/ou recuits supplémentaires sont communément effectuées pour nettoyer la surface de graphène obtenue par exfoliation et CVD.

<i>Caractéristiques</i>	Exfoliation mécanique	Croissance sur SiC	Croissance CVD sur Cu
<i>Qualité cristalline</i>	++	++	+
<i>Propreté*</i>	-	++	-
<i>Rendement</i>	-	+	++
<i>mono/multi-couche</i>	-	+	++
<i>Superficie obtenue</i>	--	+	++
<i>Contrôle de la localisation</i>	-	++	++
<i>Coût</i>	++	-	+
<i>Simplicité de mise en œuvre</i>	++	-	+
<i>Cristallinité</i>	Domaines désorientés	Monocristallin	Polycristallin
<i>Transférabilité</i>	Tout type de support	Difficile à mettre en place	Tout type de support

Par ailleurs, le graphène élaboré par la technique de croissance CVD sur Cu est polycristallin avec une taille des grains dans le plan de l'ordre de la dizaine de micromètres. Cela est suffisant dans le cadre de cette thèse, mais la présence de joints de grains peut être limitante pour certaines applications. L'obtention de feuillets de graphène monocristallins de grande taille permettrait de rivaliser avec les substrats massifs monocristallins standards. Plusieurs voies sont à l'étude. Certaines équipes ont montré qu'en diminuant la densité de site de nucléation il est possible d'obtenir des domaines monocristallins isolés qui peuvent s'étendre latéralement sur de plus grandes distances¹³⁹⁻¹⁴¹. Cette approche a permis d'obtenir des domaines de graphène millimétriques. Une autre approche consiste à augmenter la taille des grains du cuivre qui servent de germes à la croissance du graphène¹⁴². D'autres travaux ont montré qu'il est possible de faire croître une monocouche monocristalline de graphène sur du cuivre liquide^{143,144}. Cependant, dans mon projet de thèse, les tailles de grains/domaines de graphène de l'ordre du micromètre sont acceptables. Pour l'étude sur la réalisation de domaines de GaN, les tailles latérales visées doivent être comparables à celle d'un dispositif micro-électronique (quelques μm à une centaine de μm). L'étude de l'interaction entre le GaN et le graphène est basée sur la croissance de nanofils de GaN dont le diamètre est de quelques dizaines de nm. Dans la majeure partie de ma thèse, j'ai donc utilisé du graphène obtenu par CVD sur cuivre, puis transféré sur un substrat de silicium recouvert d'une couche de SiO_2 . Les films de graphène sur cuivre ont été élaborés au C2N par A. Madouri, ou bien achetés à un fournisseur commercial (Graphenea).

2.1.2. Graphène transféré sur SiO₂

2.1.2.a Graphène CVD sur cuivre

Au laboratoire, les échantillons de graphène ont été élaborés par CVD (système commercial Aixtron BlackMagic) en collaboration avec A. Madouri. Deux procédés de croissance ont été mis au point afin d'obtenir soit une monocouche continue soit des domaines hexagonaux disjoints. Dans un premier temps, le film de cuivre est poli (polissage mécano-chimique et électro-polissage) afin de rendre la surface plane. Cela permet de limiter la formation de plis du graphène. Ensuite la surface est nettoyée chimiquement (acétone, IPA, eau DI) pour enlever des possibles contaminants. Enfin, un recuit à environ 900 °C est réalisé dans la CVD pendant 30 à 60 min avant la croissance sous flux de H₂ et Ar. Afin d'obtenir une monocouche continue de graphène, 15 cycles de croissance de 1 min sont réalisées. Un cycle consiste à injecter les seuls gaz porteurs (200 sccm de H₂ + 800 sccm d'Ar) pendant 55 s et à ajouter le gaz réactif (20 sccm de CH₄) pendant 5 s. Ce procédé permet de diminuer la densité de sites de nucléation et de limiter la formation de multicouches de graphène¹⁰¹. Pendant toute la durée de la croissance, la température est fixée à 1055 °C et la pression à 25 mbar.

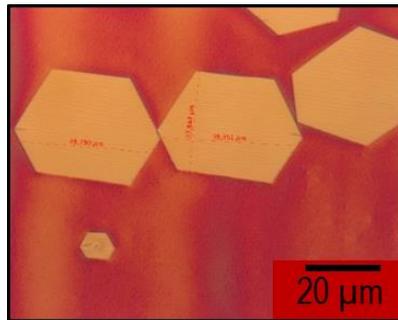


Figure II- 1 : Image par microscopie optique de domaines hexagonaux monocristallins de graphène élaboré par CVD sur substrat de cuivre.

Dans l'objectif d'analyser les orientations de nanofils de GaN par rapport au graphène, il est également intéressant d'avoir des domaines de graphène isolés parfaitement monocristallins. Pour la croissance de ces domaines monocristallins hexagonaux isolés, plusieurs paramètres ont été testés. Finalement une procédure a été établie pour réaliser des domaines dont la taille est de quelques dizaines de µm. Pour cela, un substrat de cuivre enrichi en oxygène est utilisé. Celui-ci est préparé dans les mêmes conditions que précédemment. Cependant, pendant toute la durée du procédé de croissance, le gaz porteur ne contient pas de H₂ afin de ne pas réduire l'oxyde de cuivre. En effet, la présence d'atomes d'oxygène réduit la densité de nucléation des domaines de graphène^{145,146}. Les domaines de graphène isolés et moins denses peuvent être élargis lors des

cycles de croissance sans qu'ils n'entrent en contact les uns avec les autres. Ensuite, la croissance est réalisée sous flux d'Ar (980 sccm) et de CH₄ (20 sccm) pendant 24h. La température et la pression sont fixées à 1075 °C et 400 mbar. Comme le montre la Figure II- 1, il est possible d'obtenir des domaines hexagonaux isolés et orientés de la même façon. Cela signifie que la nucléation a très certainement eu lieu sur un même grain de cuivre.

Les couches continues et les domaines isolés monocristallins sans aucuns défauts ainsi générés sont ensuite transférés sur le support Si/SiO₂.

2.1.2.b Transfert du graphène

Plusieurs techniques existent pour transférer le graphène : des techniques dites humides (par voie chimique) ou sèche (par voie physique). La première méthode est actuellement la plus utilisée et la mieux maîtrisée au laboratoire. J'ai donc réalisé les transferts de graphène par voie humide. Les étapes nécessaires à ce transfert sont détaillées par la suite et illustrées en Figure II- 2.

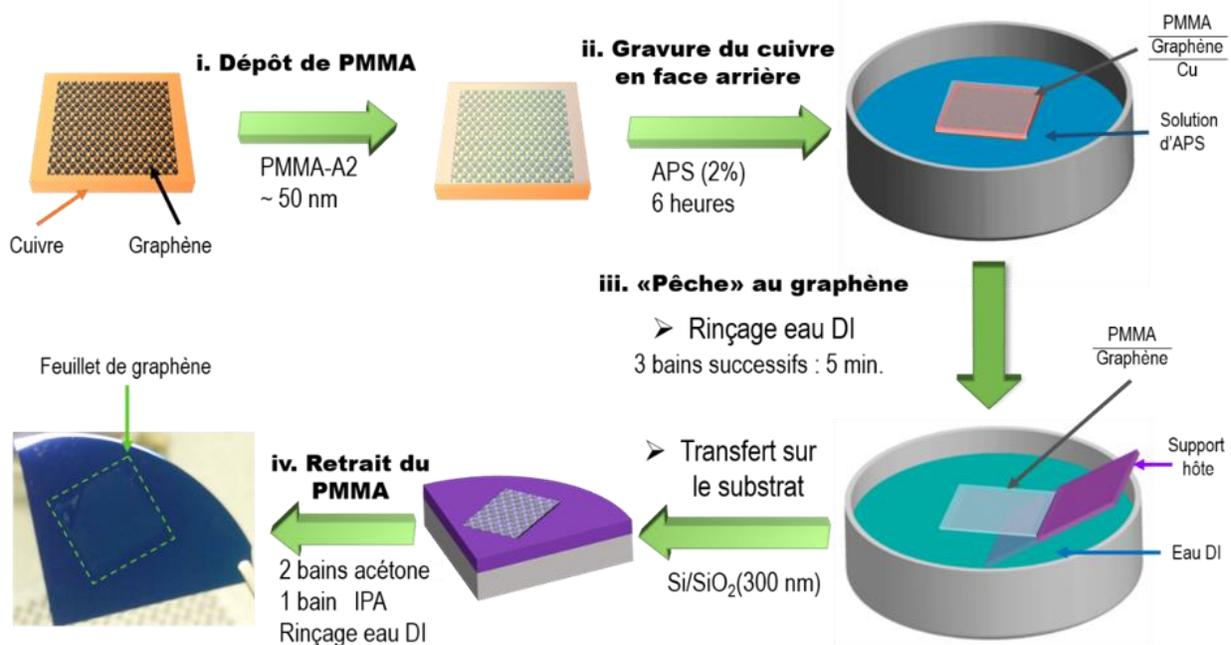


Figure II- 2: Illustration schématique des étapes du procédé de transfert de graphène sur un substrat de Si/SiO₂.

i. Dépôt de poly-méthacrylate de méthyle (PMMA)

La première étape consiste à protéger la couche de graphène par un dépôt de PMMA. Ce dépôt se fait par « spin-coating » afin d'obtenir une fine couche homogène en surface du graphène. D'une part, elle doit être la plus fine possible pour diminuer le volume à nettoyer après transfert et donc avoir le moins de traces en surface du graphène. D'autre part, l'épaisseur doit être suffisante pour protéger le graphène et permettre sa visualisation lors des manipulations. Ainsi, j'ai utilisé du PMMA-A2. Ce type de PMMA est extrêmement dilué (2%) dans un solvant, l'anisole, ce qui permet d'obtenir des épaisseurs de l'ordre de la dizaine de nm. Cette étape, bien que commune dans de nombreuses procédures technologiques, peut s'avérer problématique dans le cas du graphène. En effet, le film de cuivre est souple, et donc fragile et flexible. Lors du « séchage » du PMMA (évaporation des solvants), celui-ci peut mettre en contrainte le feuillet de graphène, ce qui induit des rides (wrinkels en anglais) sur le graphène¹⁴⁷. Généralement, l'évaporation des solvants est réalisée par un recuit rapide à 90° sur une plaque chauffante, mais ce type de recuit peut engendrer des contraintes dans le graphène. Pour éviter ce risque, le séchage est effectué à température ambiante, sous sorbonne, pendant une nuit.

ii. Gravure du substrat de cuivre

Le film de Cu/graphène/PMMA est découpé en morceaux d'environ 1 cm² afin de réduire la quantité de Cu à dissoudre tout en conservant une surface de graphène assez grande pour nos études. Ce morceau est ensuite déposé à la surface d'une solution chimique pour graver le cuivre par la face arrière. La gravure du cuivre se fait par réaction d'oxydoréduction. Plusieurs solutions acides permettent la gravure du cuivre comme le FeCl₃, le (NH₄)₂S₂O₈ (ammoniac persulfate ou APS). Nous avons observé que la solution de FeCl₃ laissait des traces de Fe en surface qui pouvaient agir comme catalyseurs de croissance du GaN¹⁴⁸. Afin d'éviter ces contaminations métalliques, nous avons utilisé l'APS dilué à 2% dans de l'eau déionisée (DI). Le choix de la concentration est arbitraire. Cependant, un compromis entre réactivité et agressivité est nécessaire. Il est préférable d'utiliser une solution peu agressive afin de ne pas endommager le graphène. Mais la solution doit être assez réactive pour que la gravure se fasse en un temps raisonnable. Typiquement, la gravure simultanée de quelques morceaux (de 2 à 5 pour 100 mL de solution) se fait en 6 heures, voir Figure II- 3.

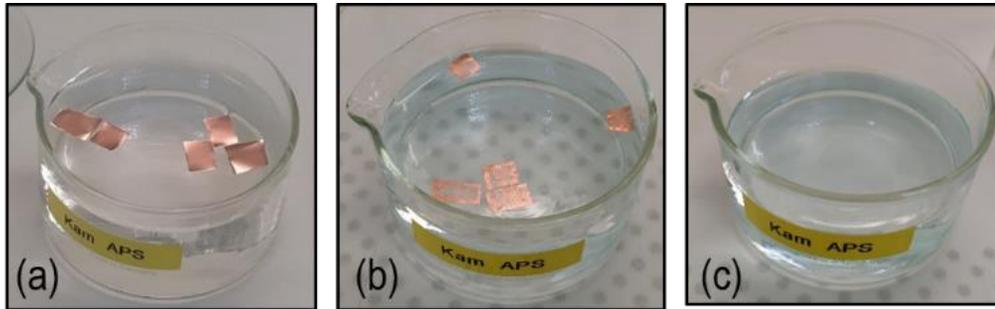


Figure II- 3 : Photo illustrant le déroulement de l'étape de gravure du cuivre. (a) Les morceaux découpés de Cu/Graphène/PMMA sont déposés à la surface de la solution d'APS. (b) Gravure du cuivre partielle jusqu'à (c) gravure totale. A la fin, les morceaux de Graphène/PMMA flotte à la surface de la solution et peuvent être récupérés avec un support.

iii. « Pêche » au graphène

Avant de transférer le graphène sur le substrat de silicium recouvert de SiO_2 , il est nécessaire de faire un premier rinçage. Pour cela, le morceau de graphène/PMMA est pêché, avec un morceau de Si/ SiO_2 utilisé spécifiquement pour cette étape, puis redéposé à la surface d'un bain d'eau déionisée pendant 5 min. Trois bains successifs sont réalisés afin d'enlever le maximum de contamination potentielle provenant de l'APS. Enfin, lors du dernier rinçage, le graphène est pêché avec le substrat hôte qui servira pour la croissance des nanofils de GaN. Ces étapes de manipulation du film PMMA/graphène ne sont pas très complexes mais sont cruciales pour la qualité de la couche de graphène utile pour la croissance. En effet, comme le PMMA/graphène flotte en surface, il est important de réaliser ces transferts avec précaution pour limiter la formation de plis ou de fissures du feuillet.

iv. Retrait du PMMA

Une fois le graphène transféré sur le substrat voulu, il est nécessaire de retirer la couche protectrice de PMMA. Pour cela, l'échantillon (Si/ SiO_2 /Gr/PMMA) est plongé entièrement dans deux bains d'acétone puis un bain d'isopropanol pendant 30 min pour chacun. Pour finir, un rinçage à l'eau déionisée permet le rinçage des solvants. Il faut tout de même préciser que cette procédure de nettoyage ne garantit pas une surface de graphène complètement exempte de résidus de PMMA, notamment lorsque celui-ci forme des plis.

2.1.2.c Caractérisations standards

A l'heure actuelle, l'élaboration par CVD sur cuivre et le transfert chimique sont les procédures les plus utilisées dans la recherche comme dans l'industrie pour des applications électroniques notamment¹⁴⁹. En effet, ces techniques demandent peu de ressources ou d'équipements spécifiques. Elles sont donc peu coûteuses et largement adaptables aux besoins divers. Comme nous l'avons décrit préalablement, les différentes étapes de préparation peuvent conduire à des défauts dans le graphène. Une corrugation du feuillet de graphène est généralement observée lors de la croissance sur cuivre, le dépôt du PMMA et le transfert sur un autre support¹⁵⁰. Afin de contrôler la qualité et l'état de surface du graphène transféré avant la croissance, des caractérisations sont nécessaires. Celles-ci sont réalisées par spectroscopie Raman, microscopies optique et électronique.

i. Etat de surface du graphène

La Figure II- 4 présente l'état de surface du graphène transféré sur oxyde. Comme on peut le voir sur la large image MEB (Figure II- 4-a), plusieurs structures avec des contrastes différents sont visibles. Les fissures de la couche de graphène (zone claire) peuvent provenir des différentes manipulations du procédé de transfert. Des « plis » de graphène, (filaments noirs) sont observés sur la surface du graphène, dont un agrandissement est présenté en Figure II- 4-b. L'origine de ces « plis » n'est pas déterminée mais semble provenir du procédé de transfert et plus particulièrement au dépôt de PMMA. De plus, des petits domaines avec des contrastes différents de celui de la surface sont observés (voir Figure II- 4-c). Ces domaines sont composés de multicouches de graphène qui sont dus à des défauts du substrat de cuivre¹⁰¹. Sur la Figure II- 4-d, on peut observer des « rides » de graphène sur la surface (ligne grises). Ces défauts peuvent provenir de la croissance sur cuivre et/ou des différentes manipulation lors du procédé de transfert. Néanmoins, on observe tout de même de très larges zones propres et homogènes qui correspondent à la monocouche unique de graphène. Ces zones représentent 90 % de la surface du graphène après la procédure de transfert sur le substrat recouvert d'oxyde.

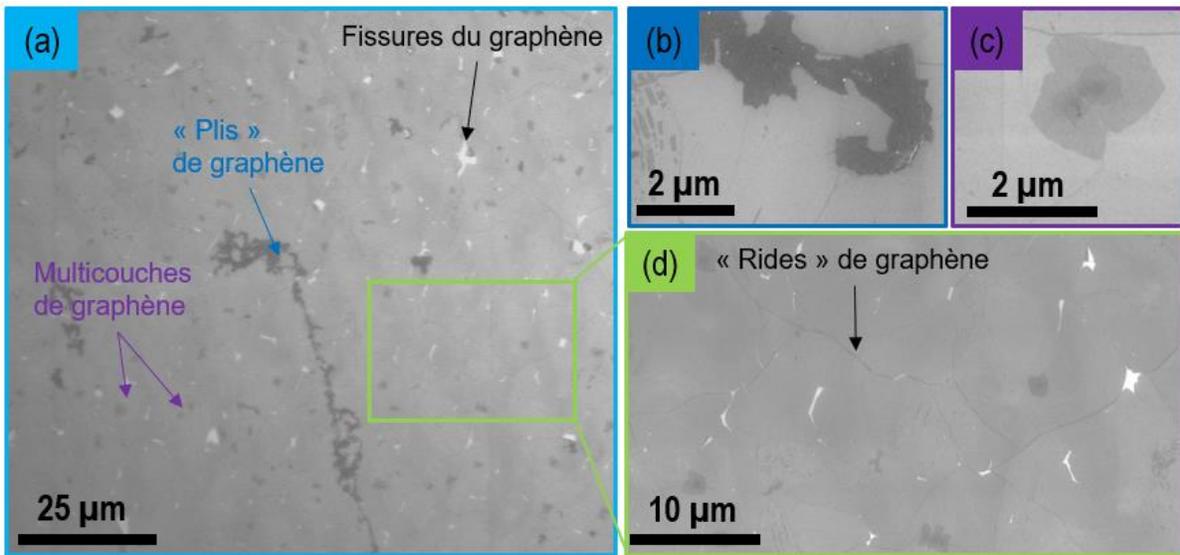


Figure II- 4 : (a) Image MEB de la surface du graphène où des « plis » (b), domaine de multicouches (c), rides et fissures(d) sont visibles.

Afin de caractériser la qualité cristalline du graphène, des mesures par spectroscopie Raman ont été réalisées sur un film de graphène sur cuivre (avant transfert) puis sur un film de graphène sur SiO₂ (après transfert). Les mesures de spectroscopie Raman sont réalisées avec un micro-spectromètre Renishaw InVia. Le faisceau laser, dont la longueur d'onde d'excitation est de 532 nm, est focalisé à la surface de l'échantillon à l'aide d'une lentille objectif $\times 100$. La résolution spatiale est d'environ 270 nm. Les photons diffusés sont collectés par le même objectif pour ensuite être dirigés vers le monochromateur. Le réseau de 1800 traits/mm utilisé permet d'obtenir une résolution spectrale d'environ 0.40 cm^{-1} . Les paramètres expérimentaux comme la puissance optique, le temps d'acquisition ainsi que le nombre de spectres accumulés peuvent être modifiés pour améliorer le rapport signal sur bruit suivant les échantillons. L'annexe A présente le principe de la spectroscopie Raman et l'analyse des pics caractéristiques d'un spectre Raman du graphène.

La Figure II- 5-a compare les spectres Raman caractéristiques du graphène avant transfert (graphène sur cuivre, courbe orange) et après transfert (graphène sur oxyde, courbe bleue). Les images optiques de la surface des échantillons associées à ces mesures sont données en Figure II- 5-b et c pour le graphène élaboré sur cuivre et le graphène reporté sur SiO₂ respectivement. Sur l'image optique du graphène sur cuivre, les contrastes visibles (zones claires/ zones foncées) correspondent à la rugosité de surface du substrat de cuivre. Aucune différence n'est observée lorsque la mesure Raman est réalisée sur l'une ou l'autre de ces zones. Le spectre Raman du graphène sur cuivre révèle seulement les deux pics caractéristiques G (1580 cm^{-1}) et 2D (2677 cm^{-1}). Le rapport d'intensité de ces deux pics, $I_{2D}/I_G \sim 3.5$ ainsi que la forme du pic 2D suggèrent la présence d'une seule monocouche de graphène sur le substrat de cuivre. Cependant, la largeur à mi-hauteur

du pic 2D, égale à 50 cm^{-1} est supérieure à la valeur typique pour une monocouche de graphène de bonne qualité cristalline ($\Gamma_{2D} \sim 30 \text{ cm}^{-1}$). Cet élargissement peut être expliqué par l'interaction entre le feuillet de graphène et le cuivre polycristallin¹⁵¹.

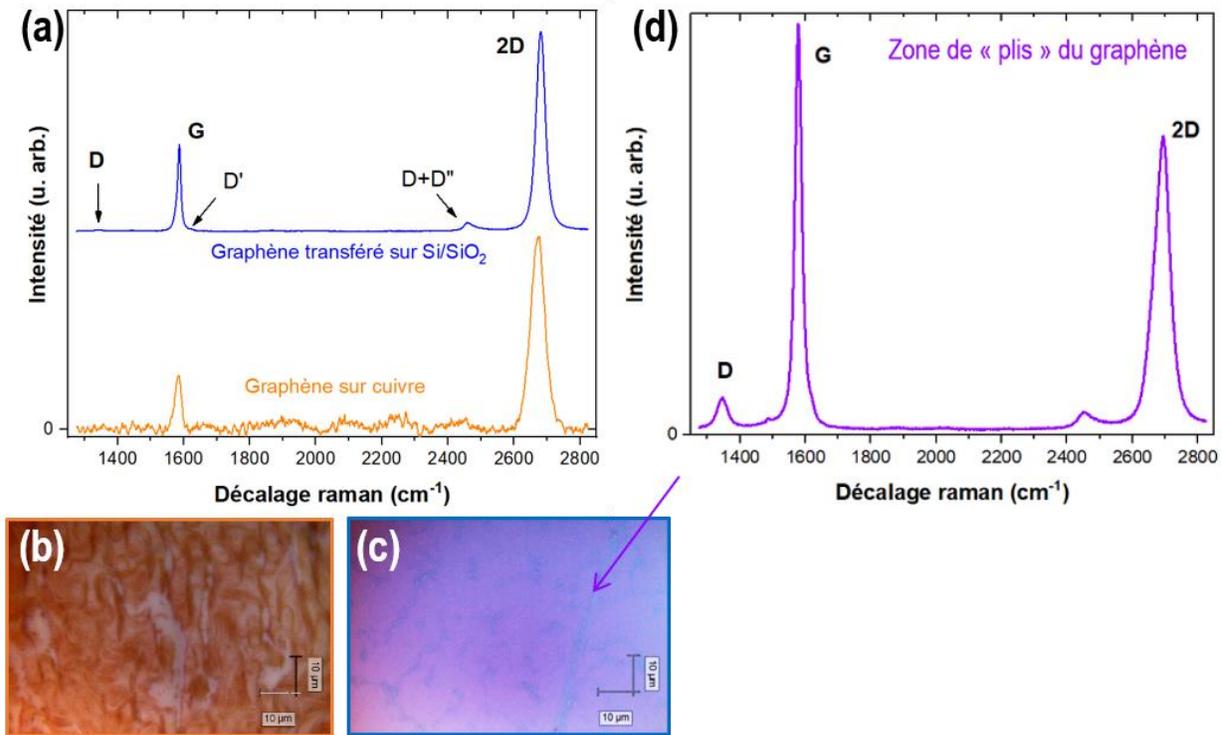


Figure II- 5 : (a) Comparaison des spectres Raman du graphène avant et après transfert et des images optiques associés (c) graphène sur cuivre et (b) graphène transféré sur Si/SiO₂. (d) Spectres Raman mesuré sur une zone de plis du graphène visible sur l'image optique (b).

Sur l'image optique du graphène sur SiO₂, des zones claires (rosées) sont visibles. Elles correspondent aux larges zones propres et homogènes d'une monocouche de graphène. Les filaments foncés (lignes bleutées) sont associés aux plis du graphène observés au MEB (voir Figure II- 4-b). Ici, les spectres Raman présentent des différences selon que la mesure est réalisée sur les zones claires (Figure II- 5-a, courbe bleue) ou sur les lignes foncées (Figure II- 5-d, courbe violette). Pour commencer, nous allons analyser le spectre Raman mesuré sur les zones claires. Les deux pics caractéristiques G (1586 cm^{-1}) et 2D (2680 cm^{-1}) du graphène sont toujours visibles. Le rapport d'intensité I_{2D}/I_G est d'environ 2.5. De plus, on retrouve la largeur à mi-hauteur Γ_{2D} (égale à 31 cm^{-1}) typique pour une monocouche de graphène de bonne qualité cristalline. Cela confirme que l'élargissement du pic 2D mesuré préalablement était bien dû aux interactions entre le graphène et le cuivre. Néanmoins, des pics liés aux défauts sont aussi présents. Le rapport d'intensité entre le pic D (1342 cm^{-1}) et le pic G, de l'ordre de 0.03, est très faible. On peut donc conclure que la monocouche de graphène transférée est globalement de bonne qualité cristalline. Par contre, le spectre Raman mesuré sur

une zone où il y a des lignes foncées, correspondant aux « plis » de graphène, révèle une densité de défauts plus importante (Figure II- 5-d). Ici, le rapport d'intensité I_D/I_G est de l'ordre de 0.1 et Γ_{2D} est de 58 cm^{-1} . De plus, le rapport I_{2D}/I_G est de l'ordre de 0.7 ce qui indique la présence de plusieurs couches de graphène. Ce dernier constat est cohérent avec le fait que ces zones correspondent à un repliement de la couche de graphène. Et l'analyse Raman indique que ce repliement s'accompagne de défauts.

ii. Observation TEM du graphène

Afin d'observer le réseau du graphène par microscopie électronique en transmission (TEM) en vue plane, il a été nécessaire de transférer un film de graphène sur un support spécifique. Pour cela, le film de graphène a été reporté sur un substrat de Si comportant des membranes de SiN_x percées. Ainsi, le graphène est suspendu au-dessus des trous dans la membrane. Dans cette configuration, il n'est pas possible de plonger entièrement l'échantillon dans les bains de solvant pour enlever le PMMA en surface, car le feuillet de graphène se déchirerait. Ainsi, pour enlever le PMMA, nous avons utilisé des vapeurs d'acétone, puis « trempé » l'échantillon en surface pendant plusieurs minutes dans différents bains (IPA, eau DI). L'observation du graphène a été réalisée avec un TEM JEOL-2200FS avec une tension d'accélération des électrons de 80 kV. Une image TEM en champ clair du graphène en vue plane est présentée en Figure II- 6. On distingue très clairement le réseau hexagonal du graphène. La transformée de Fourier (TF) correspondante est constituée de six spots de diffraction séparés d'un angle de 60° .

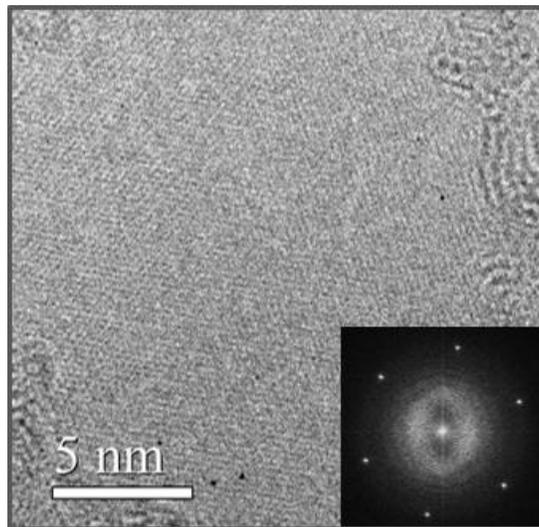


Figure II- 6 : Image TEM d'un film de graphène CVD transféré sur une membrane avec la TF associée.

Dans cette partie, nous venons de voir les étapes de préparation du substrat pour la croissance de GaN. Les analyses optiques et structurales ont démontré la bonne qualité cristalline du graphène obtenu par CVD sur cuivre et après transfert. Les tailles de grain sont de l'ordre de la dizaine de μm et constitués majoritairement d'une monocouche. Plusieurs étapes de la procédure de transfert peuvent être optimisées pour limiter la formation de défauts (plis, rides, fissures...). Cependant, les analyses montrent que la densité de défauts reste faible avec la technique de transfert utilisée. Notre protocole permet donc d'obtenir une monocouche de graphène de bonne qualité cristalline sur un substrat amorphe.

2.2 Croissance de nanofils de GaN

Une fois le substrat Si/SiO₂/graphène préparé, celui-ci est introduit dans la MBE via un sas. Avant de réaliser la croissance de nanofils de GaN, plusieurs calibrations sont indispensables pour assurer un bon contrôle ainsi qu'une bonne reproductibilité. Nous allons détailler les étapes nécessaires à la calibration des paramètres de croissance. Puis nous développerons plus spécifiquement les conditions utilisées pour faire croître les nanofils de GaN sur ce substrat de graphène.

2.2.1. Croissance de nanofils de GaN

2.2.1.a Calibration des paramètres

i. Compact 12 MBE

Au laboratoire, la MBE dédiée à la croissance de matériaux III-N est un bâti Riber Compact 12 équipée d'une source plasma (PAMBE pour Plasma-assisted MBE en anglais). L'ultra-vide dans la chambre de croissance (pression résiduelle de quelques 10⁻¹¹ Torr) est assuré par des pompes secondaires (turbo moléculaire, cryogénique) et un panneau cryogénique. Le bâti MBE est équipé de six sources. Cinq cellules à effusion sont présentes : trois pour les éléments métalliques (Ga, Al, In) et deux pour les dopants (Mg et Si). Pour ce type de source, le flux de matière émis est contrôlé par la température de la cellule. L'élément N est obtenu grâce à une source plasma radiofréquence. Pour ce faire, un flux de molécules de diazote (N₂) gazeux est injecté dans une cavité en nitrure de bore pyrolytique (PBN). Une onde électromagnétique RF de 13.56 MHz permet d'exciter et de dissocier les molécules. Les espèces actives générées sont un mélange d'atomes et de molécules neutres et ionisées qui peuvent être dans un état excité (N, N*, N₂, N₂*, N²⁺)¹⁵². Le flux de matière active est contrôlé par le flux de N₂ injecté, ajusté par un débit-mètre massique, et par la puissance RF appliquée sur la cavité. La température de l'échantillon est contrôlée par un pyromètre. Le four présent sur cette MBE permet d'atteindre des températures élevées (800-850 °C) nécessaires à la croissance de GaN. Un système de diffraction des électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED pour reflective high-energy electron diffraction en anglais) permet le suivi in-situ de la croissance. La MBE ainsi que les divers modules sont représentés en Figure II- 7. Les valeurs de flux d'espèces actives ainsi que la température du substrat sont les principaux paramètres qui gouvernent la croissance. Cependant, pour des conditions appliquées nominaleme nt constantes, ces paramètres peuvent dériver au cours du temps. Afin d'assurer la reproductibilité des procédures de croissance, il est indispensable de calibrer régulièrement ces paramètres. Pour cela, deux méthodes spécifiques sont utilisées.

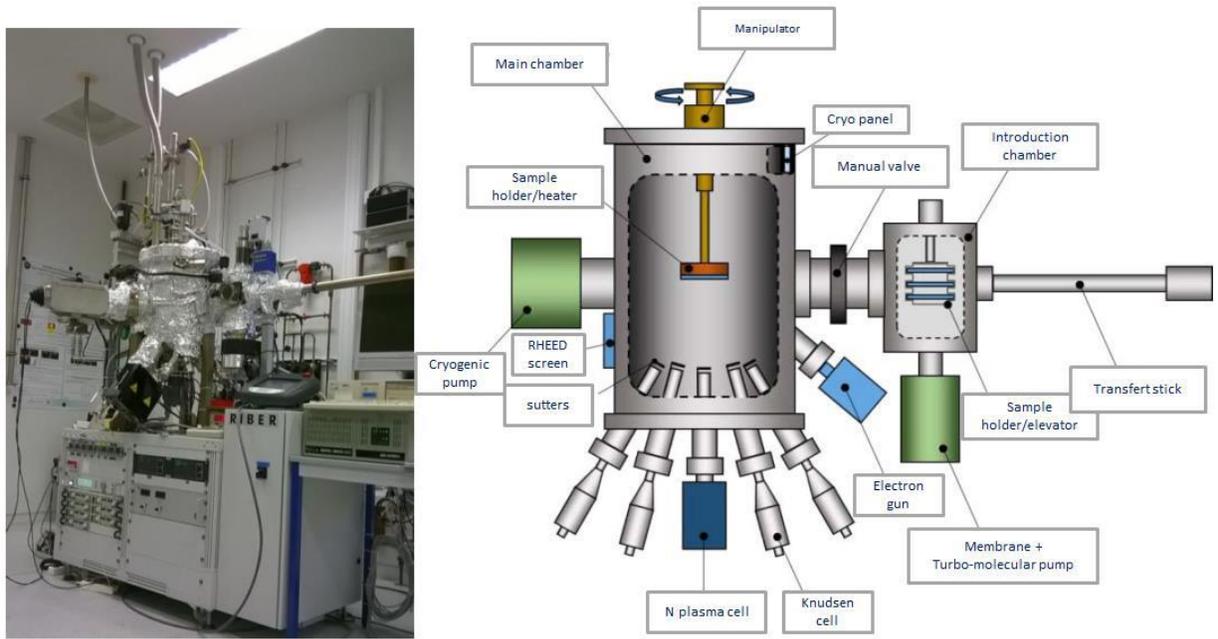


Figure II- 7 : Représentation de l'équipement PAMBE utilisé pendant ma thèse.

ii. Calibrations des flux

Les flux de Ga et N ainsi que leur rapport sont des paramètres importants pour la croissance de GaN sur graphène. Ils déterminent la vitesse de croissance mais aussi la morphologie du dépôt, ou encore le temps d'incubation comme nous le verrons dans la section suivante.

La méthode de calibration des flux de Ga et N est basée sur la mesure des oscillations RHEED pendant la croissance d'une couche planaire de GaN sur un substrat de saphir. Lors de cette croissance qui se fait monocouche par monocouche, un programme dédié enregistre l'intensité du spot RHEED spéculaire. Cette intensité varie en fonction de la rugosité de surface à l'échelle atomique. Lorsqu'une monocouche est entièrement formée, la rugosité est minimale et les électrons réfléchis produisent un maximum d'intensité RHEED. A l'inverse, quand la couche est à moitié formée, la rugosité est maximale du fait de la formation d'îlots de GaN et l'intensité RHEED de la tache spéculaire est minimale. Une oscillation RHEED correspond donc à la formation d'une monocouche et la période des oscillations permet de déduire directement la vitesse de croissance du GaN 2D. Un schéma de principe et une mesure représentant la variation de l'intensité RHEED pendant un début de croissance sont donnés en Figure II- 8-a et b respectivement.

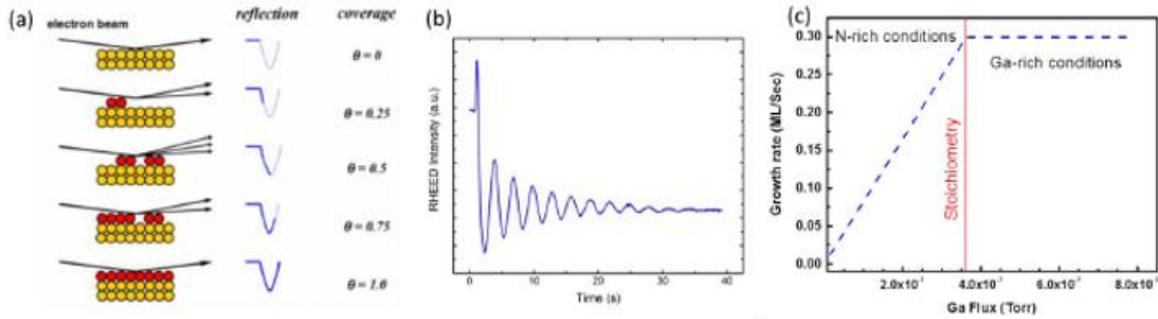


Figure II- 8 : (a) Schéma de principe et (b) mesure de l'évolution de l'intensité RHEED suivant la rugosité de surface pendant la croissance. (c) Graphique de l'évolution la vitesse de croissance en fonction du flux de Ga pour les deux régimes : limité Ga ou limité N.

Lors de la calibration de la vitesse de croissance par les oscillations RHEED, les paramètres de la source plasma et la température du substrat (film de GaN épitaxié sur saphir) restent fixes. Seul le flux de Ga est ajusté pour atteindre la condition de stœchiométrie pour laquelle le flux de Ga est égal au flux de N. La stœchiométrie correspond donc au passage entre le régime riche en N et le régime riche en Ga (voir Figure II- 1-c). Dans le régime riche en Ga, la vitesse de croissance est limitée par l'apport de N et elle n'évolue plus avec l'augmentation du flux de Ga. Par la suite, la pression équivalente au flux de Ga correspondant à la stœchiométrie est mesurée par une jauge ionique. Cette méthode permet d'associer une vitesse de croissance à un flux de Ga mesuré, et d'en déduire la constante de proportionnalité liant ces deux grandeurs. De même, cette vitesse de croissance est associée au flux d'espèces actives d'azote (non distinguable par jauge ionique) correspondant aux conditions de la source plasma d'azote utilisées. Pour de nouvelles conditions de la source plasma, un ensemble de mesures RHEED à flux de Ga variable est à nouveau nécessaire pour déterminer le nouveau point de stœchiométrie et la nouvelle vitesse de croissance associée à l'azote. Ces calibrations servent également à déterminer le rapport V/III pour toutes les conditions de sources Ga et N utilisées dans nos expériences de croissance.

iii. Calibration de la température

La température du substrat est aussi un paramètre crucial pour la croissance. Comme mentionné dans le chapitre précédent, la température du substrat permet d'activer les phénomènes d'adsorption, diffusion et désorption des adatoms pendant tout le processus de croissance. Dans le cadre de notre étude, ce paramètre agit fortement sur le temps d'incubation de la croissance de GaN sur le graphène.

Le contrôle de la température du substrat se fait soit par un thermocouple soit par un pyromètre. Dans cette machine, le thermocouple est placé trop loin de la face arrière de l'échantillon pour obtenir une mesure

précise. Le pyromètre est positionné face à un hublot en visée de l'échantillon. Il mesure le rayonnement infra-rouge émis par le substrat chauffé. Outre la température du substrat, l'intensité du rayonnement perçu par le pyromètre dépend de l'émissivité du substrat, de celle du porte-échantillon, de l'angle entre le substrat et l'axe optique du pyromètre et de la transmissivité du hublot. Au cours d'une campagne de croissance, un dépôt de matière peut se faire dans la chambre et donc sur le hublot ainsi que sur le porte-échantillon, modifiant respectivement leur transmission ou émission. Ces phénomènes font donc dériver la mesure du pyromètre pour une même température effective du substrat. Il est donc indispensable de contrôler régulièrement l'amplitude de la dérive de la mesure de température. Plusieurs méthodes basées sur des phénomènes dépendant de la température sont couramment utilisées comme la désorption du gallium à la surface du GaN ou la transition de reconstruction de surface du Si. Cependant, dans le cas de graphène transféré sur oxyde, ces méthodes ne peuvent être employées. Ainsi, avant chaque campagne de croissance sur graphène, une mesure de référence de la température est effectuée sur un substrat de silicium (111). Pour cela, la reconstruction de surface est suivie grâce au RHEED. Lorsque la température atteint 830 °C, la reconstruction de surface (7×7) disparaît au profit d'une reconstruction (1×1) (voir Figure II- 9). Cette calibration est d'autant plus pertinente que la croissance de nanofils de GaN sur graphène est réalisée à des températures proches de cette transition, typiquement autour de 815 °C.

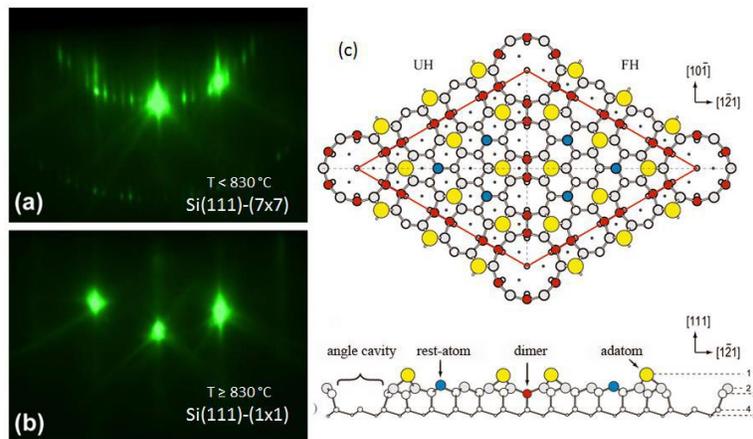


Figure II- 9 : Reconstruction de surface du Si(111) (a) 7×7, (b) 1×1 par RHEED et (c) représentation schématique.

iv. Croissance de référence

Outre ces différentes calibrations, des croissances de référence de nanofils de GaN sur Si (111) sont réalisées régulièrement. Cela permet de contrôler le bon fonctionnement de la MBE et de s'assurer de la répétabilité des croissances. Un abaque est construit en réalisant plusieurs croissances dans des conditions différentes. Pour réaliser ces croissances, le substrat de Si (111) est préalablement nettoyé chimiquement

(bains de trichloroéthylène, acétone, isopropanol) puis la couche d'oxyde natif est enlevée chimiquement (bains d'acide fluoridrique). Après son introduction dans la chambre de croissance, le substrat est dégazé pendant 15 min à 850 °C. Cette étape permet de s'assurer de la désoxydation complète de la surface du Si. La calibration de la température est réalisée par la transition de reconstruction de surface décrite préalablement. Ensuite, un dépôt d'AlN sous forme d'îlots est réalisé à basse température. Cette étape permet de réduire la densité des nanofils et d'améliorer leur orientation dans le plan (twist) et hors du plan (inclinaison ou tilt)¹⁵³. Enfin, la croissance de GaN est réalisée sur ces piédestaux d'AlN jouant le rôle de site de nucléation préférentiel. L'abaque des morphologies de croissance pour les différentes conditions de croissance de référence de notre machine est présenté en Figure II- 10. Sur cette figure, chaque point correspond à une croissance réalisée avec des paramètres (température, flux de Ga, conditions plasma) différents. La morphologie ainsi que la formation de la couche 2D en surface sont contrôlées au MEB.

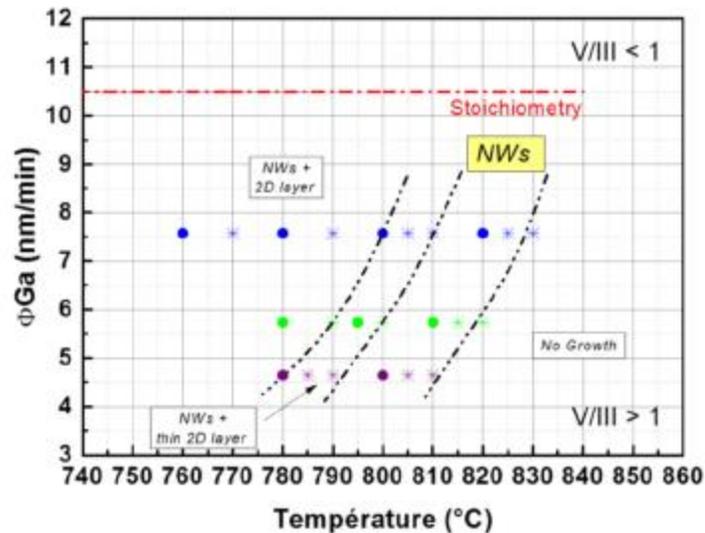


Figure II- 10 : Diagramme de croissance pour le bâti « C12 » utilisé pendant ma thèse. Chaque symbole correspond à un échantillon de nanofils de GaN sur Si(111) réalisé dans des conditions différentes.

La formation de nanofils sur un substrat de silicium intervient pour une température supérieure à 750 °C et dans des conditions de rapport V/III supérieur à 1 (i.e. riche en N). Lorsque la température et/ou le rapport V/III diminuent (i.e. flux incorporé de Ga augmente), on observe également la formation d'une couche de GaN en surface. Cette croissance parasite de GaN entre les nanofils s'apparente à une couche 2D. A l'inverse, lorsque la température et/ou le rapport V/III sont trop importants, aucune croissance n'est observée. Dans ce régime, la grande désorption du Ga en surface n'est pas compensée par le flux incident d'atomes de Ga. Pour un flux d'azote actif donné, les frontières entre ces différents régimes de croissance (nanofils+couche 2D/nanofils sans couche 2D/ pas de croissance) peuvent être obtenues à différentes

températures en variant le flux de Ga. Des images MEB d'une croissance typique de nanofils de GaN sur Si(111)/AlN dans les conditions favorisant la formation de couche 2D entre les nanofils ou l'absence de couche 2D sont présentées en Figure II- 11-a et b respectivement. Les nanofils obtenus par ce procédé sont verticaux et alignés dans la direction cristallographique c. Des analyses de la polarité, ont démontré que les nanofils sont majoritairement de polarité N¹⁵³. La direction de croissance est donc [000-1]. Pour une durée de croissance de 3h la hauteur des nanofils est d'environ 1 µm avec des diamètres compris entre 40 et 60 nm.

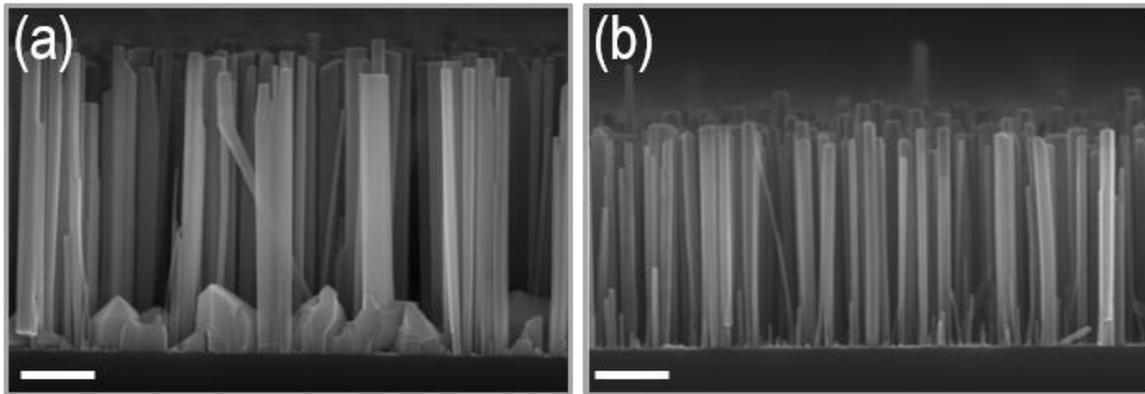


Figure II- 11 : Images MEB caractéristiques de croissance de GaN dans les conditions (a) nanofils + couche 2D et (b) nanofils. La barre d'échelle représente 300 nm.

2.2.1.b Croissance de nanofils de GaN sur graphène

i. Conditions expérimentales

De la même manière que pour le Si, des croissances de références sur graphène sont réalisées avant chaque début de campagne. Ces croissances de références permettent de vérifier la température de sélectivité de la croissance sur graphène. En effet, le graphène (carré de 1 cm²) ne recouvrant pas totalement la surface de SiO₂ (1/4 de 2'') les nanofils peuvent croître à la fois sur le graphène et sur la surface de SiO₂ apparente, ce qui perturbe leurs analyses. Une fenêtre de ±5 °C permet d'obtenir une croissance sélective. C'est à dire que la nucléation intervient seulement sur le graphène et pas sur l'oxyde autour. La fenêtre de sélectivité étant très étroite, le contrôle de la température est primordial. Une sélectivité parfaite est observée pour une température de 815 °C. Pour une température supérieure (T > 820 °C), une densité de nanofils très faible est observée, voire pas de croissance du tout. Pour une température inférieure (T < 810 °C) la croissance de nanofils est observée sur le graphène et sur le SiO₂. Les conditions de croissance utilisées sont celles définies par mon prédécesseur V. Kumaresan¹³³. La procédure mise en place permet la formation de nanofils de GaN

sur le graphène transféré sur oxyde sans pré-déposition de « germe » à la surface. Le substrat est dégazé pendant 5 min à environ 830 °C. Ensuite, lorsque la température du substrat est stabilisée à 815 °C, la surface est soumise au flux d'azote et de gallium simultanément pendant 3h. Le rapport V/III est fixé à 1.1 pour un flux de Ga correspondant à une vitesse de croissance de GaN 2D de 0.7 ML/s.

ii. Etapes de la croissance de nanofils

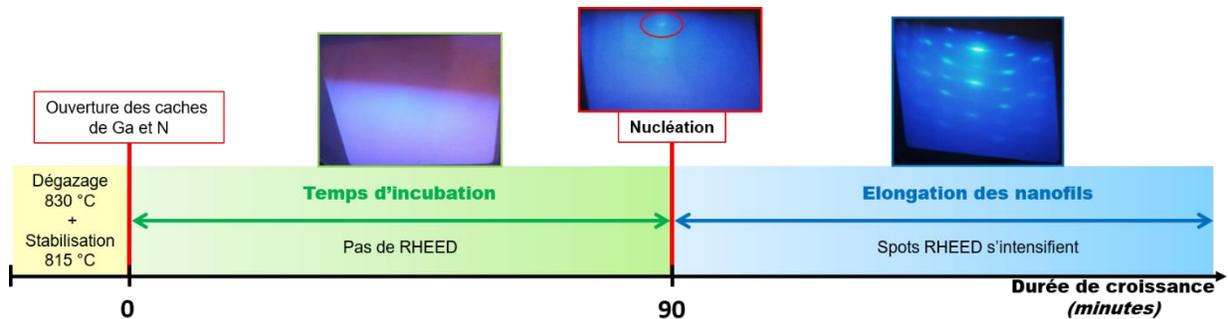


Figure II- 12 : Représentation des différentes étapes de la croissance de nanofils de GaN sur graphène transféré par PAMBE et le RHEED. Dans les conditions de sélectivité, le temps d'incubation est de 90 min. Pendant ce temps d'incubation, aucun RHEED n'est visible. Au moment de la nucléation un spot apparaît puis le RHEED évolue, pendant la phase d'élongation des nanofils, jusqu'à un réseau de diffraction complet.

Une attention toute particulière est portée sur le RHEED. La Figure II- 12 reprend schématiquement les différentes étapes de la croissance avec le RHEED associé. Dans les conditions de sélectivité, les premières taches de diffraction par le GaN apparaissent après 1h30 d'exposition aux flux de matière. Elles correspondent à la nucléation des premiers germes de GaN. Ce délai caractéristique est défini comme le temps d'incubation.

Il est systématiquement observé pour la croissance de nanofils¹⁵⁴⁻¹⁵⁷ et varie de plusieurs minutes à plusieurs dizaines (voire centaines) de minutes suivant le substrat et les conditions de croissance utilisés. Contrairement à la synthèse de couches minces de GaN, la synthèse des nanofils nécessite des conditions qui rendent la nucléation difficile. D'une part, la croissance est limitée par le flux de Ga (condition N-riche) et d'autre part la désorption de Ga est importante à haute température¹⁵⁸. Après ce temps d'incubation, la densité de germes augmente assez rapidement, autrement dit elle ne croît pas linéairement avec le temps à partir du début de l'exposition aux flux. La probabilité de nucléation passe donc d'un régime où elle est quasi-nulle à un régime où elle est significative. Ce changement de régime est observé dans la littérature par des mesures in situ de la variation d'intensité du RHEED^{155,157} ou de la vitesse de désorption du Ga par spectroscopie de masse^{159,160}. Cependant, l'origine de ce changement de régime qui conduit à la formation de nanofils est sujette à controverse. Certains travaux avancent que ce temps d'incubation correspond au

temps nécessaire à la modification de la surface du substrat (amorphisation, création de défauts, changement de chimie de surface sous l'impact des flux...) pour favoriser la nucléation^{156-158,161,162}. D'autres travaux ont proposé que ce temps d'incubation correspond à une lente augmentation de la quantité d'adatoms de Ga en surface jusqu'à atteindre une sursaturation suffisante pour nucléer^{155,163}. Par ailleurs, s'il y a formation d'un germe contraint, l'énergie associée à cette déformation peut augmenter sensiblement la barrière énergétique à la nucléation qui pourrait alors retarder la formation des premiers germes stables¹³³. Enfin, certaines études observent qu'il existe un temps d'incubation avant la formation de nanofils pour des systèmes où la contrainte peut être négligée¹⁶⁴. De manière générale et plus particulièrement dans notre système sur graphène transféré, les mécanismes gouvernant la formation de nanofils de GaN ne sont pas parfaitement compris. D'autant plus que les mesures expérimentales des toutes premières étapes de la croissance sont complexes à mettre en œuvre et encore plus pour notre substrat de graphène polycristallin transféré. Notamment, une question reste ouverte : « Que se passe-t-il pendant le temps d'incubation ? ». La réponse dépend très certainement du substrat utilisé. Nous examinerons en détail cette question dans le cas d'un substrat de graphène (dans la suite de ce manuscrit).

Après la formation de nuclei stables de GaN sur la surface du substrat, un régime d'élongation suit. Dans le cas de GaN sur Si/AlN, une équipe a observé une évolution de la forme du germe entre l'étape de nucléation et celle d'élongation par TEM *ex situ*¹⁵⁵. Les auteurs proposent que des effets de contraintes soient à l'origine de ce changement de morphologie. Par contre, sur le même système de nanofils de GaN sur Si/AlN, une étude *in situ* par XRD a montré que le GaN est relaxé lors des premiers stades de la croissance¹⁶⁵. Il n'existe pas de consensus à ce jour concernant des transitions morphologiques entre l'étape de nucléation et l'étape d'élongation des nanofils^{154,166-172}. Le flux d'espèces actives N contribuant à la croissance axiale, est généralement expliqué par l'incorporation directe des atomes au sommet des nanofils, sans diffusion de surface préalable. Des calculs par DFT (pour density-functional theory en anglais) ont montré que les surfaces non-polaires et semi-polaires étaient instables sous un flux incident d'atomes N¹⁷³. Les auteurs concluent qu'il est plus favorable que les atomes N incidents se lient à des atomes N de la surface des plans *m* (parois des nanofils) pour former des molécules N₂ qui désorbent. Plusieurs travaux ont montré que la vitesse de croissance axiale est inférieure à celle correspondant au flux direct de N sur la facette du sommet des nanofils (plan *c*) mais supérieure à celle correspondant au flux de Ga^{158,169,172,174,175}. Cela suggère que le régime d'élongation est limité par le Ga et assisté par des mécanismes de diffusion de surface des adatoms de Ga. Ces adatoms supplémentaires proviennent des parois des nanofils et diffusent jusqu'au sommet pour contribuer à la croissance axiale. Durant ce régime, une anisotropie de la vitesse de croissance suivant les directions (axiale et radiale) donne lieu au grand rapport d'aspect des nanofils⁷². Cette anisotropie dépend de la longueur de diffusion du Ga (pour atteindre le plan-*c*) et la quantité d'espèces actives N incorporées¹⁷⁶.

Cependant, la concentration des espèces actives N fournies par la source plasma et leur impact sur la croissance ne sont pas clairement établis^{177,178}.

iii. Observations après croissance

Pendant la croissance, le contrôle de l'apparition des figures de diffraction RHEED permet de déterminer le temps d'incubation. Ce temps varie en fonction des conditions de croissance. Nous avons mentionné que la sélectivité de croissance des nanofils sur le graphène vis-à-vis du SiO₂ s'obtient dans une gamme étroite de température (± 5 °C). Dans cette gamme, le temps d'incubation varie rapidement avec la température. Ainsi, la mesure du temps d'incubation est un bon indicateur pour savoir si la température est correcte pour obtenir une bonne sélectivité de croissance.

De plus, des observations MEB sont systématiquement réalisées après croissance. Elles permettent de caractériser la sélectivité, les dimensions des nanofils, leur densité et leur orientation basale. Des images MEB d'une croissance de 3h total dans les conditions de sélectivité (i.e. 815 °C) sont présentées en Figure II- 13. Les images a et b ont été prises au bord du graphène afin de vérifier qu'il n'y a pas de croissance sur la surface de l'oxyde.

Dans ces conditions, la densité de nanofils (NW pour nanowire en anglais) sur graphène est d'environ $2.0 \times 10^{10} \pm 0.5 \times 10^{10}$ NW/cm². Cependant cette valeur de densité est inférieure à la densité de nucléation. En effet, après 3h de croissance, certains nanofils coalescent entre eux. La densité de nanofils juste après l'étape de nucléation est estimée à 3.0×10^{10} NW/cm² d'après une croissance plus courte, c'est-à-dire avant coalescence. La hauteur moyenne des nanofils est de $650 \text{ nm} \pm 250 \text{ nm}$ et le diamètre moyen est de $30 \text{ nm} \pm 25 \text{ nm}$. La variation des dimensions des nanofils (hauteur, diamètre) est bien approximée par une distribution gaussienne (voir Figure II- 13-c et d).

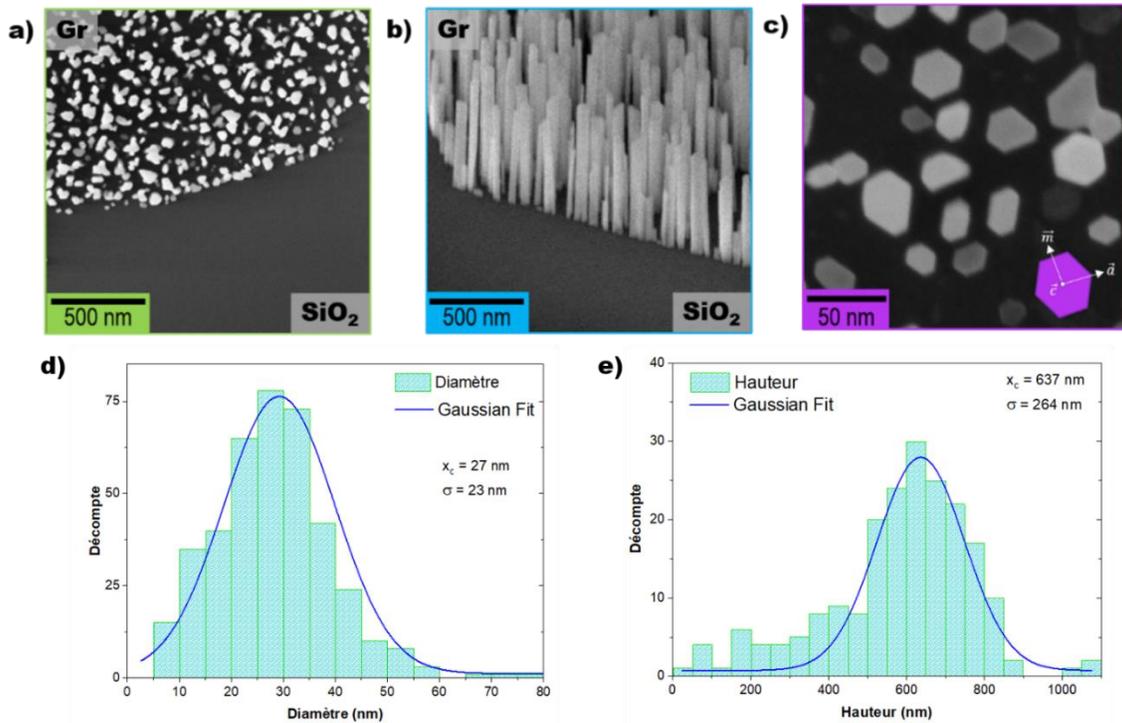


Figure II- 13 : Images MEB de graphène au bord du patch (a) vue de dessus et (b) tilté à 45°. (c) Image MEB avec un grand grossissement au centre du patch de graphène. Ici, l'alignement de la structure hexagonale, identique à celle du schéma, pour chacun des nanofils est observé. Statistiques du diamètre (d) et de la hauteur (e) des nanofils de GaN sur graphène après 3h de croissance totale.

2.2.1.c Caractérisations du système

i. Orientation des nanofils

Une analyse réalisée par V. Kumaresan par diffraction des rayons X (XRD) hors du plan, a montré que les nanofils étaient verticaux avec une déviation par rapport à l'axe c inférieur à 2° ¹³³. Ce léger tilt peut s'expliquer par la corrugation du graphène due au procédé de transfert. Cette valeur est largement inférieure à celle obtenue pour des nanofils crus sur un substrat amorphe ($\sim 5^\circ$ sur SiO₂ thermique¹⁶⁴). Pour déterminer l'orientation dans le plan, les techniques par XRD de laboratoire ne permettent pas d'analyser notre système. Comme évoqué dans le chapitre précédent, les nanofils de GaN ont une orientation basale unique sur un grain de graphène. L'image MEB prise à fort grossissement, Figure II- 13-c, montre bien que les bases hexagonales des nanofils voisins sont orientés de façon identique. Or le graphène est polycristallin, avec des grains de tailles micrométriques. Dans le cas de mesures XRD dans le plan, la zone illuminée par le faisceau X est supérieure au mm². Il en résulte que la surface irradiée comprend un très grand nombre de grains de graphènes et donc de nanofils avec des orientations basales différentes. L'analyse des relations d'épitaxie est alors impossible dans ces conditions.

ii. Polarité des nanofils

Plusieurs techniques peuvent être employées pour déterminer la polarité du cristal de GaN : diffraction d'électron par faisceau convergent¹⁵³, microscopie à force atomique à sonde Kelvin¹⁷⁹, gravure chimique à l'aide d'une solution à base d'hydroxyde de potassium (KOH)^{180,181}. Cette dernière est communément utilisée car elle permet une caractérisation rapide de la polarité sur des ensembles de nanofils. Il a été démontré que la réaction chimique mise en jeu, grave sélectivement les surfaces de polarité N tandis que les surfaces de polarité Ga restent inchangées¹⁸². Durant cette gravure, les ions OH⁻ réagissent avec les atomes de Ga pour former du Ga₂O₃. Ces mêmes ions sont repoussés par les liaisons pendantes N de charge négative. De ce fait, la morphologie des surfaces de polarité Ga est préservée. A l'inverse, la morphologie des surfaces de polarité N, planes à l'origine, deviennent facettées. Dans le cas du plan -c, il se forme une ou plusieurs pyramides hexagonales au sommet des nanofils en fonction du diamètre de ces derniers. Les facettes de ces pyramides sont des plans $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ ¹⁸³. Cette technique a été utilisée afin de déterminer la polarité des nanofils de GaN sur graphène. Pour cela, l'échantillon est plongé dans une solution de KOH (de 0.5 mol/L) à 40 °C pendant 2 min. La Figure II- 14 montre les images MEB réalisées avant et après la gravure chimique KOH. Tous les nanofils présentent des sommets pointus. Cela indique que les nanofils de GaN sur graphène sont majoritairement de polarité N comme ceux élaborés directement sur substrat de Si.

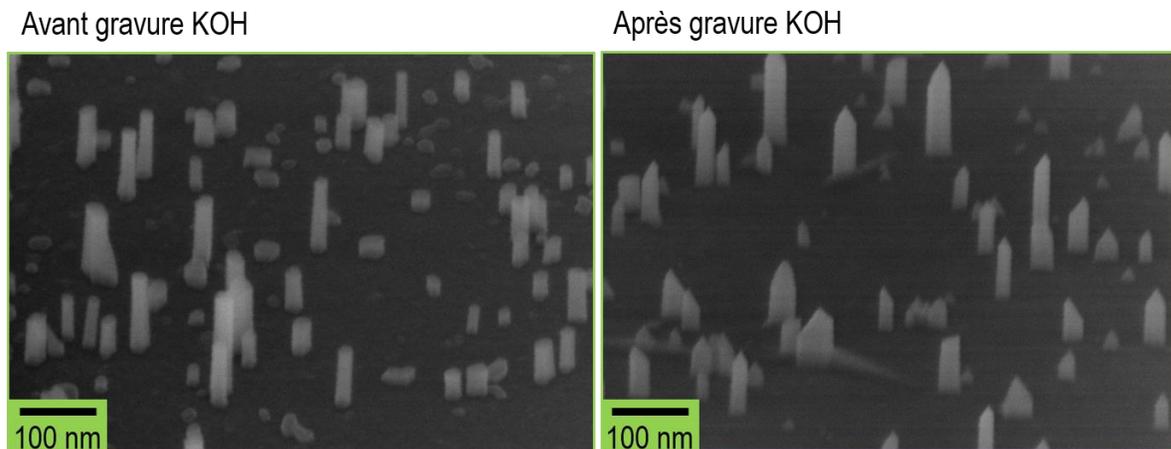


Figure II- 14 : Images MEB des nanofils avant et après gravure au KOH. Avant gravure, le sommet des nanofils est plan. Après gravure, le sommet des nanofils est pointu.

iii. Réponses optiques

La caractérisation par photoluminescence (PL) est une technique largement utilisée pour analyser les propriétés optiques du GaN. Celle-ci consiste à focaliser un laser, dont l'énergie est supérieure à l'énergie du gap du matériau à caractériser, à la surface de l'échantillon. Le matériau excité génère des paires

électrons-trous. L'interaction coulombienne des deux types de porteurs conduit à la formation d'excitons. Il existe dans le GaN de structure hexagonale, trois types d'excitons (A, B, C) correspondant à une bande de valence scindée en trois. Le signal optique mesuré correspond aux photons émis lors de la recombinaison radiative de ces paires électrons-trous. L'analyse spectrale de ce signal renseigne indirectement sur la qualité cristalline du matériau. En effet, la présence de défauts ou d'impuretés crée des niveaux intermédiaires dans le gap du matériau. Ainsi des pics à des énergies caractéristiques apparaissent dans le spectre mesuré. De plus, les déformations induites par la contrainte dans le matériau décalent l'énergie du gap de celui-ci, vers les hautes énergies pour une compression et inversement pour une tension. Les mesures de micro-PL ont été réalisées avec un laser de longueur d'onde d'excitation de 244 nm à 5 K par L. Mancini¹⁸⁴. La Figure II-15 présente des spectres de PL pour une assemblée de nanofils et pour un nanofil unique après dispersion sur un substrat de Si.

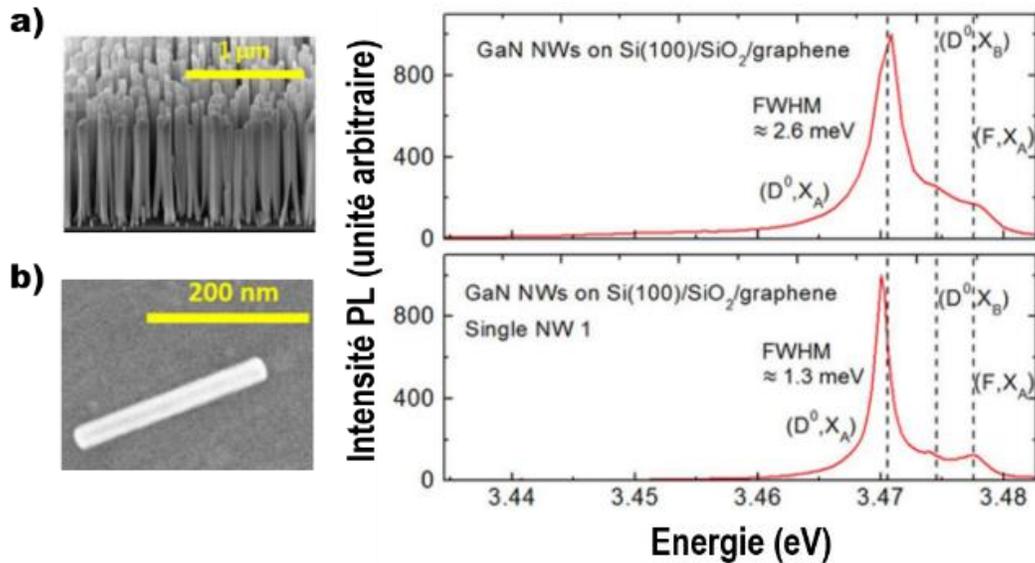


Figure II- 15 : (a) Image MEB tiltée à 45° et spectres de microPL d'une assemblée de nanofils de GaN élaborés sur graphène transféré sur Si/SiO₂. (b) Image MEB en vue de dessus et spectre microPL d'un nanofil unique, provenant de l'échantillon en (a), dispersé sur un substrat de silicium.¹⁸⁴

Pour les deux échantillons, l'émission de bord de bande du GaN (NBE pour near band edge en anglais) est dominée par le processus de recombinaison des excitons A liés aux donneurs (D⁰, X_A) autour de 3.47 eV. Deux autres contributions sont aussi observables autour de 3.475 eV et 3.478 eV. Elles sont associées aux recombinaisons des excitons B liés aux donneurs (D⁰, X_B) et aux excitons libres A (F, X_A) respectivement. La largeur à mi-hauteur du pic (D⁰, X_A) est de 2.6 meV dans le cas de l'assemblée de nanofils et de 1.3 meV dans le cas du nanofil unique. A titre de comparaison, pour la croissance de nanofils sur Si(111)/AlN, dans des conditions standards bien maîtrisées, le pic (D⁰, X_A) est caractérisé par une largeur à mi-hauteur de 1.1

meV. Dans la littérature, des largeurs de pics inférieures ou égales à 2 meV ont été rapportées pour divers systèmes^{185–188}. Des mesures complémentaires, avec une résolution spectrale de 0.25 meV, ont été réalisées sur des nanofils crus sur des domaines hexagonaux isolés de graphène. Les nanofils obtenus sont moins denses. Dans ces conditions, les contributions des excitons liés à l'oxygène (O^0 , X_A) et au silicium (Si^0 , X_A), étant séparées de 0.8 meV, ont pu être discernées. Ces impuretés O et Si peuvent provenir du substrat (SiO_2). De plus, la largeur à mi-hauteur de ces pics est mesurée à 0.28 meV¹⁸⁹. Cette valeur est comparable à celle obtenue dans le cas d'une couche épaisse de GaN réalisée par HVPE⁷⁵ ou par homoépitaxie en MOVPE¹⁹⁰. De plus, aucun pic à plus basse énergie, lié à des défauts n'a été observé¹⁹¹, notamment le pic à 3.45 eV attribué à la transition liée aux domaines d'inversion de polarité (IDB)¹⁹². Ces caractérisations par micro-photoluminescence nous permettent de conclure que les nanofils de GaN épitaxié sur graphène transféré présentent une très bonne qualité cristalline.

2.2.1.d Caractérisation du graphène après croissance de nanofils

Pour notre système, l'analyse de la surface du substrat est difficile. En effet, le graphène est reporté sur une surface amorphe et relativement rugueuse. Compte-tenu de sa faible épaisseur, d'une monocouche, l'observation en coupe TEM de l'interface graphène/nanofils est très difficile. De plus, la polycristallinité et l'épaisseur critique (i.e. volume de matière) du graphène ne permettent pas d'obtenir un signal exploitable par XRD en laboratoire. Ainsi, pour caractériser le graphène après la croissance de nanofils, des analyses Raman ont été réalisées. Les spectres Raman réalisés après la croissance sur deux zones particulières, sont présentés en Figure II- 16. Le premier spectre provient de la zone correspondant à une monocouche de graphène (Figure II- 16-a). Le deuxième spectre provient d'une zone de « plis » du graphène (Figure II- 16-b). Les caractéristiques extraites de ces spectres sont récapitulées et comparées à des valeurs de référence (avant croissance) en Tableau II- 2.

Tableau II- 2 : Comparaisons de la position, de la largeur à mi-hauteur et des ratios d'intensité des pics caractéristiques du graphène avant et après croissance des nanofils de GaN.

Paramètres	Référence	Dégazage	Croissance GaN	Croissance GaN
	Zone de monocouche de graphène			Zone de « plis »
ω_{2D} (cm ⁻¹)	2679	2697	2705	2697
Γ_{2D} (cm ⁻¹)	32	34	48	58
I_{2D}/I_G	3	1.4	0.5	0.64
I_D/I_G	0.1	0.3	0.5	0.2

La première zone analysée correspond à une monocouche de graphène similaire à celle caractérisée, avant la croissance de nanofils, par Raman (voir Figure II- 5-a) ou au MEB (voir Figure II- 4-a et d). Après la croissance de nanofils de GaN, le spectre Raman d'une monocouche de graphène est sensiblement modifié. Il arrive souvent que les pics G et 2D ne puissent être mesurés dans les conditions expérimentales standards. Il est alors nécessaire d'augmenter considérablement la puissance du laser et le temps d'acquisition afin de distinguer les pics. Le rapport d'intensité I_D/I_G et la largeur à mi-hauteur du pic 2D augmentent (voir Tableau II- 2). L'ensemble de ces observations suggère une forte augmentation de la densité de défauts dans le graphène et une diminution de sa qualité cristalline pendant l'étape de croissance du GaN. En comparant la position des pics caractéristiques avant et après croissance, on remarque un décalage du pic 2D et un dédoublement du pic G. En effet, la position du pic 2D est décalé de $+26 \text{ cm}^{-1}$ et les positions associées au pic G, G^+ et G^- sont séparées de 6 cm^{-1} . Néanmoins, un dédoublement similaire du pic G (G^+ et G^- séparées de 15 cm^{-1}) et un décalage de la position du pic 2D ($+ 18 \text{ cm}^{-1}$) sont aussi observés après l'étape de dégazage à 830 °C avant la croissance.

Dans la littérature, le décalage et le dédoublement des pics G et 2D lors d'un recuit ($100\text{-}500 \text{ °C}$) est aussi rapporté¹⁹³⁻¹⁹⁸. Les auteurs attribuent ce phénomène à des effets liés au dopage et à la contrainte du réseau de graphène. Des études proposent que la contrainte serait induite par la déformation du réseau de graphène, lors du recuit, dû à la différence de dilatation thermique entre le SiO_2 et le graphène ainsi que par l'accroche (ou « pinning » en anglais) du graphène sur la surface rugueuse du SiO_2 ^{121,195,199}. L'origine d'un possible dopage n'est pas clairement établie. Des publications proposent un effet de dopage de type p, lors du recuit, lié à des impuretés présentes dans l'environnement du graphène (comme H_2O , O_2 , hydrocarbures) ou bien un effet de charge lié au substrat (SiO_2)^{194,200-203}.

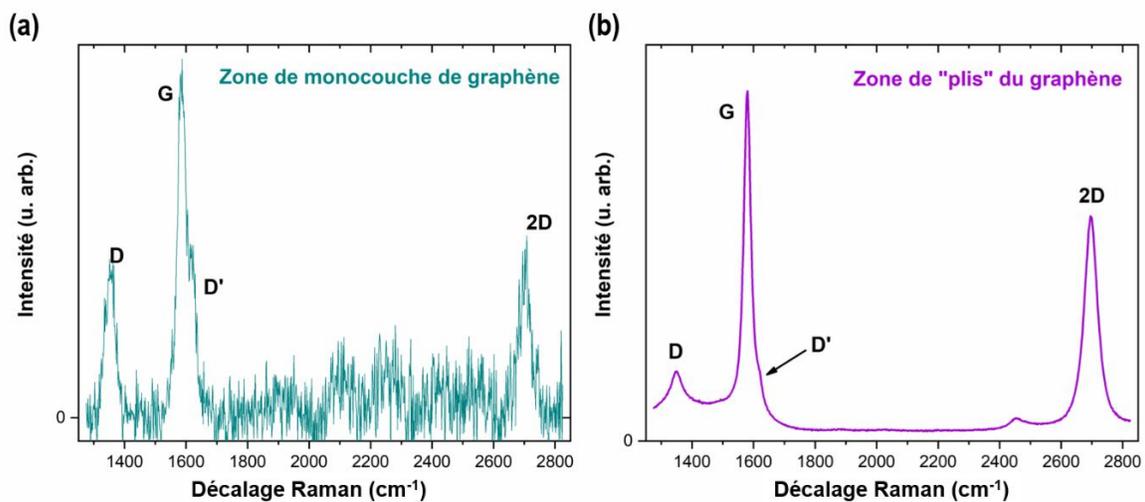


Figure II- 16 : Spectres Raman du graphène après la croissance de nanofils de GaN. (a) Spectre Raman mesuré sur une zone de monocouche de graphène et (b) sur un « plis » de graphène.

Dans notre cas, le dégazage et la croissance se font dans une chambre sous ultra-vide. Lors du dégazage, la pression n'excède pas 2×10^{-8} Torr. Ainsi, un dopage lié à une pression résiduelle d'oxygène dans la chambre est peu probable. Cependant, plusieurs autres phénomènes peuvent intervenir lors du dégazage à 830 °C. D'une part, le dopage peut être lié à l'interaction avec le substrat de SiO₂ et/ou par la formation d'hydrocarbures en surface du fait de la décomposition de traces résiduelles de PMMA. D'autre part, la contrainte peut être liée à l'interaction du graphène avec le SiO₂. De plus d'autres phénomènes peuvent intervenir pendant l'étape d'incubation ou pendant la croissance des nanofils. Plusieurs travaux théoriques suggèrent que la structure et les propriétés du graphène peuvent être modifiées par les flux incidents de Ga et/ou N^{137,138,204–206}. Dans ces études, le dopage ou la déformation du graphène sont expliqués par l'adsorption d'atomes de Ga ou de N en surface du graphène^{204,205} ou bien par la création de liaisons chimiques entre les deux matériaux^{137,138,206} ou encore par l'incorporation (i.e. substitution d'un atome C) d'un de ces éléments dans le réseau du graphène²⁰⁴. Cette dernière hypothèse est confortée par des études expérimentales mettant en évidence le dopage et la déformation locale du graphène par l'incorporation d'atomes N dans le réseau du graphène^{207–210}.

La deuxième zone analysée (Figure II- 16-b) correspond à des plis de graphène qui se sont formés pendant son transfert. Cette zone est similaire à celle caractérisée, avant la croissance des nanofils, par Raman (voir Figure II- 5-d) et au MEB (voir Figure II- 4-a et b). Après la croissance de nanofils de GaN, le spectre Raman sur cette zone spécifique est très peu modifié. Les valeurs caractéristiques des rapports d'intensité et de position des pics ainsi que la largeur du pic 2D, avant et après croissance du GaN sont comparables. Cela indique que les plis de graphène sont peu modifiés lors du dégazage à haute température et de la croissance. Cela peut s'expliquer par deux hypothèses. D'une part, la morphologie des « plis » (filament de plusieurs couches de graphène) diminue l'interaction entre le graphène et le substrat. D'autre part, des observations MEB révèlent que les nanofils ne croissent pas ou peu sur ces plis, ce qui indique que l'interaction entre le graphène et le GaN est très faible. Ainsi, les modifications structurales mesurées par Raman sur la zone constituée d'une monocouche de graphène, peuvent être associées soit à son interaction avec le substrat soit à la formation de nanofils de GaN.

Nous venons de présenter les caractéristiques des nanofils de GaN crus sur graphène reporté sur SiO₂. Pour résumer, des nanofils verticaux peuvent être obtenus sélectivement sur graphène et présentent majoritairement une polarité azote. Les mesures optiques démontrent la bonne qualité cristalline et la grande pureté de ces nanostructures. Une orientation basale bien définie est observée pour les nanofils sur un même grain de graphène. Une hauteur d'environ 650 nm pour 30 nm de diamètre est obtenue pour une durée de croissance totale de 3 heures. Dans les conditions de sélectivité, un temps d'incubation de 90 min précédant la nucléation des nanofils, est déterminé par RHEED. Pendant ce temps caractéristique, plusieurs

mécanismes sont proposés dans la littérature : modification chimique et/ou structurelle de la surface du substrat, accumulation d'adatoms en surface, importante barrière à la nucléation liée notamment à des effets de contrainte et/ou une transformation morphologique des germes de GaN. Les analyses Raman montrent que le réseau de graphène subit des modifications pendant l'étape de dégazage mais aussi après la croissance de nanofils. Il est possible que ces modifications interviennent pendant la phase précédant la nucléation où le graphène est exposé aux deux éléments. Pour aller plus loin dans l'analyse structurale et chimique du graphène, des études approfondies seront détaillées dans le chapitre III.

2.2.2. Etude des paramètres de croissance

Depuis la détermination d'une procédure permettant la synthèse sélective de GaN sur graphène transféré, peu d'études sur l'effet des conditions de croissance ont été menées. Dans le cas de l'hétéroépitaxie de nanofils conventionnelle, il est établi que la température et les flux de matière (Ga et N) peuvent modifier le temps d'incubation et la densité de nanofils^{157,160,163,211}. De plus, plusieurs travaux ont montré que les dimensions des nanofils dépendent du rapport V/III^{171,176}. Pour notre système, nous avons vu que la température modifie la sélectivité. Et dans les conditions sélectives présentées précédemment, le temps d'incubation est très long (environ 90 min). Or, dans l'optique d'intégrer ce système dans des composants produits à l'échelle industrielle, le contrôle des dimensions, des densités et la diminution du temps de croissance sont des points importants.

Ainsi, plusieurs aspects ont motivé l'étude de l'impact des conditions de croissance sur la synthèse de nanofils de GaN sur graphène transféré. La diminution du temps d'incubation est un point crucial. Néanmoins, le contrôle de la densité et la morphologie des nanofils est aussi très important. De manière générale, ces études permettent une meilleure compréhension du système graphène/GaN et notamment des mécanismes liés à la nucléation.

2.2.2.a Evolution temporelle

Une étude de l'évolution de la morphologie des nanofils avec le temps de croissance a été menée à la température de sélectivité. Pour plus de clarté, dans la suite de ce manuscrit, la durée de croissance est définie comme le temps de croissance effective, $t_{\text{croissance}}$, considéré après le temps d'incubation, $\tau_{\text{incubation}}$. Ainsi, pour 3 heures d'exposition aux flux de matière (i.e. $\tau_{\text{incubation}} = 90$ min et $t_{\text{croissance}} = 90$ min), nous avons vu que certains nanofils avaient coalescé. Pour analyser l'évolution de la densité et de la morphologie des nanofils, une série d'échantillons avec un temps de croissance effective plus court (de 5 min à 60 min) a été réalisée. Pour chaque échantillon, $\tau_{\text{incubation}}$ est déterminé après l'apparition du 1^{er} spot RHEED

correspondant à la nucléation comme présenté précédemment (voir Figure II- 12). Les images MEB des échantillons pour les différents temps de croissance sont présentées en Figure II- 17. Leur densité ainsi que leurs dimensions augmentent rapidement. Les images MEB rendent compte de la distribution temporelle des événements de nucléation des nanofils sur la surface de l'échantillon. Même après plusieurs dizaines de minutes suivant la période d'incubation, de nouveaux germes se forment. Cette distribution dans le temps induit une dispersion de la hauteur et du diamètre des nanofils.

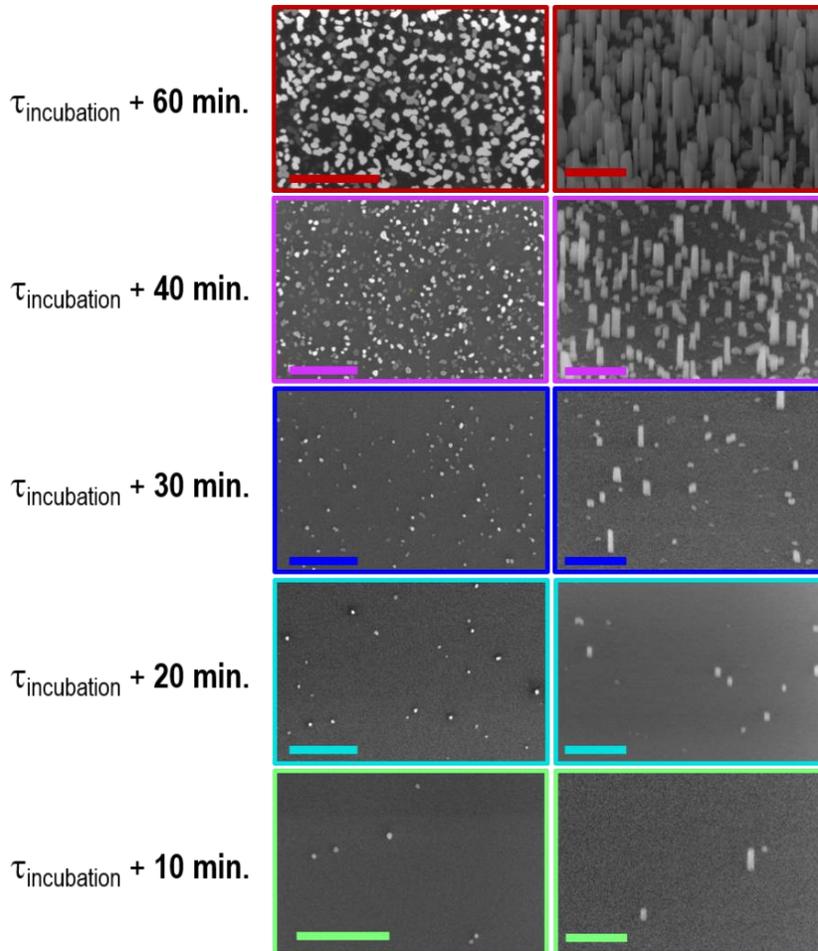


Figure II- 17 : Images MEB en vue de dessus (à gauche) et tilté à 45° (à droite) des différents échantillons réalisés à des temps de croissance différents. Le temps de croissance, entre 10 min et 60 min, est définie après l'apparition du premier spot détecté au RHEED ($\tau_{incubation}$). Les barres d'échelle pour la vue de dessus et la vue tilté correspondent à 500 nm et 250 nm respectivement.

En utilisant plusieurs images MEB en vue de dessus, la densité et le diamètre des nanofils ont été extraits avec le logiciel libre ImageJ. Les statistiques ont été réalisées sur plusieurs images pour chaque échantillon. Sur un même échantillon, une variation de densité peut être observée suivant la position du graphène sur l'échantillon. En effet, la géométrie du porte-échantillon n'est pas symétrique (empreinte d'1/4 de deux

pouces) et la température n'est pas parfaitement homogène sur tout l'échantillon. Un léger décalage de quelques degrés, estimé à $\pm 3^\circ\text{C}$, peut ainsi intervenir. Pour pouvoir comparer les différents échantillons, les caractéristiques des nanofils sur graphène sont systématiquement mesurées en leur centre.

L'évolution du nombre de nanofils en fonction du temps de croissance est présentée en Figure II- 18. La barre d'erreur sur la durée de croissance de ± 5 min représente l'incertitude sur la détection du 1^{er} spot RHEED. En effet, l'intensité du RHEED est proportionnelle au volume de matière qui diffracte. Au moment de la nucléation, le volume de matière est extrêmement faible. Il est donc possible que quelques germes de GaN aient nucléé avant de pouvoir les détecter avec le RHEED.

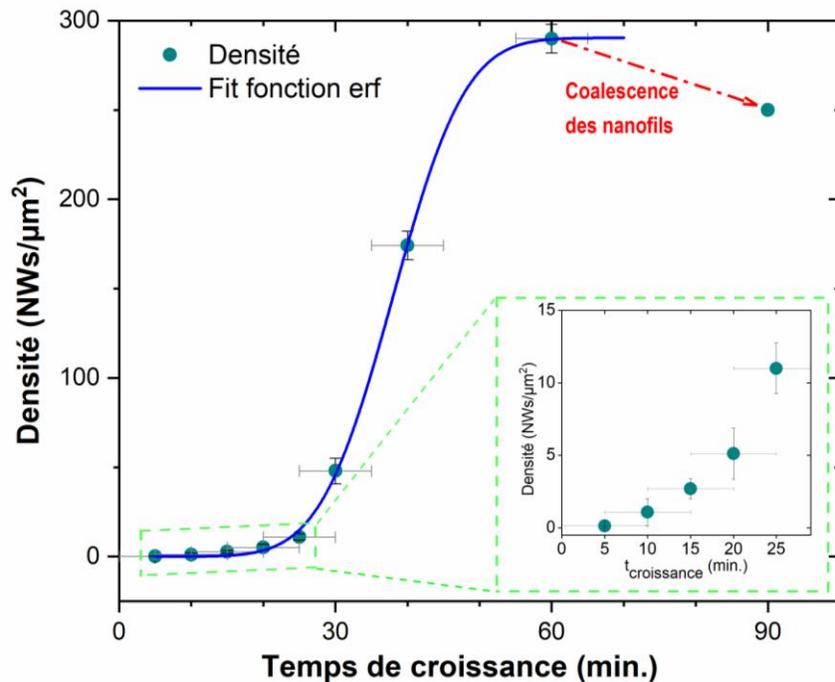


Figure II- 18 : Evolution temporelle de la densité de nanofils de GaN sur graphène transféré. $t(0 \text{ min}) = \tau_{\text{incubation}}$. Les points correspondent à la densité de nanofils mesurées pour chaque échantillon. Pour chaque point, la barre d'erreur, en y , correspond à la distribution de densité mesurée sur un même échantillon et celle, en x , correspond à l'incertitude de détermination du temps d'incubation évalué à ± 5 min. La courbe bleue correspond à l'ajustement des données expérimentales par une fonction erreur complémentaire.

5 min après la détection du 1^{er} spot RHEED associé au GaN, la densité de germes est d'environ $1,3 \cdot 10^7$ NW.cm⁻². Ensuite, celle-ci augmente continûment jusqu'à saturation vers $3 \cdot 10^{10}$ NW/cm² pour 60 min de temps de croissance. Au-delà de 60 min, la coalescence des nanofils devient importante, ce qui diminue le nombre de nanofils comptabilisés à la surface de l'échantillon. En excluant ce dernier point, la modélisation par une fonction erreur complémentaire de la variation dans le temps, t , de la densité de nanofils, $n(t)$, semble bien adaptée. Cette fonction est définie par l'équation suivante :

$$n(t) = N/2 \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{t - t_m}{t_c} \right) \right] \quad \text{Eq. 7}$$

où t_m correspond au temps caractéristique pour atteindre la moitié de la densité finale de nanofils, N , à la surface de l'échantillon. Le deuxième temps caractéristique, t_c , représente la largeur de la distribution temporelle des événements de nucléation. Dans notre système, dans les conditions de croissance standard, t_m et t_c , valent respectivement 38 min et 11.2 min.

Les variations temporelles du diamètre et de la hauteur moyens des nanofils sont données en Figure II- 19- a et b respectivement. Les barres d'erreur correspondent aux dispersions de diamètre et hauteur mesurées sur les différents échantillons. Les données sont bien décrites par des ajustements linéaires. L'évolution du volume de GaN en fonction du temps de croissance (Figure II- 19-c) est calculée pour une géométrie hexagonale. Les symboles sont calculés d'après les données expérimentales, tandis que la courbe pointillée est calculée d'après les ajustements linéaires du diamètre et de la hauteur.

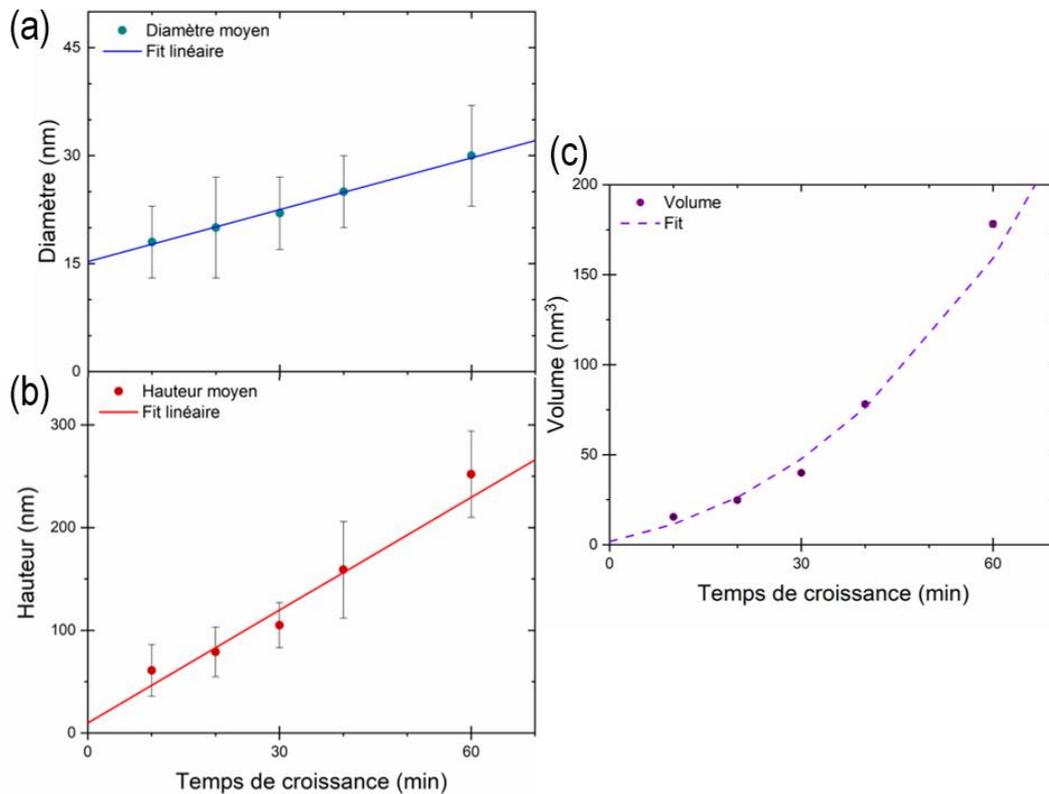


Figure II- 19 : Evolution temporelle (a) du diamètre et (b) de la hauteur des nanofils. $t(0 \text{ min}) = \tau_{\text{incubation}}$. Les barres d'erreurs correspondent à la distribution mesurée sur chacun des échantillons. Les ajustements linéaires pour le diamètre (courbe bleue) et la hauteur (courbe rouge) sont représentés. (c) Evolution temporelle du volume calculé d'après (a) et (b) pour une géométrie hexagonale. Les symboles représentent le volume moyen calculé d'après les données expérimentales et la courbe représente le volume calculé d'après les ajustements linéaires en (a) et (b).

Entre 10 min et 60 min de croissance effective, le diamètre moyen des nanofils augmente faiblement. Comme on peut le voir sur la Figure II- 19-a celui-ci varie de 18 nm pour 10 min de croissance à 30 nm pour 60 min de croissance. A l'inverse, la hauteur moyenne des nanofils augmente beaucoup plus rapidement. Celle-ci varie de plus de 200 nm sur une durée de croissance de 50 min (voir Figure II- 19-b). Avec les ajustements linéaires des évolutions temporelles du diamètre et de la hauteur, on estime les vitesses axiale et radiale à 3.7 nm/min et 0.25 nm/min, respectivement. Ces valeurs dépendent principalement des conditions expérimentales utilisées lors de la croissance. Néanmoins, les ordres de grandeur correspondent aux vitesses typiques mesurées dans le cas de la croissance de nanofils de GaN par PA-MBE¹⁵⁴.

2.2.2.b Effet de la température de croissance

Précédemment, nous avons mentionné qu'une faible variation de la température modifie la croissance des nanofils sur graphène. Des images MEB caractéristiques d'une croissance à la température de sélectivité, à plus basse température et à plus haute température sont présentées en Figure II- 20. L'augmentation de quelques degrés de la température de croissance entraîne une baisse considérable de la densité et de la longueur des nanofils sur graphène, pour 3 heures d'exposition aux flux. A 820 °C, le temps d'incubation est d'environ 2 heures sur graphène. Aucun nanofil n'a été observé sur oxyde. L'objectif étant de diminuer le temps d'incubation, l'augmentation de la température n'est donc pas intéressante.

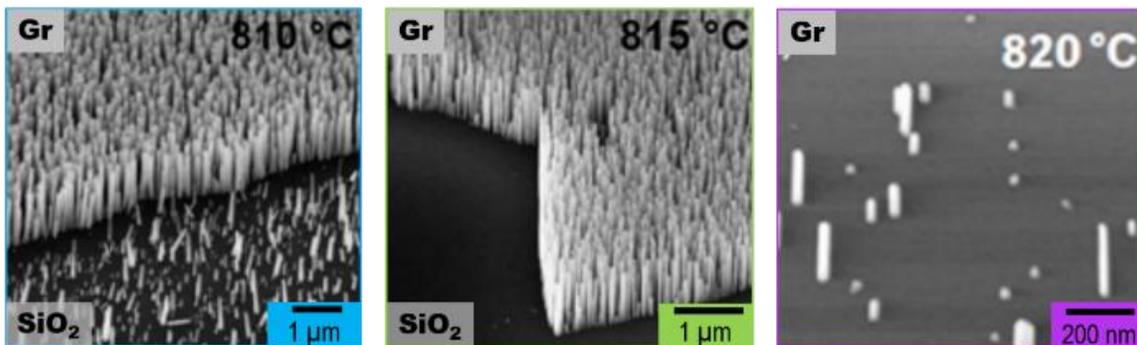


Figure II- 20 : Images MEB tilté de 45° des échantillons de nanofils de GaN sur graphène réalisés autour de la température de sélectivité. A 810 °C, des nanofils sont présents sur le graphène et sur l'oxyde. A 815°C, une sélectivité parfaite est obtenue. A 820 °C, une densité très faible de nanofils est observée sur le graphène.

La diminution de quelques degrés de la température de croissance supprime la sélectivité : des nanofils de GaN sont présents sur l'oxyde après 3 heures de croissance. Le temps d'incubation sur graphène à 810 °C, est d'environ 70 min. Les nanofils sur l'oxyde présentent une densité et une longueur plus faibles que sur graphène. Cette observation suggère que les nanofils de GaN nucléent d'abord sur le graphène puis après

un temps d'incubation plus long, sur l'oxyde. Lorsque l'on diminue encore la température, le temps d'incubation est raccourci : il est de 45 min à 800 °C et de 10 min à 785 °C. Après 20 min de croissance effective (i.e. après $\tau_{\text{incubation}}$) à 800 °C, les nanofils sont présents uniquement sur le graphène (Figure II-21). La sélectivité est donc préservée. A l'inverse, pour une température de 785 °C, les nanofils se forment uniquement sur l'oxyde pour la même durée de croissance. Le temps d'incubation déterminé à cette température correspond donc à la nucléation des nanofils sur l'oxyde. Cela indique qu'entre ces deux températures la barrière énergétique à la nucléation sur oxyde devient plus faible que celle sur graphène. Le Tableau II- 3 récapitule le temps où le premier spot RHEED est détecté aux différentes températures de croissance.

Tableau II- 3 : Récapitulatif des temps d'incubation, déterminé par l'apparition du premier spot RHEED, sur la couche d'oxyde à 785 °C et sur graphène pour les températures de croissance supérieure à 785 °C.

Température de croissance	$\tau_{\text{incubation}}$ (min)	Surface de nucléation
785 °C	10	SiO ₂
800 °C	45	Graphène
810 °C	70	
815 °C	90	
820 °C	120	

Pour un temps de croissance de 50 min après le 1^{er} signal RHEED du GaN, les nanofils sont présents sur l'oxyde et le graphène aux deux températures (Figure II- 21). Ainsi, le temps d'incubation sur oxyde à 800 °C est compris entre 65 et 95 min. A cette température, pour conserver la sélectivité, le temps total d'exposition aux flux doit être inférieur à ce temps critique. A 785 °C, le temps d'incubation sur le graphène est compris entre 30 min et 1h. Comme nous l'avons vu précédemment, la vitesse de croissance axiale dépend majoritairement de l'incorporation du Ga au sommet et à l'apport de Ga par diffusion sur les parois des nanofils. En supposant que la vitesse de croissance axiale des nanofils est indépendante du substrat, on estime le temps d'incubation sur graphène à 35 min en comparant les hauteurs de nanofils sur graphène et sur oxyde.

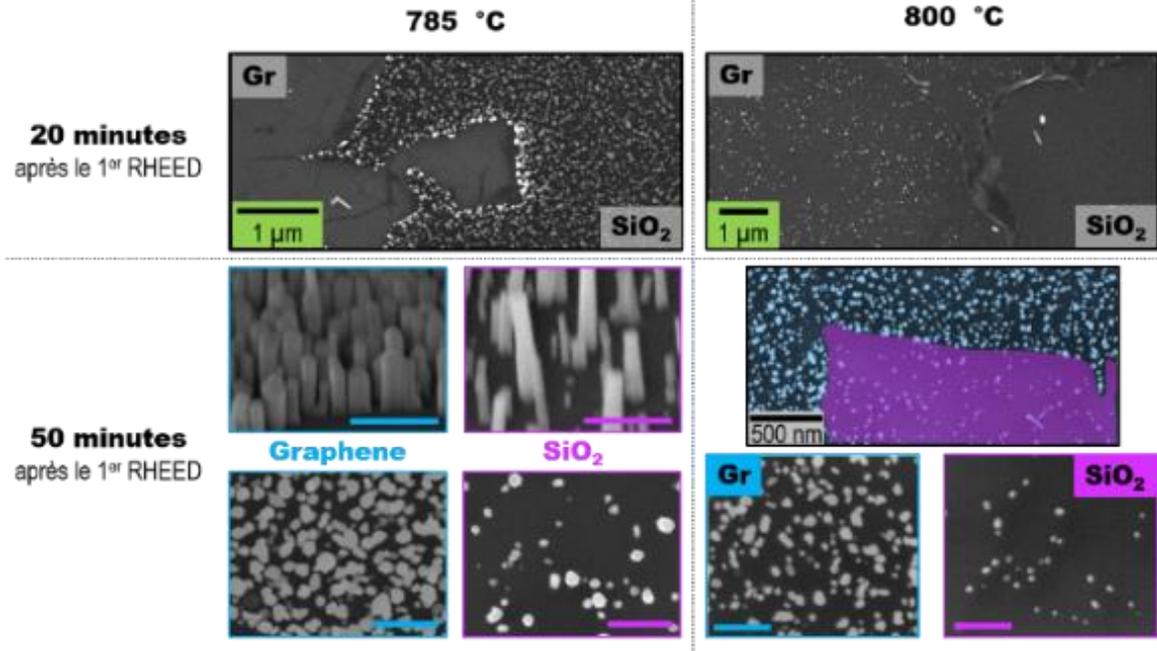


Figure II- 21 : Comparaison des échantillons élaborés à 785 °C et 800 °C après 20 min et 50 min de croissance. Après 20 min de croissance, les nanofils sont soit uniquement sur SiO₂ à 785 °C, soit uniquement sur graphène (i.e. en sélectivité) à 800 °C. Après 50 min de croissance, les nanofils sont présents sur graphène et SiO₂ pour les deux températures de croissance. Les barres d'erreurs représentent 200 nm.

La Figure II-22 résume les données de temps d'incubation sur le graphène. Dans la littérature, l'évolution du temps d'incubation, τ_i , avec la température, T, est décrite communément par une loi d'Arrhenius pour la croissance de nanofils sur les substrats usuels^{157,160,163,212}.

$$\tau_i = C \times \exp\left(-\frac{E_N}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. 8}$$

où k_B est la constante de Boltzmann, C est une constante liée aux conditions de croissance et E_N la barrière énergétique de nucléation. Jusqu'à maintenant les modèles utilisés pour expliquer cette dépendance en température des mécanismes de nucléation diffèrent suivant les auteurs^{157,163}.

Comme on peut le voir en Figure II- 22, dans notre cas, le temps d'incubation sur graphène n'est pas vraiment bien décrit par une loi d'Arrhenius (courbe rouge). Cela suggère qu'un autre mécanisme intervient avant que la nucléation du GaN sur le graphène ne soit possible. Cependant, avec seulement quatre points expérimentaux, il est difficile d'apporter plus de précision. De plus, la perte de sélectivité aux basses températures et l'absence de croissance aux hautes températures limitent fortement les possibilités d'explorer plus largement ce paramètre.

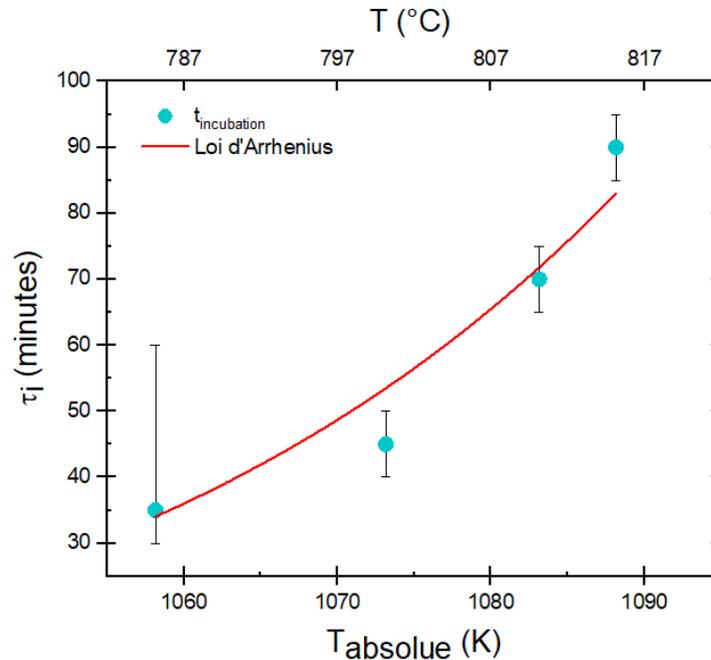


Figure II- 22 : Variation du temps d'incubation des nanofils de GaN sur graphène en fonction de la température de croissance. Pour les échantillons où la nucléation a lieu en premier sur le graphène ($T > 785$ °C), la barre d'erreur correspond à l'erreur de détection du premier spot RHEED. Pour l'échantillon où la nucléation a lieu en premier sur SiO_2 ($T = 785$ °C), la barre d'erreur correspond aux limites du temps d'incubation. La courbe rouge correspond à l'ajustement des données expérimentales par une loi d'Arrhenius (Eq. 8).

2.2.2.c Variations des flux de Ga et N

Une autre approche pour diminuer le temps d'incubation est d'augmenter le flux de Ga pour compenser la forte désorption du Ga de la surface du graphène à haute température. Trois séries d'échantillons, à flux d'azote différents, ont été réalisées à la température de sélectivité optimale (i.e. 815 °C). La modification du flux d'azote permet de modifier la vitesse de croissance. Pour cette étude, les conditions (débit de N_2 , puissance RF) de la source plasma sont d'abord fixées puis la vitesse de croissance équivalente à celle du GaN 2D, est calibrée avec la procédure détaillée précédemment (section 2.2.1.a). Ensuite, pour faire varier le flux effectif d'azote, on change le débit de N_2 . Pour la première série, la vitesse de croissance, équivalente au GaN 2D, est fixée à 10.5 nm/min. Cette vitesse correspond aux conditions de croissance standard utilisées pour réaliser les échantillons de référence.

Pour les deuxième et troisième séries, la vitesse de croissance est augmentée à 13.4 nm/min et diminuée à 8.4 nm/min, respectivement. Plusieurs échantillons ont été réalisés avec différents flux de Ga. Pour chaque échantillon, le temps d'incubation est déterminé par l'observation du premier signal RHEED associé au GaN. La durée de croissance est fixée à 30 min après la détection du 1^{er} spot RHEED. Aucun nanofil sur la

surface de l'oxyde n'a été observé par MEB. Le Tableau II- 4 récapitule le temps d'incubation, associé aux conditions de croissance utilisées pour chaque échantillon.

Tableau II- 4 : Récapitulatifs des conditions de croissance et du temps d'incubation des nanofils de GaN sur graphène pour les trois séries réalisées. Le temps d'incubation est défini avec une erreur de ± 5 min.

Séries	Φ_N (nm/min)	Φ_{Ga} (nm/min)	Rapport V/III	$t_{incubation}$ (min)
S1	10.5	7.6	1.3	130
		8.9	1.1	90
		12.5	0.7	70
		19.6	0.5	50
S2	13.4	8.4	1.6	90
		9.8	1.3	50
		12.5	1.1	40
		18.8	0.7	35
		26.8	0.5	40
S3	8.4	11.3	0.7	115

Comme attendu, l'étape de nucléation est accélérée lorsque le flux de Ga est augmenté. Pour la série 1, un temps d'incubation de 50 min a pu être obtenu pour un flux de Ga de 19.6 nm/min. Pour la série 2, avec un flux d'azote plus grand, le temps d'incubation a pu être diminué à 35 min seulement pour un flux de Ga de 18.8 nm/min. Cependant, une plus grande augmentation du flux de Ga n'a pas abouti à une nouvelle accélération de la nucléation. Comme on peut le voir sur la Figure II- 23, le temps d'incubation semble tendre vers une constante pour les plus grands flux de Ga, et ceci pour les deux séries d'échantillons.

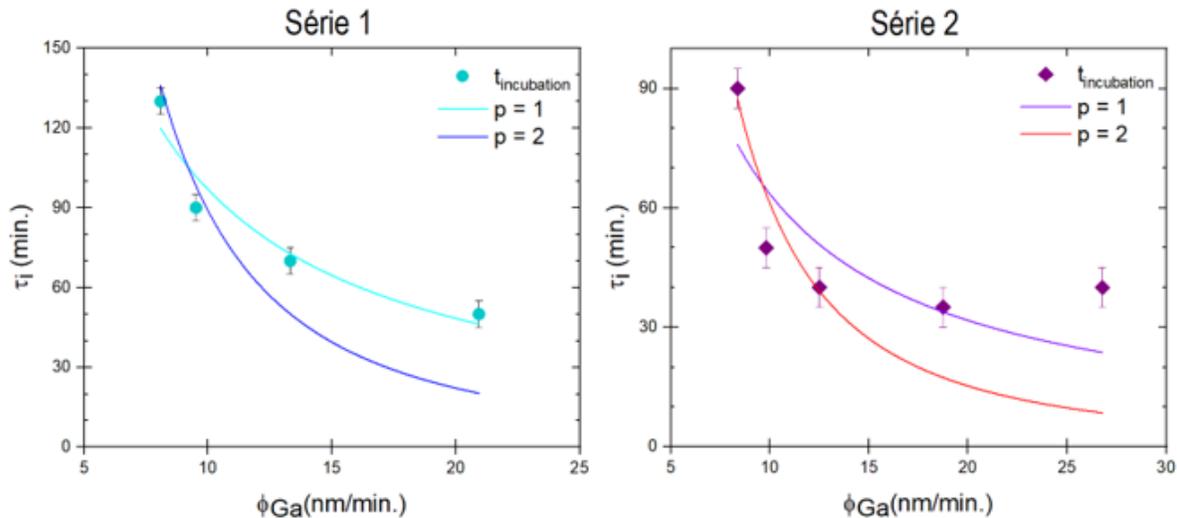


Figure II- 23 : Variation du temps d'incubation de nanofils de GaN sur graphène en fonction du flux de gallium dans les conditions de croissance (symboles) de la série 1 et 2 respectivement. Les ajustements des données expérimentales par la loi de puissance (Eq. 9) et les valeurs de p reportées dans la littérature^{157,160,163}(courbe pleine) ne permettent pas de reproduire l'évolution de temps d'incubation.

Dans la littérature, l'évolution du temps d'incubation, τ_i , en fonction des flux de matière (Φ_{Ga} et Φ_N) est décrit par une loi de puissance (Eq. 9) pour la croissance de nanofils sur les substrats usuels^{157,160,163} :

$$\tau_i = \frac{A}{\Phi_{Ga|N}^p} \quad \text{Eq. 9}$$

où A est une constante liée aux conditions expérimentales et p un exposant correspondant au mode de nucléation. D'après le modèle développé par Dubrovskii et al.²¹³ l'exposant dépend du mécanisme de transport des adatoms et du nombre d'adatoms nécessaire à la formation d'un nucléus¹⁵⁷ : pour $p = 1$, les adatoms s'attachent un à un, ce mécanisme est lié à la nucléation sur un site particulier (défaut, impureté...), pour $p = 2$, les adatoms s'attachent par pair à la surface du substrat, pour former un germe stable de GaN. Dans cette étude, p est trouvé égal à 1 et 2 pour les systèmes GaN/a-Al_xO_y et GaN/SiN_x/Si(111) respectivement. D'après le modèle proposé par Consonni et al.¹⁶³ basé sur la théorie de nucléation d'îlots 3D, l'exposant est aussi relié à la taille critique du germe de GaN lors de la nucléation. Dans leur cas, p est trouvé égal à 3/2 pour le système GaN/SiN_x/Si(111). Sur la Figure II- 12, nous avons tenté de reproduire par une loi de puissance l'évolution du temps d'incubation, des série 1 et 2, obtenues pour mon système GaN/Graphène. Les deux courbes correspondent aux valeurs extrêmes rapportées dans la littérature à savoir $p=1$ et $p=2$. Pour les deux séries, la dépendance du temps d'incubation en loi de puissance du flux de Ga ne semble pas adaptée.

2.2.3. Modèle du temps d'incubation

Comme nous venons de le voir, l'évolution du temps d'incubation des nanofils de GaN sur graphène transféré ne suit ni une loi d'Arrhenius en fonction de la température, ni une loi de puissance en fonction du flux de Gallium. De plus, la diminution du temps d'incubation semble limitée à un temps incompressible. En effet, le temps d'incubation tend vers une constante lors de la diminution de la température ou lors de l'augmentation du flux de Ga. Ces études systématiques sur le temps d'incubation indiquent qu'un mécanisme supplémentaire doit intervenir pour permettre la nucléation de GaN sur graphène transféré. Les modélisations de l'évolution du temps d'incubation en fonction des paramètres de croissance présentées dans cette partie ont été réalisées par F. Glas.

Dans le nouveau modèle proposé, on considère deux phases distinctes dans le temps d'incubation. La première phase correspond à la formation de sites de nucléation sur le graphène. Tant que ces sites ne sont pas créés, aucune nucléation n'est possible, aussi faible la barrière de nucléation soit-elle. Afin de rendre compte de cette phase initiale de durée incompressible, une constante t_0 est ajoutée à l'équation 8. Celle-ci devient :

$$\tau_i = t_0 + C \times \exp\left(-\frac{E_N}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. 10}$$

L'ajustement de cette nouvelle équation sur les données expérimentales du temps d'incubation en fonction de la température est présenté en Figure II- 24. Comme on peut le voir, cet ajustement décrit mieux les données expérimentales. La barrière énergétique à la nucléation, E_N , est trouvée égale à 7.8 eV, ce qui est comparable avec les valeurs rapportées dans la littérature pour d'autres substrats^{157,160,163}. Suivant les travaux, cette énergie est comprise entre 4.9 eV et 10.2 eV pour la croissance de nanofils de GaN sur Si/SiN_x^{157,160,163} et Si/Al_xO_y¹⁵⁷. Le temps incompressible est déterminé à 28 min.

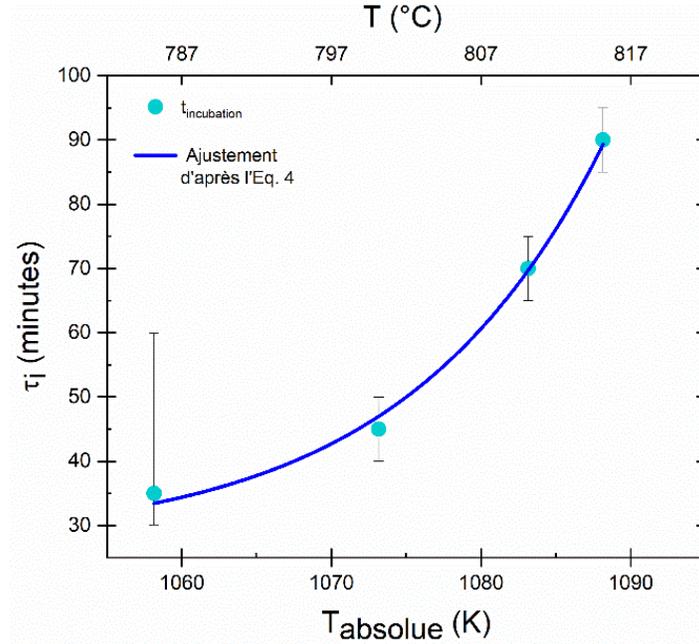


Figure II- 24 : Evolution du temps d'incubation des nanofils de GaN sur graphène en fonction de la température de croissance. La courbe bleue représente l'ajustement d'après la nouvelle équation proposée avec un temps constant (Eq. 8).

Ce résultat nous incite à suivre la même démarche en ce qui concerne l'évolution du temps d'incubation avec le flux de Ga. Nous avons donc ajouté un temps incompressible, t'_0 dans l'équation 9. Mais nos données expérimentales indiquent que ce temps peut être raccourci en augmentant le flux ϕ_N d'espèces N actives. Pour cette raison, nous introduisons le temps incompressible pour un flux d'azote ϕ_N quelconque $t'_0 \frac{\phi_N^{std}}{\phi_N}$ dans l'équation 9, où ϕ_N^{std} correspond à nos conditions de croissance standard. Le temps t'_0 est donc le temps incompressible pour le flux d'azote standard.

$$\tau_i = t'_0 \frac{\phi_N^{std}}{\phi_N} + \frac{A}{\Phi_{Ga}^m \times \Phi_N^n} \quad \text{Eq. 11}$$

L'ajustement est réalisé conjointement sur les points expérimentaux des trois séries d'échantillons pour les différents flux d'azote et de gallium utilisés (la troisième série ne comporte qu'une seule donnée). Les résultats sont présentés en Figure II- 25 dans les cas où les exposants m et n sont indépendants ou bien lorsqu'ils sont supposés égaux. Cette procédure reproduit les données expérimentales des trois séries de façon satisfaisante dans les deux cas. On trouve $m = 2.6$ et $n = 2.1$, ou bien $m = n = 2.2$ si supposés égaux. Ces valeurs sont supérieures à celles déterminées à partir de seules variations du flux de gallium, et donc avec un seul exposant, sur Si/SiNx par Consonni et al.¹⁶³ ($m = 1.5$) et Sobanska et al.¹⁵⁷ ($m \approx 2$). Néanmoins,

il est délicat de se comparer avec les valeurs de la littérature. D'une part, il n'existe que peu d'études qui traitent de ce sujet pour le GaN. D'autre part, celles-ci sont réalisées sur des substrats différents et seulement en fonction du flux de Ga. Nous pouvons tout de même faire remarquer que nos valeurs déterminées avec la variation du flux de gallium et d'azote sur un substrat de graphène sont proches de 2. Cela suggère que l'évolution de la deuxième partie du temps d'incubation correspond à un mécanisme de nucléation homogène où 2 (ou plus) adatoms sont nécessaires pour former une paire stable.

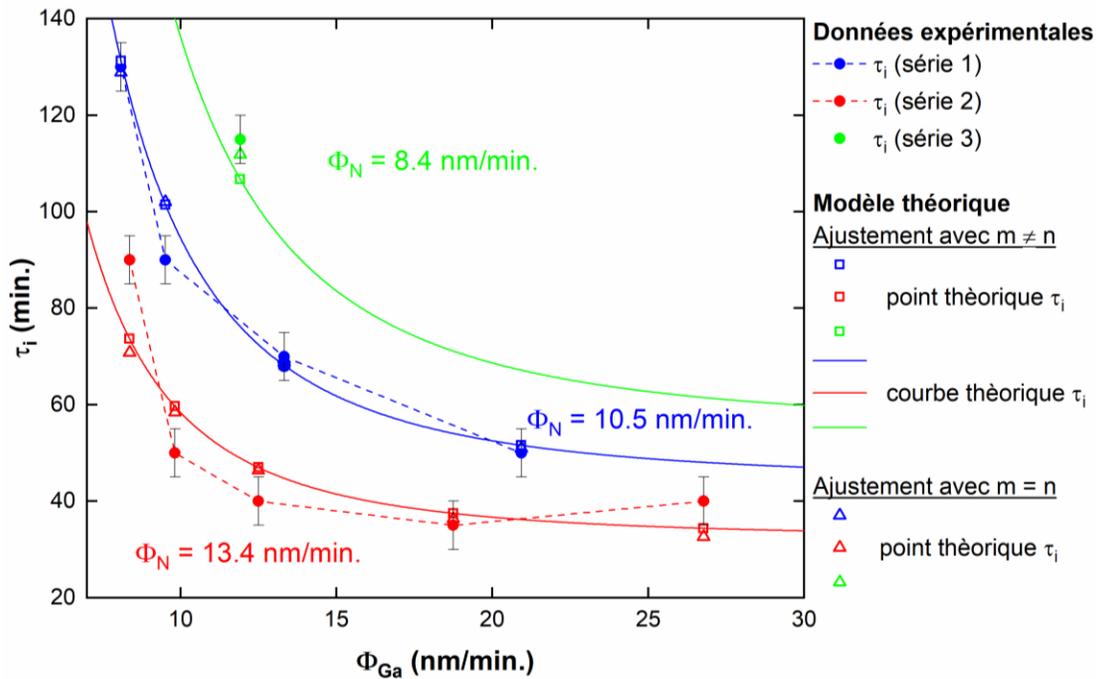


Figure II- 25 : Evolution du temps d'incubation de nanofils de GaN sur graphène en fonction du flux de gallium pour trois séries d'échantillon réalisées à des flux d'azote différents (symbole rond avec ligne pointillée). Un ajustement (d'après Eq. 11) avec les exposants m et n indépendant est représenté par les symboles carrés et les courbes pleines. Un ajustement (d'après Eq. 11) avec les exposants égaux est représenté par les symboles triangulaires.

Intéressons-nous plus particulièrement à la modification que nous avons été amenés à apporter au modèle. Les deux équations modifiées par l'ajout d'un temps incompressible, Eq. 10 et Eq. 11, permettent une meilleure description du temps d'incubation en fonction respectivement de la température et des flux de matière. Le temps d'incubation semble donc lié à deux mécanismes distincts qui se produisent séquentiellement. La première phase, définie par le temps t'_0 , semble correspondre à un mécanisme permettant la création de centres de nucléation. Cette modification de la surface de graphène doit provenir de l'exposition aux flux de Ga et d'espèces actives issues du plasma d'azote.

Afin de décorrélérer le rôle de l'exposition du graphène aux flux de Ga et de N, nous avons réalisé des expériences complémentaires de croissance de nanofils de GaN sur du graphène pré-exposé soit seulement au plasma N soit seulement au Ga. Pour cela, deux séries d'échantillon de graphène transféré

exposé à l'un ou l'autre des éléments, pendant différents temps, ont été réalisées. Tout de suite après l'exposition à l'un des éléments, le deuxième est ajouté pour permettre la croissance de nanofils. Les conditions de température et flux sont équivalentes aux conditions standards de croissance de nanofils en sélectivité ($T = 815 \text{ °C}$, $\Phi_N = 10.5 \text{ nm/min}$, $\Phi_{Ga} = 8.9 \text{ nm/min}$). Pour rappel, dans ces conditions le temps d'incubation définie par l'apparition du 1^{er} spot RHEED, τ_i , est de 90 min. Le Tableau II- 5 récapitule le temps et la nature de la pré-exposition et la détection du 1^{er} spot au RHEED.

Tableau II- 5 : Récapitulatif du type et de la durée de pré-exposition du graphène avant croissance. Le temps d'incubation τ_i correspondant à la détection du 1^{er} spot RHEED est de 90 min dans les conditions standards.

Exposition	Durée (min)	Détection du 1^{er} spot RHEED
<i>N</i>	10	τ_i avec les deux éléments
	20	
	30	Pas de RHEED détecté après 120 min d'exposition avec les deux éléments
	90	
<i>Ga</i>	5	τ_i avec les deux éléments
	90	Pas de RHEED détecté après 120 min d'exposition avec les deux éléments

Pour une pré-exposition au plasma N inférieur à 30 min, la nucléation a lieu après 90 min d'exposition aux deux éléments. Cette durée de pré-exposition ne semble pas modifier le temps d'incubation standard. Or, pour des pré-exposition plus longue (de 30 et 90 min), aucun signal RHEED n'a été détecté, même après un temps d'exposition au deux éléments supérieurs au temps d'incubation standard. Pour une pré-exposition au flux de gallium seul, de la même manière, une courte pré-exposition (5 min) ne modifie pas le temps d'incubation, tandis que pour une longue pré-exposition (90 min), aucune croissance n'a lieu. Cela signifie que pendant les premières dizaines de min, les flux de matière ne dégradent pas ou peu le graphène. Tandis qu'après 30 min d'exposition à un seul des éléments la modification du réseau de graphène empêche la nucléation de GaN. Cela semble indiquer que les deux éléments jouent un rôle pendant la première phase du temps d'incubation.

Dans la section 2.2.1.b, nous avons présenté les différentes hypothèses existant dans la littérature sur l'origine de ce temps d'incubation. Dans le cas de la croissance de nanofils de GaN sur des substrats conventionnels, des mécanismes liés à la modification de surface ou à la sursaturation en gallium en surface du substrat sont proposés. Ce temps est également lié à la barrière de nucléation qui peut dépendre de l'état de contrainte du système. En observant des temps de nucléation croissants avec le nombre de feuillets de

graphène, notre groupe a émis l'hypothèse qu'un réseau de graphène rigide pouvait augmenter la contrainte dans le germe de GaN et augmenter ainsi la barrière de nucléation¹³³. Dans la section 2.2.1.c, les analyses Raman après la croissance de nanofils de GaN montrent qu'une modification de la structure du graphène a bien eu lieu. Une partie de ces modifications doivent provenir d'une interaction entre le graphène et le substrat sous-jacent de SiO₂ puisqu'elles ont lieu dès l'étape de recuit de l'échantillon. D'autres modifications sont perceptibles après l'étape de croissance et doivent être liées à des interactions du graphène avec les flux de Ga et d'espèces actives N. On peut envisager des adsorptions de ces atomes en surface avec d'éventuelles liaisons chimiques avec le graphène modifié, ou bien des substitutions d'atomes de carbone du réseau par des atomes de Ga ou de N.

L'ajout du temps spécifique t'_0 pourrait donc correspondre à la création de centres de nucléation par des modifications de la surface de graphène, alors que celle-ci est exposée aux flux de Ga et d'espèces actives issues du plasma d'azote. Le temps t'_0 correspondant à nos conditions de croissance standard et tiré de la modélisation, est d'environ 50 min. Par ailleurs, nous trouvons que la durée de cette première phase d'incubation est inversement proportionnelle au flux ϕ_N . Les espèces du plasma d'azote doivent donc jouer un rôle important dans les modifications apportées au graphène. Cependant, la pré-exposition au plasma seul pendant une durée de 30 min ou plus, n'aboutit pas à la croissance de nanofils. Cela indique que le mécanisme implique aussi le Ga. Un objectif pratique reste la diminution de ce temps d'incubation. Mais le point le plus critique est de parvenir à réduire la dispersion en taille des nanofils. Une stratégie consiste donc à « préparer » les sites de nucléation du graphène à l'avance, avant d'exposer le graphène aux deux flux de matière. Il est donc important d'identifier le mécanisme de création des centres de nucléation. Nous allons creuser cette question dans le chapitre suivant avec des expériences complémentaires.

Il existe toutefois une seconde phase d'incubation (d'environ 40 min dans nos conditions standard) qui dépend fortement de tous les paramètres de croissance. Il est peu probable que ce second délai corresponde au temps nécessaire pour atteindre une sursaturation critique des adatoms de surface. Leur population stationnaire doit s'établir à des échelles de temps bien plus courtes. Par ailleurs, contrairement aux expériences de Consonni et al., nous n'observons pas de nanostructures sphériques ou pyramidales de GaN formées pendant cette deuxième phase d'incubation¹⁵⁵. D'après notre modèle, ce deuxième délai semble lié à des mécanismes de nucléation homogène. De plus, celui-ci est nécessaire pour vaincre une forte barrière de nucléation de 7,8 eV. A ce stade, il est difficile de commenter son origine. Nous avons indiqué que ce système est en épitaxie, il est donc possible qu'une énergie élastique des germes de GaN soit associée à la nucléation et participe à cette forte hauteur de barrière. Dans le chapitre suivant, nous présenterons une étude in situ de la déformation du paramètre de maille dans le plan du graphène et du GaN par diffraction des rayons X. Cette expérience inédite a pour but de mettre en évidence un état de contrainte dans le germe de GaN au moment de la nucléation.

2.3 Conclusion générale du chapitre II

Dans ce chapitre, nous avons présenté les étapes clefs de l'élaboration de nanofils de GaN sur un substrat de graphène par PAMBE. D'une part, nous avons décrit le procédé de transfert mis en place d'une monocouche de graphène CVD sur un support amorphe. Les caractérisations par microscopie électronique et Raman démontre que le graphène ainsi reporté présente de large zone d'une monocouche de bonne qualité cristalline. D'autre part, nous avons défini les conditions de croissance sélective des nanofils sur une telle surface et analysé leurs propriétés.

Dans les conditions de sélectivité, un temps d'incubation long, de 90 min, précède la nucléation des nanofils sur le graphène. La modélisation de l'évolution temporelle de la croissance nous a permis de définir la distribution dans le temps des événements de nucléation, d'environ 11 min et le temps pour atteindre la demi-densité, d'environ 38 min. Après la nucléation, les dimensions des nanofils augmentent linéairement jusqu'à la coalescence.

Les nanofils obtenus après plusieurs heures de croissance sont verticaux, suivant l'axe c , et majoritairement de polarité azote. Leurs orientations basales communes, sur un même grain de graphène, démontre une relation d'épitaxie entre les deux matériaux. Les caractérisations optiques des nanofils démontrent leur grande pureté et leur excellente qualité cristalline. Ces propriétés remarquables représentent un grand intérêt pour l'utilisation de ces nanostructures pour diverses applications. Or, le temps d'incubation long et la distribution temporelle de nucléation sont des points critiques. Cette incubation représente un temps improductif et diminue l'homogénéité des nanofils sur la région active. Il est donc important d'étudier plus en détails ce système dans le but de fabriquer des dispositifs industriels.

C'est pourquoi, nous avons réalisé des études systématiques des variations du temps d'incubation avec les trois principaux paramètres de croissance. Tout d'abord, la température de croissance : nous avons mis en évidence une étroite fenêtre de température qui permet la croissance de nanofils de GaN sur graphène de manière sélective. Cette sélectivité est possible grâce à la différence de temps d'incubation sur la surface de graphène ou sur celle de SiO_2 . Or, ces temps d'incubation évoluent fortement avec la température. Pour une température inférieure à $800\text{ }^\circ\text{C}$, la différence de temps d'incubation entre les deux matériaux s'inverse et la nucléation se produit en premier sur la couche d'oxyde.

L'augmentation des flux de matière a permis d'accélérer la nucléation de GaN sur le graphène jusqu'à un temps d'incubation minimal de 35 min. La modélisation de l'évolution du temps d'incubation en fonction de ces paramètres par le modèle standard n'est pas satisfaisante. Cela révèle que des mécanismes supplémentaires interviennent pendant le temps d'incubation sur graphène. Nous avons donc proposé un

modèle où ce temps d'incubation est constitué de deux étapes distinctes. La première étape, définie par un temps incompressible, correspond à la création de sites de nucléation. Ce temps dépend principalement du flux d'azote. Le flux de Ga semble aussi intervenir dans une moindre mesure mais son rôle n'est pas clairement établi. D'après les analyses Raman du graphène après croissance, nous avons mis en évidence une modification du réseau qui s'apparente à une augmentation de défauts. Ces défauts peuvent provenir de l'adsorption ou de l'incorporation d'atomes N ou Ga dans le réseau du graphène pendant la première étape du temps d'incubation. La seconde étape correspond au temps d'incubation standard défini pour la croissance de nanofils de GaN sur les substrats usuels. Ce temps dépend fortement des conditions de croissance. Cependant son origine reste incertaine ce qui tend à indiquer que celui-ci est lié à la nature de nanofils. Pour préciser les mécanismes qui peuvent conduire à ces résultats, dans le prochain chapitre nous allons explorer l'évolution du feuillet de graphène pendant le temps d'incubation et caractériser les tout premiers stades de la nucléation des nanofils de GaN.

Chapitre III : Etude de l'interface GaN-Graphène

Nous savons maintenant que des mécanismes spécifiques à la croissance de nanofils de GaN sur graphène interviennent pendant le temps d'incubation. Ces mécanismes conduisent à la nucléation de germes de GaN sur la surface du graphène. Néanmoins, le rôle de l'exposition des deux éléments pendant ce temps caractéristique reste à clarifier, de même que la nature exacte de l'interface entre ces germes de GaN et le graphène. Dans cette partie, nous nous intéresserons principalement à l'étude de l'interface graphène/GaN ainsi qu'à l'évolution de la surface du graphène pendant l'incubation. Dans un premier temps, des analyses de surfaces du graphène exposé au gallium et au plasma d'azote ont été menées afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu pendant le temps d'incubation. Dans un deuxième temps, nous mettrons en œuvre une caractérisation par diffraction de rayons X in situ pendant les étapes de croissance des nanofils sur graphène et plus particulièrement au moment de la nucléation. Cette expérience inédite a été réalisée à l'European synchrotron radiation facilities (ESRF). Elle nous a permis de suivre, in situ, l'évolution des paramètres de maille des deux matériaux. L'intérêt général de ces études est de préciser l'origine et la nature des interactions entre le graphène et le GaN.

3.1. Analyse de la surface du graphène avant la nucléation des nanofils

Dans le chapitre précédent, en section 2.2.3, l'étude sur le temps d'incubation en fonction des paramètres de croissance démontre qu'un phénomène spécifique intervient pendant cette longue étape. Nous avons défini deux phases. La durée de la première phase, $t'_0 = 50$ min dans les conditions standards, dépend principalement du flux d'azote. Le plasma d'azote génère des espèces neutres et chargées qui réagissent avec les surfaces exposées. Notamment, dans la section 2.2.1.c, nous avons mentionné des travaux portant sur la modification du graphène (dopage) par exposition à un plasma d'azote. Nous avons aussi montré que t'_0 doit dépendre du flux de gallium (section 2.3) mais son rôle n'est pas clairement établi. Les analyses Raman effectuées sur le graphène après la croissance des nanofils, ont montré que le pic 2D est décalé et élargi. Cela nous conforte dans l'idée que la structure du graphène est modifiée par l'exposition aux flux de N et de Ga.

Nous avons réalisé plusieurs analyses de surface par microscopie à force atomique (AFM), microscopie à effet tunnel (STM) et spectroscopie de photoélectrons X (XPS) sur des échantillons de graphène à différents stades avant la croissance des nanofils. Ces études ont pour but de mieux comprendre les effets de l'exposition du graphène au plasma d'azote seul d'une part, et aux deux éléments Ga et N d'autre part.

3.1.1. Caractérisation de la surface du graphène

Pour caractériser les modifications structurales et chimiques du graphène, nous avons élaboré deux séries d'échantillons dans lesquelles les nanofils de GaN n'ont pas entamé leur croissance, c'est-à-dire que le graphène est exposé pendant moins de 90 min aux flux de matière dans nos conditions de croissance standard. La première série porte sur l'effet du plasma d'azote seul sur le graphène. Pour cela, les substrats de graphène transféré ont été exposés au plasma d'azote pendant des temps variables (de 30 à 90 min). La deuxième série porte sur l'effet de l'exposition simultanée aux flux des deux éléments (Ga et N) pendant 10 et 60 min. Pour rappel, après introduction dans la chambre de croissance, les échantillons subissent un dégazage pendant 10 min à 830 °C. Puis la température de l'échantillon est ramenée à 815°C pour l'exposition aux flux. Le Tableau III- 1 récapitule les conditions expérimentales, la résistivité et les caractérisations (AFM, STM, XPS) effectuées pour les différents échantillons. Les échantillons ont été stockés sous ultra-vide juste après synthèse pour préserver au maximum les surfaces de toute contamination. Un substrat de graphène transféré, non exposé, est utilisé comme référence. L'examen des résistivités des

échantillons indiquent immédiatement que ces derniers subissent de profondes modifications pendant l'exposition aux flux.

L'AFM est une technique de microscopie à sonde locale qui permet de mesurer la topographie de la surface d'un échantillon. Pour cela une pointe en silicium extrêmement pointue (rayon de courbure de l'ordre du nm) balaye la surface de l'échantillon par contact intermittent (mode tapping en anglais). Les mesures ont été réalisées avec un équipement Bruker Icon au C2N par C. David avec une pointe en silicium de 2 nm de rayon de courbure. Les images ont été traitées et analysées avec le logiciel Nanoscope Analysis.

Le STM est une technique de microscopie en champ proche basée sur l'effet tunnel. Une pointe conductrice balaye la surface à une distance constante. Le courant tunnel collecté, entre la pointe et la surface de l'échantillon, permet de mesurer la densité électronique locale de la surface du matériau. Les informations permettent d'analyser les morphologies et les densités locales d'états (LDOS pour local density of electronics states en anglais). Il est important de noter que pour effectuer ces mesures, il est nécessaire que l'échantillon soit conducteur. Les mesures ont été réalisées avec un équipement Omicron LTSTM, sous vide à basse température, au C2N par C. David et J-C Girard.

La technique XPS repose sur la détection des photoélectrons émis par les atomes présents à la surface de l'échantillon suite à l'excitation par un faisceau de photons X. L'énergie de ces photoélectrons dépend de l'élément chimique mis en jeu et de son environnement. Cela permet de déterminer la composition chimique du matériau sondé et informe sur les liaisons entre les atomes. Les mesures ont été réalisées avec un équipement SPECS Phoibos 100 à Saint-Gobain par H. Montigaud. La source Al K_α et le spectromètre sont placés respectivement à 28° et 24.5° par rapport à la normale de la surface de l'échantillon, les épaisseurs sondées varient entre 2 et 5 nm.

Tableau III- 1: Récapitulatif du type et de la durée d'exposition des différents échantillons de graphène transféré. Les valeurs de résistivités et les caractérisations effectués sont données pour chacun des échantillons.

Echantillon	Exposition	Durée	Résistivité	Caractérisation
<i>Référence</i>			2 kΩ	XPS, AFM, STM
<i>Série 1</i>	Plasma N	30 min	600 kΩ	AFM, STM
		60 min	Non conducteur	AFM
		90 min	Non conducteur	XPS, AFM
<i>Série 2</i>	Plasma N + Ga	10 min	Non mesuré	AFM
		60 min	Non conducteur	XPS, AFM

3.1.1.a. Analyses AFM

La Figure III- 1 présente l'évolution de la topographie du graphène pour les deux séries d'échantillons. Les images du haut (Figure III- 1.b-d) correspondent à l'évolution de la surface de graphène exposée seulement au plasma d'azote et les images du bas (Figure III- 1.e-f) correspondent à l'évolution de la surface du graphène exposé aux deux éléments, Ga et N. L'image de référence est celle du graphène transféré et non-exposé (Figure III- 1.a). Sa rugosité de surface (RMS) est de 0.15 ± 0.03 nm, valeur comparable à la rugosité de la couche d'oxyde sous-jacent (non présenté). Des tirets indiquent les temps caractéristiques des deux phases de l'incubation (chap. II, section 2.3) : $t_0' = 50$ min, interprété comme le temps nécessaire à la formation de sites de nucléation ; $\tau_i = 90$ min, le temps d'incubation total, défini par la détection du 1^{er} spot RHEED de GaN et interprété comme le début de la formation des germes de GaN.

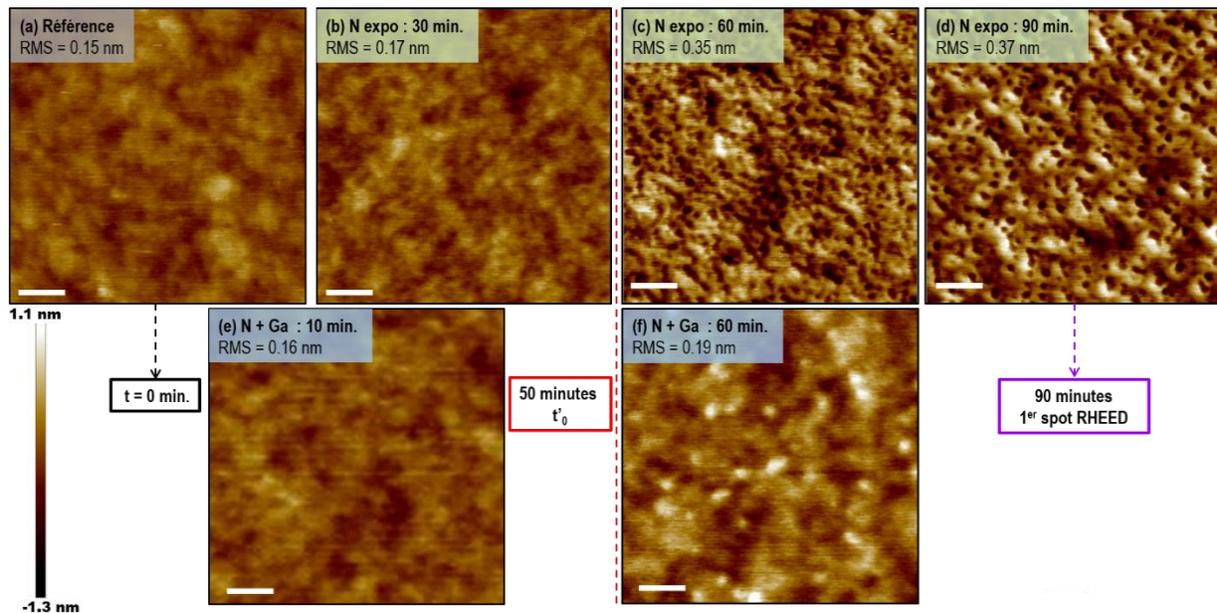


Figure III- 1 : Surface du graphène mesurée par AFM après (a) 0 min, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min d'exposition au plasma d'azote et (e) 10 min, (f) 60 min d'exposition aux deux éléments. La barre d'échelle, correspondant à 50 nm, et l'échelle d'intensité sont communes à toutes les images. La rugosité moyenne de surface (RMS) est mesurée sur une surface de $1 \mu\text{m}^2$.

Dans un premier temps, nous commentons l'exposition au plasma seul (Figure III- 1.b-d). La morphologie de la surface de graphène évolue significativement entre 30 et 60 min d'exposition au plasma. Après 60 min, des petits cratères se sont formés. Ces cratères semblent grossir entre 60 et 90 min. Leur diamètre moyen est de 10 ± 2 nm et leur densité de l'ordre de $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Après 30 min, la surface de graphène n'est pas significativement modifiée et sa rugosité ($\text{RMS} = 0.17 \pm 0.03$ nm) est équivalente à celle de l'échantillon de référence. Après l'apparition des cratères, la rugosité de surface du graphène augmente

fortement ($RMS = 0.35-0.37 \text{ nm} \pm 0.03 \text{ nm}$), mais pas celle de la surface de l'oxyde. Cette augmentation de 0.2 nm est de l'ordre de l'épaisseur de la monocouche de graphène. Nous concluons que les cratères observés après 60 min d'exposition au plasma d'azote correspondent à des gravures locales de la couche de graphène.

A présent, intéressons-nous aux analyses des échantillons exposés aux deux éléments : N+Ga (Figure III- 1.e-f). Pour l'exposition de 10 min , nous n'observons pas de modification significative de la surface du graphène et la rugosité ($RMS = 0.16 \pm 0.03 \text{ nm}$) est équivalente à celle de l'échantillon de référence (Figure III- 1.a). Pour l'échantillon exposé 60 min , la rugosité augmente légèrement ($RMS = 0.19 \pm 0.03 \text{ nm}$). On n'observe plus de cratères. Par contre, on remarque la formation de petits îlots de hauteur moyenne $0.3 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$ et de diamètre moyen $10 \pm 2 \text{ nm}$. Leur densité est de l'ordre de $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, c'est-à-dire environ 10 fois plus faible que la densité des cratères sur le graphène exposé au seul plasma. Il est remarquable que le diamètre moyen de ces îlots soit comparable à celui des cratères observés précédemment. Il y a sans doute une corrélation entre ces deux structures : les cratères formés par le plasma N pourraient rapidement être comblés par un dépôt de matière rendu possible par la présence de Ga. Notons que la hauteur moyenne des îlots est comparable à l'épaisseur d'une monocouche de GaN. Par ailleurs, les îlots étant moins nombreux que les cratères, la présence de Ga semble limiter les dégradations provoquées par le plasma N.

En se référant à la Figure II-17, du chapitre précédent, qui montre l'évolution temporelle de la densité de nanofils après incubation, on constate qu'en 1 h de croissance effective, cette densité passe de $\sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$ à environ $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. La densité finale de nanofils est donc tout à fait comparable à la densité des petits îlots qui apparaissent sur le graphène exposé aux deux flux pendant un temps proche de τ_i . Ainsi, ces îlots pourraient correspondre à un stade précurseur de la formation des nanofils de GaN. La première période du temps d'incubation, t_0' , pourrait correspondre à la formation de ces îlots précurseurs qui passerait par la création de petits cratères dans le graphène sur lesquels pourraient s'accrocher des espèces Ga et N. Afin de caractériser plus en détail la création de ces cratères nous avons réalisé une analyse STM.

3.1.1.b. Analyses STM

Seuls l'échantillon de référence et celui exposé 30 min au plasma N sont conducteurs et ont donc pu être analysés par STM. Avant l'analyse, les échantillons ont été recuits dans une chambre dédiée sous vide à environ $570 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 60 min afin de dégazer les possibles contaminations en surface. La Figure III- 2 présente l'analyse STM du graphène de référence transféré sur SiO_2 . Le réseau atomique hexagonal du graphène est clairement visible sur l'image de la surface (Figure III- 2.a) et sur la transformée de Fourier (TF) associée.

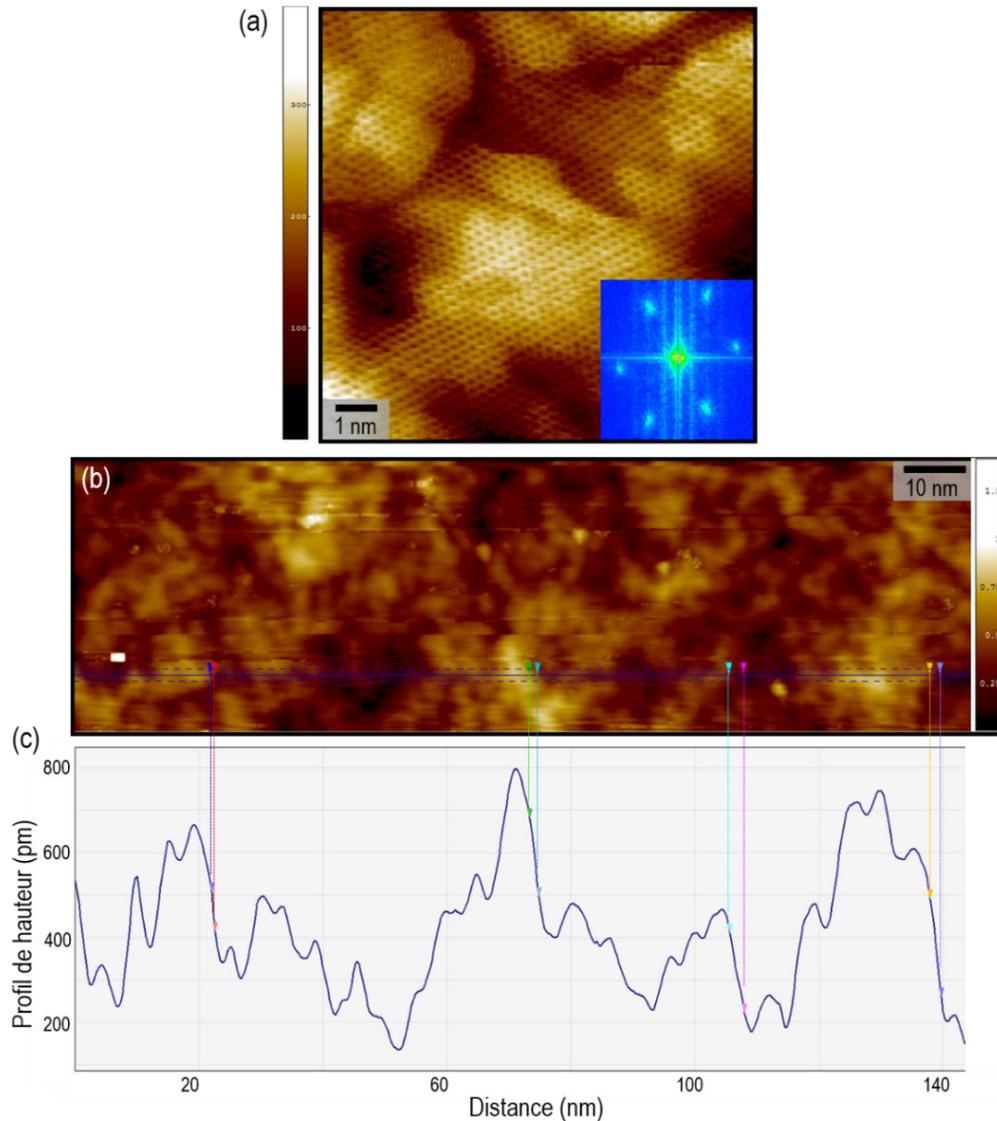


Figure III- 2 : (a) Image STM de la surface de graphène de référence avec la transformée de Fourier (TF) associée. (b) Image STM d'une large zone de la surface du graphène de référence. (c) Profil de la topographie du graphène suivant la ligne bleue en (b). Ce profil nous a permis d'estimer l'angle de déviation par rapport à la surface du graphène (i.e. sa corrugation) d'environ 5° . Les images STM ont été réalisées dans les conditions suivantes : $T = 77 \text{ K}$, $I = 1 \text{ nA}$ et $U = 20 \text{ mV}$.

La Figure III- 2.b montre une image à plus grand champ de la surface du graphène. Sur cette vue, nous avons extrait un profil de la topographie (ligne bleue horizontale) présenté en Figure III- 2.c. Les lignes en pointillés montrent les zones avec les plus fortes variations topographiques, elles nous permettent de déterminer la valeur maximale de l'angle de déviation par rapport à l'axe horizontal : $6^\circ \pm 2^\circ$. Dans la littérature, la corrugation du graphène est un phénomène connu^{150,214-218}. Comme présenté dans le chapitre précédent, section 2.1.2.c, la corrugation peut provenir de l'interaction du graphène avec son environnement (support, PMMA...) ou des étapes de transfert (plis, rides)¹⁵⁰. Des études^{150,217,218} montrent également que

le graphène présente une corrugation intrinsèque, sous forme d'ondulation, dont l'angle de déviation par rapport à la surface varie entre 4 et 11 °, ce qui est en adéquation avec nos mesures.

La Figure III- 3-a présente l'image STM expérimentale de la surface du graphène exposé 30 min au plasma d'azote seul (série 1). La TF associée est plus complexe que précédemment. On observe toujours les fréquences associées au réseau hexagonal du graphène (cercles rouges) qui prouvent qu'il n'est pas entièrement détérioré. On observe également des spots supplémentaires (cercles jaunes) plus proches du centre, qui correspondent donc à des distances dans l'espace réel plus grandes que la distance interatomique du graphène. Ces spots sont tournés de 30° par rapport au réseau du graphène, ils correspondent à une reconstruction de surface de $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$. Dans la littérature, cette reconstruction est attribuée aux interférences des électrons du graphène induites par la présence d'un défaut ponctuel, suivant une direction particulière de la 1^{er} zone de Brillouin²¹⁹. Des études STM ont montré que le graphène dopé à l'azote présente des sur-structures similaires provenant de l'incorporation de l'azote dans le réseau du graphène^{208,220}. La Figure III- 3-b correspond à la TF inverse réalisée en sélectionnant seulement les spots correspondant au graphène. L'image ainsi reconstruite révèle que le graphène est bien présent sur l'ensemble de la zone sondée et que sa structure est conservée. La Figure III- 3-c présente la TF inverse réalisée en sélectionnant seulement les spots associés à la reconstruction $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30$. Bien que son interprétation soit complexe, l'image indique que les défauts associés sont présents sur l'ensemble de la zone sondée. Pour une exposition de 30 min au plasma d'azote seul, la densité de défauts dans le réseau du graphène est donc déjà importante et il est impossible d'isoler un défaut ponctuel afin d'en faire une analyse spectroscopique locale.

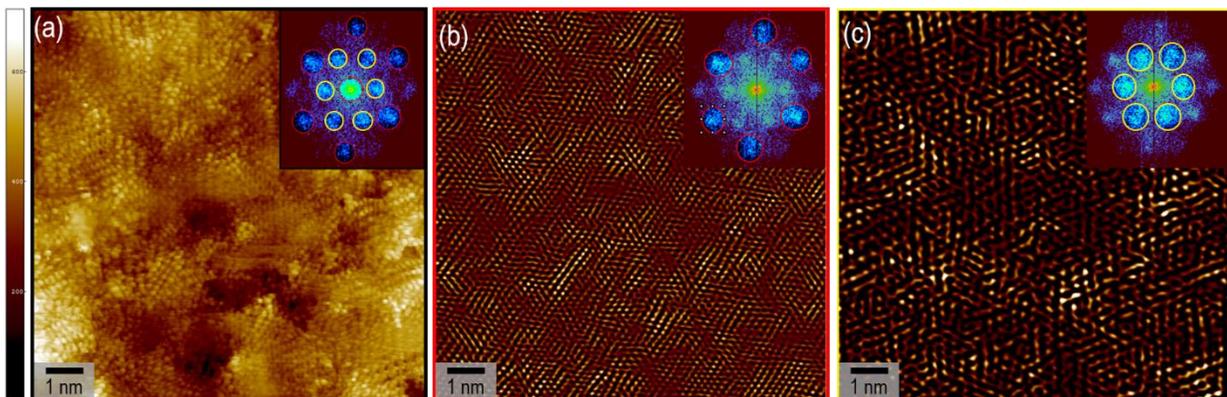


Figure III- 3 : (a) Image STM de la surface de graphène exposé 30 min au plasma d'azote seul et sa TF. TF inverses en sélectionnant : (b) les six spots (cercles rouges sur la TF) associés au graphène, (c) les six spots (cercles jaunes sur la TF) associés à la reconstruction $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30$ des interférences électroniques induites par des défauts ponctuels. L'image STM a été réalisée dans les conditions suivantes : $T = 77 \text{ K}$, $I = 1 \text{ nA}$ et $U = 20 \text{ mV}$

3.1.1.c. Analyses XPS

Des analyse XPS ont été réalisées sur certains échantillons des deux séries : l'échantillon de graphène de référence, l'échantillon de graphène exposé au plasma d'azote seul pendant 90 min et présentant des cratères en AFM (Figure III- 1.d) et l'échantillon de graphène exposé aux deux éléments pendant 60 min et présentant des îlots en AFM (Figure III- 1.f).

L'échantillon de référence a subi un recuit de 10 min à 750 °C et les échantillons exposés, un recuit de 30 min à 400 °C (ces échantillons avaient déjà été portés à 830°C pendant l'exposition aux flux) dans une chambre dédiée sous vide, afin de dégazer les possibles contaminations en surface. La Figure III- 4 compare les spectres XPS de ces échantillons. Pour les trois échantillons, on observe les pics de Si, O et C associés respectivement à la couche de SiO₂ et au film de graphène transféré. Les spectres ont été calibrés en énergie en fixant le pic Si2p, associé à la couche d'oxyde, à 103.3 eV selon NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database²²¹.

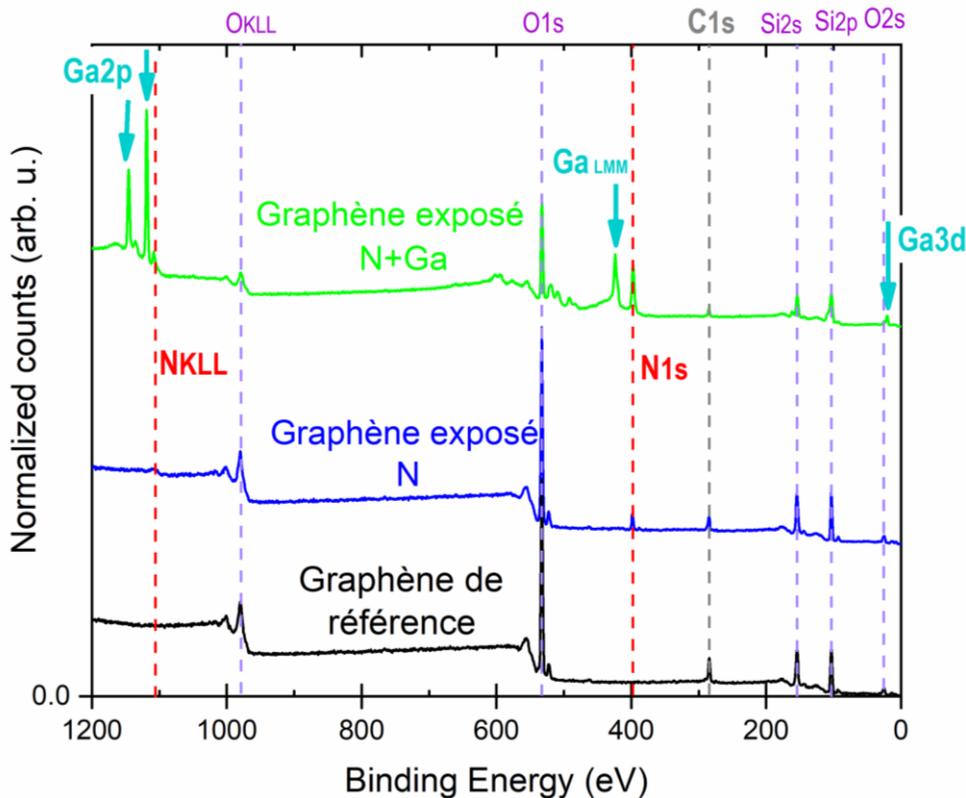


Figure III- 4: Comparaison des spectres XPS du graphène de référence (en noir), du graphène exposé pendant 90 min au plasma azote (en bleu) et du graphène exposé pendant 60 min au deux éléments (en vert). Les différents pics sont associés aux éléments correspondants Si, O, C, N et Ga.

Pour le graphène exposé au plasma, deux pics supplémentaires à 398.1 eV et 1108.5 eV sont présents. Le premier correspond à l'émission d'un électron de cœur et le second à un électron Auger de l'azote, référencés N1s et N KLL sur la Figure III- 4 respectivement. Pour l'échantillon exposé au plasma et au Ga simultanément, on retrouve les pics associés à l'azote, N1s et N KLL ainsi que quatre pics supplémentaires, associés au Ga, aux énergies de liaisons 20.8 eV, 1118.8 eV, 1145.7 eV et 423.6 eV. Les trois premiers correspondent à l'émission d'un électron de cœur et le quatrième correspond à l'émission d'un électron Auger du Ga, référencés Ga3d, Ga2p_{3/2}, Ga2p_{1/2} et Ga LMM, respectivement. Des composés à base de Ga et de N se sont donc formés à la surface de cet échantillon.

Pour poursuivre ces analyses, nous présentons des spectres avec une résolution plus fine, autour des pics C1s et N1s (Figure III- 5) pour les trois échantillons, puis autour des pics Ga3d et Ga2p (Figure III- 6) pour l'échantillon exposé N+Ga. Pour interpréter nos données, nous nous appuyons sur des données de la littérature résumées dans le Tableau III- 2 (C1s du graphène non dopé, oxydé ou dopé N) et dans le Tableau III-3 (Ga3d et N1s du GaN). Dans ce dernier, la dispersion des valeurs rapportées provient des deux polarités des structures GaN étudiées et des méthodes utilisées pour désoxyder les surfaces qui peuvent modifier l'état de charge des surfaces. Il existe peu d'études dans la littérature sur les pics Ga2p du GaN, nous nous sommes donc concentrés sur l'analyse du pic Ga3d.

Commençons par l'analyse du pic C1s qui nous renseigne sur les différentes liaisons de l'atome de carbone et donc de son environnement (Figure III- 5-a,b,c). Pour l'échantillon de référence, en Figure III- 5-a, la morphologie asymétrique du pic C1s est typique d'une monocouche de graphène CVD transféré²²². Ce pic peut être ajusté à partir de deux contributions. La contribution principale, pic 1 (bleu) déterminée à 284 eV, est associée aux liaisons C-C sp². La faible contribution, pic 2 (violet), déterminée à 285.3 eV, est associée aux liaisons C-C sp³ provenant des défauts du graphène²²².

La morphologie du pic C1s est nettement modifiée après exposition à N seul (Figure III- 5-b) et à N+Ga (Figure III- 5-c). D'une part la proportion de la contribution C-C sp² (pic 1 bleu) diminue. D'autre part, on observe des contributions supplémentaires. Pour l'échantillon exposé N, on observe trois contributions aux énergies de liaisons 285.0 eV, 286.4 eV et 288.4 eV et pour l'échantillon exposé N+Ga, deux contributions aux énergies de liaisons 285.1 eV et 286 eV.

Tableau III- 2 : Récapitulatifs des gammes d'énergies de liaison (en eV) rapportées dans la littérature des différentes contributions du pic C1s pour du graphène CVD non dopé, oxydé et dopé à l'azote.

Liaisons	Xie et al. ²²²	Wang et al. ²²³	Matsoso et al. ²²⁴
	Non dopé	Oxydé	Dopé N
C-C sp^2	284.7	284.8	284
C-C sp^3	285 ± 0.5 eV		
N-sp^2-C			285.2-285.7
N-sp^3-C			286.2-286.9
C-O		285.9-289	288.3-288.5

Plusieurs travaux de la littérature traitent du dopage du graphène à l'azote^{209,223-225}. Parmi ceux-ci, des travaux traitent du dopage N du graphène oxydé^{209,223}. D'autres travaux^{224,225} traitent du dopage N du graphène non-oxydé. Les analyses XPS de ces études montrent que les contributions C-O et les contributions C-N se superposent dans la gamme 285-287 eV. Les contributions au-delà de 288 eV sont toutes associées à des contributions C-O. Dans les travaux de Matsoso et al.²²⁴ sur le graphène non oxydé, les contributions 285.2-285.7 eV et 286.2-286.9 eV sont associées respectivement à des contributions N- sp^2 -C et N- sp^3 -C. Nous concluons que pour les échantillons exposés N seul et N+Ga, les contributions pic 2 (vert) et pic 3 (cyan) correspondent à des liaisons N- sp^2 -C et N- sp^3 -C respectivement. Le pic à plus haute énergie, pic 3 (violet) pour l'échantillon exposé N seul, est associé des liaisons C-O.

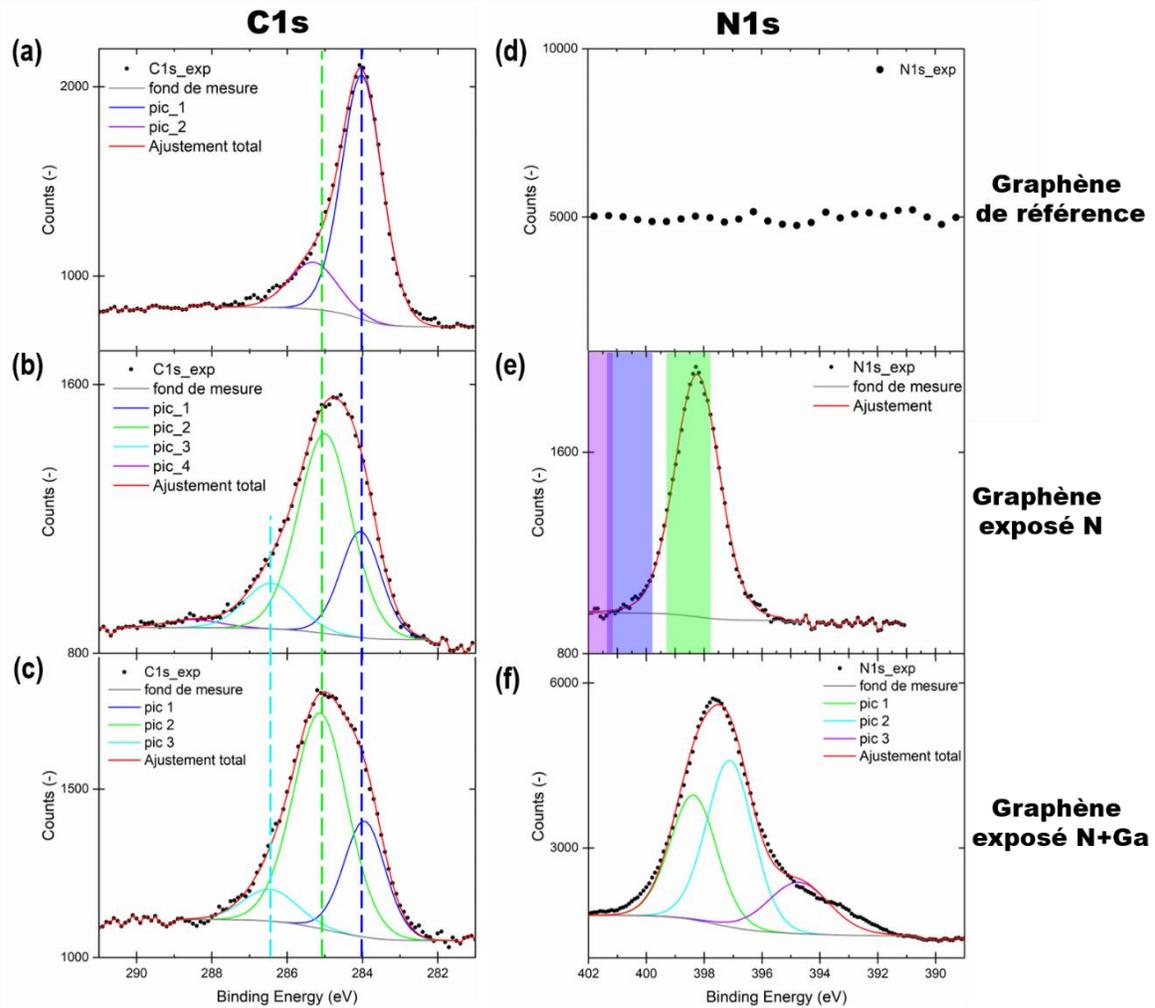


Figure III- 5 : Comparaison des pics $C1s$ et $N1s$ sur le graphène de référence (a), (d), le graphène exposé au plasma N (b), (e) et le graphène exposé Ga+N (c), (f). Les spectres ont été calibrés en énergie à partir du pic $Si2p$ provenant de la couche SiO_2 . Les symboles correspondent aux données expérimentales. Le fond de mesure est modélisé par une fonction Shirley. L'ajustement total (courbe rouge) correspond à la convolution des différentes contributions, modélisées par une fonction Pseudo-Voigt (courbe bleue, verte, cyan et violette). Les rectangles vert, bleu et violet (d) représentent les gammes d'énergie de la position des pics associés aux différentes configurations de l'azote dans la littérature²⁰⁹: pyridinique, pyrrolique et graphitique respectivement.

Passons maintenant à l'analyse du pic $N1s$ (Figure III- 5-d,e,f). Dans la littérature, trois sites principaux d'incorporation de l'azote dans le réseau du graphène sont rapportés^{207,209,210,223-229}, nommés : pyridinique, pyrrolique et graphitique (Figure III- 7). Les proportions de ces sites varient suivant la méthode et les conditions utilisées dans les différentes études, mais les sites privilégiés d'incorporation sont généralement les sites pyridinique et pyrrolique pour lesquels l'azote est lié à deux atomes de carbone²⁰⁹. Localement, des atomes de C présentent des liaisons pendantes. Dans la configuration graphitique, l'azote se substitue à un atome de carbone en se liant à trois atomes de carbone. Suivant la configuration de l'atome d'azote dans le réseau du graphène, la position énergétique du pic $N1s$ varie. Sur la Figure III- 5-e, les

rectangles colorés représentent les gammes d'énergie de liaison rapportées dans la littérature^{209,13,17} pour les configurations pyridinique (vert), pyrrolique (bleu) et graphitique (violet).

Comme attendu, aucun pic N1s n'est détecté dans l'échantillon de graphène de référence. Pour l'échantillon exposé à N (Figure III- 5-e), le pic N1s est positionné à 398.2 eV, ce qui correspond aux sites pyridiniques.

Pour l'échantillon exposé à N+Ga (Figure III- 5-f), l'analyse du pic N1s est plus complexe. On peut décomposer le pic expérimental en trois contributions à des énergies de liaisons de 398.4 eV (courbe verte), 397.1 eV (courbe bleue) et 394.7 eV (courbe violette). La contribution la moins intense (394.7 eV) est attribuée au Ga LMM (électrons Auger).

Le Tableau III- 3 montre que la contribution à 397.1 eV correspond au matériau GaN et la contribution à 398.4 eV est proche de l'énergie de liaisons de type N-H. Néanmoins, la position du pic à plus haute énergie (398.4 eV) est très proche de celle déterminée pour le pic N1s de l'échantillon exposé N seul (398.2 eV), que nous avons associé à l'incorporation de l'atome d'azote en site pyridinique dans le réseau du graphène. Dans le cas du graphène exposé N+Ga, la contribution à 398.4 eV peut provenir soit de l'azote incorporé en site pyridinique, soit de la contamination du GaN.

Tableau III- 3 : Récapitulatif des gammes d'énergies de liaison (en eV) pour les différentes contributions du pic Ga3d et N1s du GaN rapportées dans la littérature. Suivant les études, les préparations de surface des échantillons sont différentes (gravure chimique, déposition/désorption de Ga et exposition au plasma N) et peuvent modifier la surface du GaN.

Pic	Type de liaisons	King et al. ²³⁰	Li et al. ¹⁸²		Moldovan et al. ²³¹	Schulz et al. ²³²
		HF et HCl	KOH Surface +c	KOH Surface -c	KOH	Déposition/désorption de Ga Exposition au plasma N
N1s	Ga-N	397.2	397.4	397.6	396.2-396.3	397.9
	N-Ox	400-405				
	N-H ₂		398.9	398.9	397.7	399.4
	N-H ₃		400.4	400.6		
Ga 3d	Ga-N	19.6	19.7	18.4	20.1-20.4	20.3
	Ga-O	21	20.7	19.8-20.7	21.8-22.1	21.3
	Ga-OH					
	Ga-Ga				17.2-17.5	
N-H ₃		400.4	400.6			

La Figure III- 6-a et b montre les pics Ga 3d et Ga 2p de l'échantillon graphène exposé N+Ga, respectivement. Le pic Ga3d apparaît à 20.8 eV et à côté le pic à 25.1eV correspond au pic O2s qui provient de la couche de SiO2 sous-jacente au graphène. Le Tableau III- 3 montrent que le pic Ga3d est plus proche du Ga oxydé que du GaN. Les échantillons n'ayant pas été transféré sous vide entre l'enceinte de stockage et la chambre d'analyse XPS, il est fort probable que le GaN se soit oxydé avant l'analyse XPS.

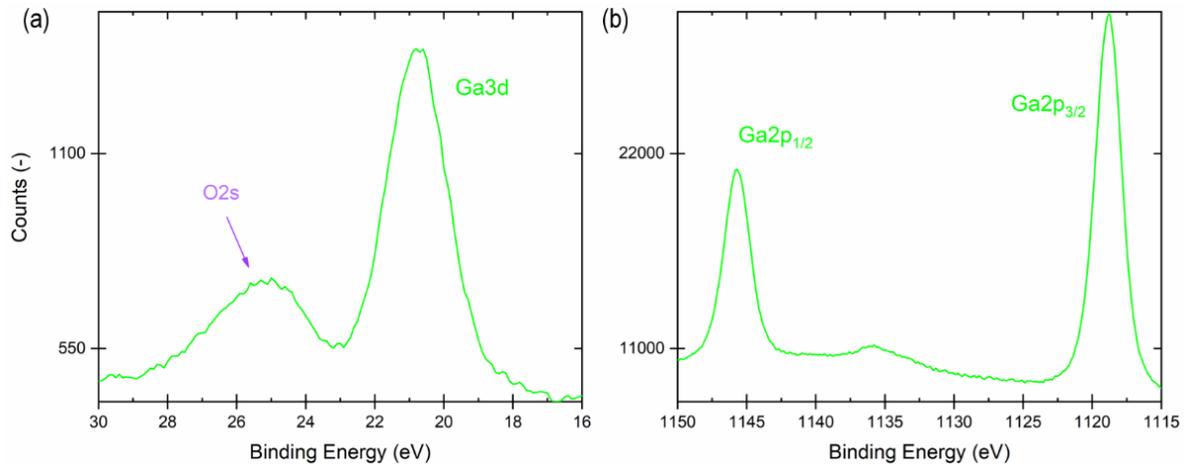


Figure III- 6 : Spectres XPS autour du pic (a) Ga3d et (b) Ga2p, mesurées sur l'échantillon exposé au deux éléments Ga et N pendant 60 min.

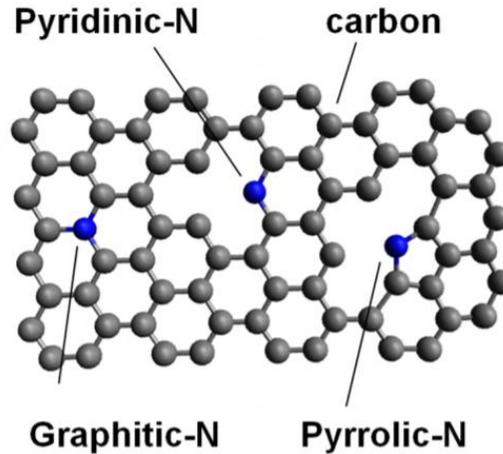


Figure III- 7 : Schéma représentatif des 3 sites principaux d'incorporation de l'azote (en bleu) dans le réseau du graphène (en gris). L'atome d'N se substitue à un atome de C dans la configuration graphitique-N. Dans les configurations pyridinique et pyrrolique, des atomes de C ont des liaisons pendantes.

3.1.2. Bilan des analyses de surface avant la nucléation des nanofils

Les mesures de résistivité sur les différents échantillons montrent que le graphène devient très résistif après 60 min d'exposition au plasma d'azote ou au deux éléments (N et Ga). C'est le signe de modifications structurales importantes.

Sous exposition au plasma seul, des cratères apparaissent dans la couche de graphène et les analyses XPS révèlent que des atomes d'azote se sont incorporés en site pyridinique. Cette configuration pyridinique est tout à fait compatible avec une incorporation en bord de cratère. Il est intéressant de noter que dans le cas de rubans de graphène Wang et al.²³³ ont observé que l'azote s'incorpore également préférentiellement au

bord du ruban. Notons également que Garrido et al.¹²⁶ ont observé une gravure importante de leurs multicouches de graphène monocristallin sur SiC après croissance de nanofils de GaN assistée par plasma d'azote.

Lorsque le graphène est exposé aux deux éléments (N et Ga), nous n'observons plus les cratères. Par contre, des îlots de quelques angströms d'épaisseur apparaissent après 60 min d'exposition. Par ailleurs les analyses XPS révèlent la présence de GaN sur ces échantillons. Nous suggérons donc que ces îlots soient constitués typiquement d'une monocouche de GaN. Enfin, on remarque que leur densité est voisine de celle des nanofils en fin de croissance.

Finalement, nous proposons le scénario suivant pour les échantillons exposés conjointement aux deux éléments. Dans une première phase, les espèces issues du plasma N gravent localement le graphène et des atomes d'azote s'incorporent en site pyridinique au bord des piqûres d'attaque. Des atomes de Ga se lient ensuite aux N pyridiniques et des îlots d'une monocouche de GaN se forment à partir de ces sites. Ce processus limiterait la gravure du graphène qui est constatée sous exposition au plasma seul. Cette étape correspondrait au temps t'_0 de l'incubation (Chapitre II). Ces îlots pourraient représenter un état précurseur à la formation des nanofils de GaN. La deuxième phase, correspondant au reste de la période d'incubation, représenterait le temps nécessaire à la nucléation d'un nombre suffisant de nanofils sur les îlots pour être détectés au RHEED. L'incorporation initiale des atomes d'azote sur des sites cristallins du graphène expliquerait la relation d'épitaxie entre le GaN et le graphène que nous avons préalablement démontrée. Pour étudier plus en détail la formation de ces germes de GaN, nous avons caractérisé in situ par diffraction des rayons X la croissance de nanofils sur graphène.

3.2. Etude de la croissance par rayon X synchrotron

3.2.1. Présentation de l'expérience

Dans une étude récente¹³³, nous avons montré que les nanofils de GaN croissent en relation d'épitaxie avec le graphène. La grande différence de paramètre de maille entre le GaN et le graphène (+29.2%) ne peut être accommodée par une déformation élastique des réseaux. Un processus qui permet de réduire ce désaccord paramétrique est de créer une supercellule de coïncidence entre ces deux matériaux. Gohda et al. proposent une supercellule dont les dimensions sont définies par $(2 \times 2) a_{\text{graphène}}$ et $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) a_{\text{GaN}}$ ¹³⁸. Dans cette configuration, la différence de paramètre de maille est réduite à +12.4 % et le GaN serait en compression. Dans notre équipe, Kumaresan et al. ont proposé une autre supercellule définie par $(4 \times 4) a_{\text{graphène}}$ et $(3 \times 3) a_{\text{GaN}}$ ¹³³. Ici, la différence paramétrique serait alors réduite à -2.8% et le GaN serait en tension. La mesure du paramètre de maille dans le plan des deux matériaux au moment de la nucléation nous permettrait de tester ces hypothèses. Cela permettrait de mettre en évidence une mise en contrainte des matériaux et ainsi d'obtenir des indications sur la nature des liaisons mises en jeu.

3.2.1.a. Environnement expérimental

Dans notre cas, nous nous intéressons particulièrement à la mesure des paramètres dans le plan à l'interface entre le Graphène et le GaN. Ces paramètres nous renseigneront sur l'état de déformation planaire des matériaux. A la nucléation, le système s'apparente à une surface quasi 2D définie par le graphène, et des îlots de quelques monocouches de GaN. Cependant, la détermination de la modification du paramètre de maille pour de faibles volumes de matière est très difficile. Pour cela, il est nécessaire d'avoir un bon rapport signal sur bruit pour permettre la détection de la diffraction peu intense provenant des îlots. La géométrie d'analyse en incidence rasante du faisceau de rayon X (GIXRD pour grazing incident x ray diffraction) permet d'augmenter le signal provenant de la surface. Dans cette géométrie, la surface irradiée varie du mm² au cm² en fonction de la largeur du faisceau X incident. Ainsi, la sensibilité du signal provenant de la surface est améliorée. Pour nos échantillons, cette surface illuminée regroupe plusieurs grains de graphène avec une orientation hors du plan commune mais des orientations basales différentes. Pour une direction donnée du plan de l'interface, seulement une partie du volume de matière (graphène et GaN), correspondant aux grains avec une orientation basale identique, est en phase et contribue au signal de diffraction. Le volume de matière contribuant à la diffraction reste donc très faible pour nos échantillons à

base de graphène polycristallin. Les équipements de diffraction de rayons X, disponibles en laboratoire, ne permettent pas l'obtention d'un signal suffisant à la mesure des paramètres dans le plan de nos systèmes. C'est pourquoi, pour atteindre cet objectif ambitieux et ainsi analyser l'état de déformation éventuel de nos matériaux, nous avons réalisé ces mesures sur la ligne de lumière nommée « BM32 » à l'European synchrotron radiation facilities (ESRF). En annexe B sont présentés les principaux concepts utiles à l'analyse des données expérimentales de diffraction exposées dans le présent chapitre.

L'ESRF compte parmi les grands instruments de 3^{ème} génération. Cette classification correspond à la brillance de la source de radiation pour les différentes sources existantes d'émission de rayons X. La brillance correspond au nombre de photons par s émis par unité de surface de la source sous un angle solide dans une gamme d'énergie (fixé à 0.1% de de la bande passante relative en énergie). Le rayonnement synchrotron fourni par l'ESRF présente une brillance 10^{12} fois plus grande que pour les sources utilisées en laboratoire. Grâce à cela il est possible de sonder des volumes de matière extrêmement faibles avec une grande précision tout en gardant un temps d'acquisition raisonnable.

La ligne de lumière « BM32 » est composée de plusieurs stations d'expériences dédiées à l'étude structurale des surfaces et interfaces des matériaux. Le rayonnement utilisé par BM32 provient d'un aimant de courbure localisé dans l'anneau de stockage. Il est mis en forme, en amont des stations expérimentales, par différents éléments optiques (fentes, miroirs...) afin d'obtenir un faisceau à l'énergie voulue avec la plus faible divergence possible. Le Tableau III- 4 résume les principales propriétés du faisceau X utilisé pendant mes campagnes de mesures.

Tableau III- 4 : Récapitulatif des principales propriétés du faisceau de rayon X utilisé lors des campagnes de mesures après la mise en forme dans la station optique de la ligne de lumière « BM32 ».

Energie	18 keV (0.688 Å)
Résolution relative en énergie	10^{-4} keV
Taille du faisceau	20 µm (⊥ à la surface de l'échantillon)
	300 µm (∥ à la surface de l'échantillon)
Divergence	1 mrad (⊥ à la surface de l'échantillon)
	0.1 mrad (∥ à la surface de l'échantillon)
Distance source/objet	60 m

La station expérimentale utilisée est constituée d'une chambre de croissance sous ultravide couplée à un diffractomètre. Cet équipement permet la caractérisation structurale par XRD pendant la croissance du matériau à étudier. Grâce à cela, il a été possible de suivre in situ l'évolution des paramètres de maille et les dimensions des nanofils de GaN lors de leur nucléation et leur croissance sur le graphène. Une image de l'équipement est présentée en Figure III- 8.

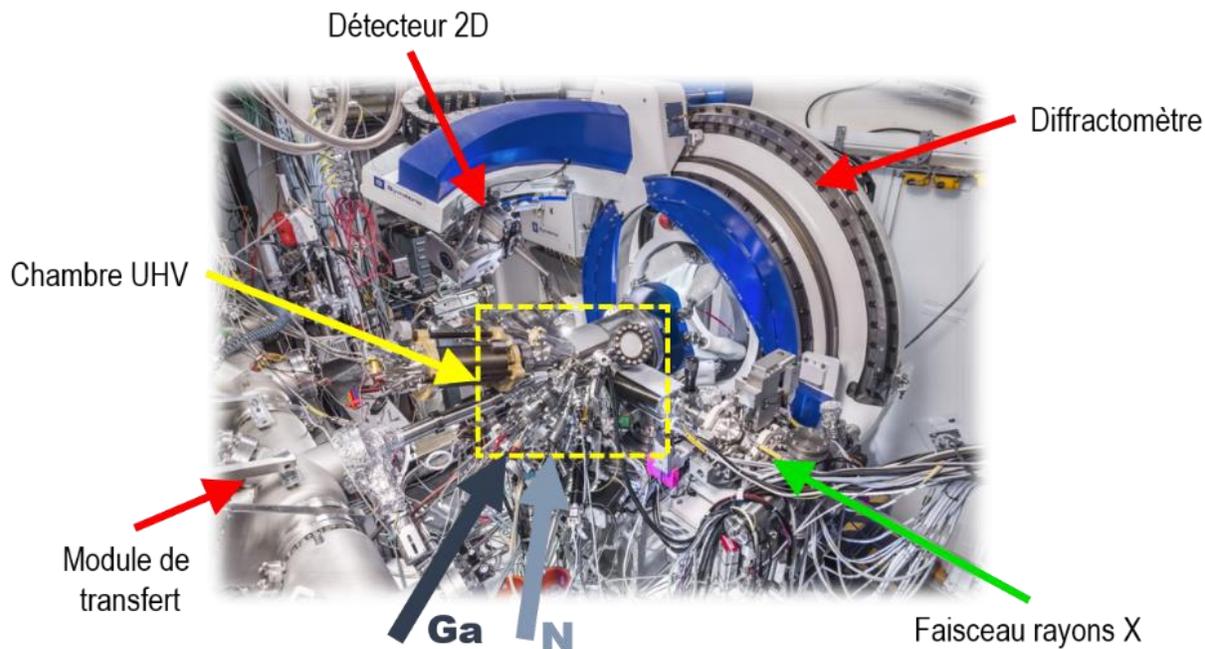


Figure III- 8 : Photo de l'équipement utilisé pour la réalisation de l'étude in situ par diffraction des rayons X de la croissance de GaN sur la ligne de lumière « BM32 » à l'ESRF.

La chambre de croissance, est maintenue sous ultravide grâce à plusieurs pompes (turbomoléculaire et ionique), à une pression de base de l'ordre de 10^{-10} mbar. Une source à effusion de Ga ainsi qu'une source plasma pour l'azote ont été installées au préalable sur la chambre (voir Figure III- 9). Le flux de Ga a été calibré par une balance à quartz positionnée à l'emplacement de l'échantillon. Lors de la première campagne de mesures une source plasma (MANTIS) a été utilisée. Pour la deuxième campagne, la source plasma utilisée sur la MBE de notre laboratoire (RIBER) a été utilisée. L'effet sur la croissance sera discuté dans la prochaine partie. Un module de transfert permet d'acheminer les échantillons, collés à l'indium sur un support en molybdène, du sas d'introduction vers le module de dégazage ou la chambre de croissance. Un dégazage vers 600 °C pendant plusieurs heures (5-10 heures) est réalisé avant chaque croissance dans le module dédié. Ensuite, l'échantillon est monté verticalement sur le four dans la chambre de croissance. Pour atteindre la température de croissance des nanofils de GaN, entre 700-800 °C, le substrat est chauffé par

irradiation et bombardement électronique. Deux pyromètres, à simple et double longueur d'onde, permettent de mesurer la température du substrat.

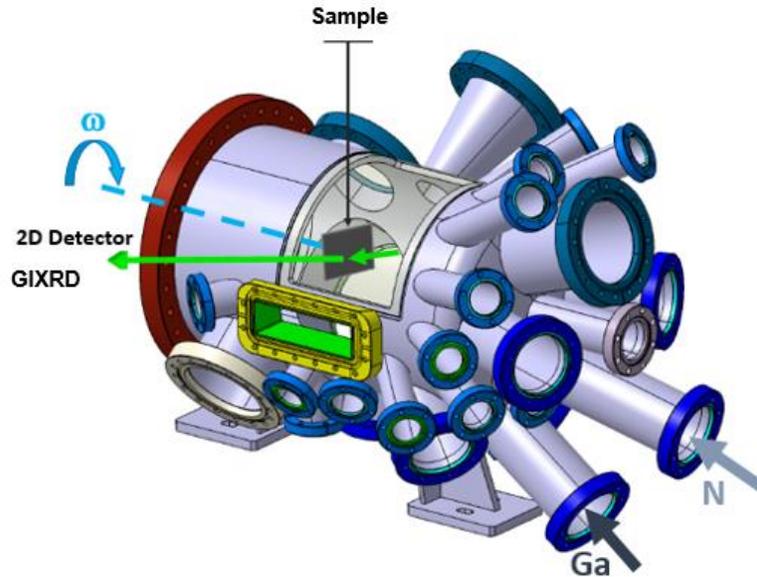


Figure III- 9 : Schéma de la chambre de croissance sur la ligne de lumière « BM32 ». Les différentes brides permettent d'installer les sources d'éléments Ga et N ainsi que les instruments de mesures et d'observations (pyromètres, RHEED, Auger, caméra...).

Deux fenêtres de béryllium de part et d'autre de la chambre permettent le passage des rayons X incidents et diffusés. Le béryllium est un matériau très léger quasi transparent aux rayons X et compatible avec l'ultraviolet. La chambre est tout entière installée sur le goniomètre doté de plusieurs axes de rotation et translation permettant de déplacer la chambre et donc l'échantillon par rapport au faisceau de rayons X (Figure III- 10). L'angle entre le faisceau incident et l'échantillon (α) est fixé à 0.06° afin d'être dans les conditions d'incidence rasante optimales.

L'échantillon peut se déplacer en translation suivant les axes t_x , t_y , t_z et tourner autour de l'axe azimutal passant par l'homocentre du goniomètre suivant le cercle ω . Une platine double tilt χ_1 et χ_2 , est installée sur le goniomètre. Elle permet de corriger l'assiette de l'échantillon en alignant la normale à la surface avec l'axe z. Le détecteur 2D (MAXIPIX avec 1280×256 pixels de $55 \times 55 \mu\text{m}^2$) est positionné à 700 mm de l'échantillon. Il peut tourner autour des cercles β et δ (représentés en bleu du la Figure III- 10). Ces déplacements permettent de positionner le détecteur aux angles de Bragg désirés. β représente la composante hors du plan (l dans l'espace réciproque) et δ représente la composante dans le plan (hk dans l'espace réciproque).

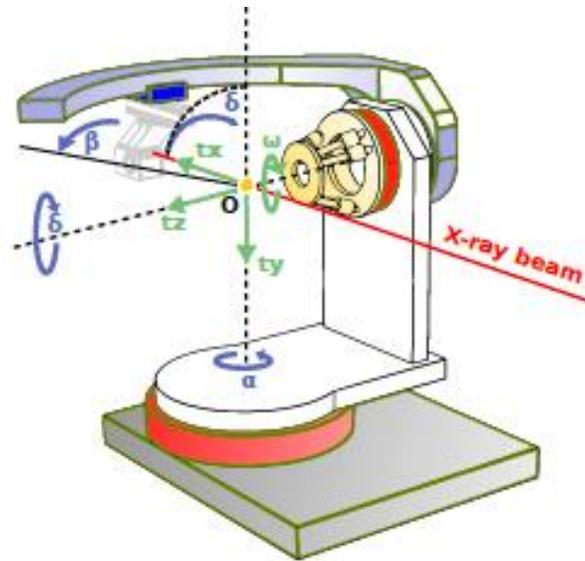


Figure III- 10 : Représentation schématique du goniomètre. En vert est représenté les différents axes de translations et rotations de l'échantillon. Le détecteur 2D peut se déplacer le long des cercles β et δ . La rotation α , correspond à l'angle entre le faisceau de rayon X incident et l'échantillon. Celui-ci est choisi pour être dans les conditions d'incidences rasantes.

Deux types de mesures dans des géométries différentes ont principalement été réalisées pendant ces campagnes. La première, avant et pendant les étapes de croissance des nanofils, a consisté à collecter la diffraction dans le plan de l'échantillon afin de pouvoir déterminer les paramètres de maille dans le plan du graphène et du GaN. Pour cela, le détecteur 2D ainsi que l'échantillon tournent suivant le cercle δ et ω respectivement en réalisant des balayages δ/ω pendant lesquels δ a été fixé à 2 fois la valeur de ω . Ce type de balayage revient à explorer l'espace réciproque dans une direction définie du plan de l'interface le long du vecteur q . Ces scans radiaux ont permis de suivre l'évolution de la déformation du paramètre de maille dans le plan du GaN et du graphène. Un schéma représente cette géométrie en Figure III- 11. La deuxième analyse a consisté à collecter de vastes cartographies de l'espace réciproque après la croissance de nanofils afin d'étudier les structures obtenues après croissance ainsi que leurs alignements et leurs qualités cristallines. Pour cela, la diffraction a été collectée par balayages successifs du détecteur 2D le long des axes δ et β . Une fois les mesures réalisées, les données ont été traitées par un logiciel « PyRod » basé sur un code python développé par T. Zhou à BM32²³⁴. Ce logiciel est conçu pour la visualisation et l'analyse de données de XRD collectées par un détecteur 2D. Il permet de reconstruire l'ensemble de l'espace réciproque exploré en superposant les cartographies ponctuelles collectées par le détecteur 2D. Il est possible notamment de visualiser et d'extraire l'intensité diffractée suivant les coordonnées de l'espace angulaire ou réciproque pour chaque pixel du détecteur. Pour augmenter la statistique de comptage, l'intensité diffractée peut être intégrée sur plusieurs pixels du fait du grand degré d'acceptance du détecteur 2D.

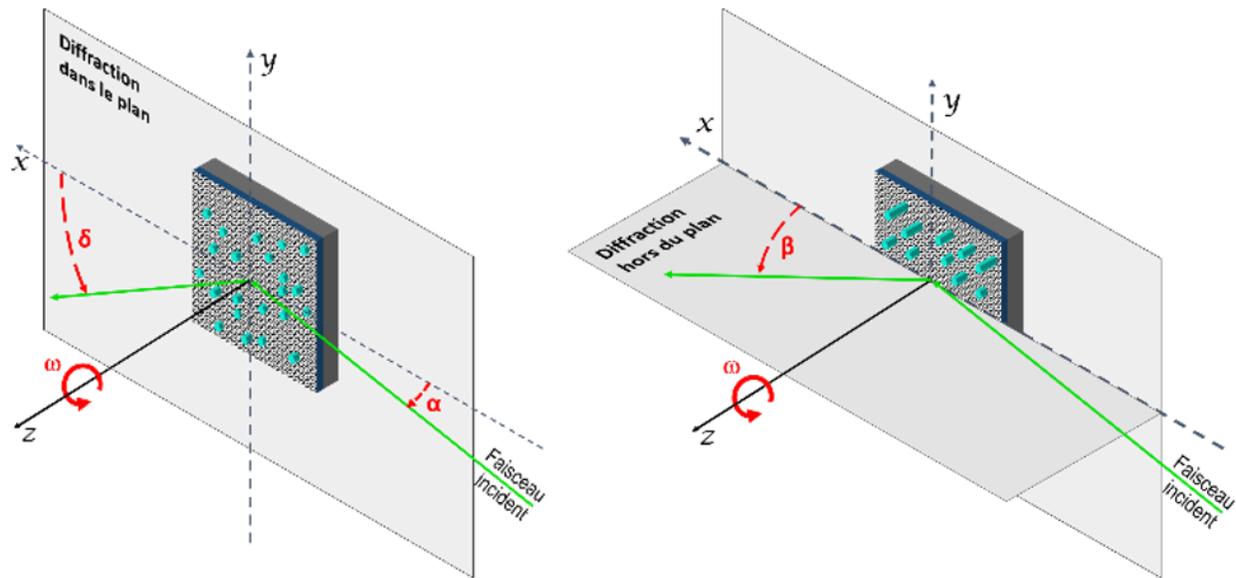


Figure III- 11 : Schéma des deux géométries utilisées pour analyser la diffraction dans le plan (à gauche) et hors du plan (à droite) pendant la croissance de nanofils de GaN sur graphène.

3.2.1.b. 1^{er} créneau et calibrations

Lors de la première campagne de mesure, la source MANTIS disponible sur la ligne BM32 a été utilisée pour générer le plasma d'azote. Or, après plusieurs minutes (5-15 min) d'exposition de la surface du graphène au plasma, le signal de celui-ci n'était plus détectable aux rayons X. Cela suggère que la monocouche de graphène a été partiellement voire totalement gravée. Nous avons montré dans la partie 3.1 précédente que la surface du graphène montre des cavités de gravure après exposition au plasma. Nous savons que le plasma génère des éléments N chargés ou neutres sous forme d'atomes, ions ou molécules de quelques eV d'énergie (à comparer à $\sim 0,1$ eV d'énergie thermique des atomes de Ga produits par évaporation). La différence majeure entre la source MANTIS et notre source RIBER réside dans la dimension et le nombre des trous de la cavité en nitrure de bore pyrolytique (PBN) qui permet le passage du flux d'espèces actives N. La source MANTIS présente moins de trous mais leurs diamètres sont plus grands. La surface totale d'ouverture est néanmoins comparable avec la source RIBER. Une étude a montré que la concentration d'ions générés et émis augmente de plus d'une décade lorsque le diamètre des trous est augmenté de quelques centaines de microns²³⁵. De plus, les conditions pour générer le plasma (flux de diazote, puissance RF) peuvent faire varier la concentration d'espèces actives. Il est important de souligner que cette source n'avait jamais été utilisée auparavant. Ainsi, des conditions ont dû être trouvées pour amorcer le plasma et ensuite pour que celui-ci soit stable pendant un temps suffisamment long pour la croissance de GaN. Il est possible que les conditions utilisées aient gravé rapidement nos couches de graphène lors des premiers tests. Nous avons mené des séries d'expériences avec de nouveaux échantillons

de graphène, pendant lesquelles nous avons appliqué une polarisation électrique, soit sur la source plasma soit sur le four, de façon à dévier les espèces chargées. Le signal de diffraction du graphène a été détecté pendant plusieurs dizaines de min. Cependant, la vitesse de dégradation du graphène est restée plus rapide que le temps nécessaire à la nucléation des nanofils de GaN. L'utilisation de la source plasma MANTIS ne nous a pas permis d'observer la croissance des nanofils de GaN avant dégradation du graphène. Cela signifie que la fenêtre de paramètres de la source plasma pour la croissance de nanofils de GaN sur un substrat de graphène est étroite.

Pour la deuxième campagne de mesure, la source RIBER de notre bâti MBE de laboratoire a été utilisée. Néanmoins, plusieurs calibrations ont été nécessaires pour obtenir des conditions stables de fonctionnement (haute brillance) similaires à celles utilisées en laboratoire. En effet, la source plasma étant dans un environnement différent (ligne de gaz, géométrie de la chambre...), son fonctionnement peut s'écarter des conditions standards de notre bâti. Ces calibrations ont consisté à tester plusieurs jeux de paramètres (puissance RF et flux de diazote). Dans un premier temps, un jeu de paramètres (flux de N₂ important) permet d'amorcer le plasma rapidement dans la cavité en basse brillance. Puis, un deuxième jeu de paramètres (diminution du flux de N₂) permet de stabiliser le plasma en haute brillance. Nous avons établi des conditions permettant un fonctionnement stable pendant plusieurs heures (temps de croissance des nanofils de GaN) avec une pression résiduelle dans la chambre d'environ 10⁻⁵ mbar. Cette pression correspond à la pression standard dans notre bâti MBE de laboratoire pendant la croissance de GaN. Une puissance RF de 350 W et un flux de N₂ de 2 sccm ont été employés.

Par la suite, les conditions permettant l'obtention de nanofils de GaN ont dû être mises en place, avec des contraintes supplémentaires par rapport à nos croissances MBE habituelles. Nous savons que les nanofils se forment dans des conditions riches azote et à haute température. De plus, à haute température, un fort flux de Ga doit être utilisé afin de compenser la forte désorption du Ga. Or, pour des raisons de sécurité liées aux fines fenêtres de Be (de part et d'autre de la chambre de croissance), dont le châssis est en Al avec lequel le Ga pourrait réagir, il est préférable de garder un faible flux de Ga. Le diagramme de croissance réalisé par Garrido et al.²¹¹ indique que pour des faibles flux de Ga, il est nécessaire de diminuer la température pour rester dans des conditions riches azote. Ainsi un compromis a été trouvé. L'échantillon a été porté à une température nominale de 700 °C et la source de Ga a été chauffée à 930 °C, ce qui correspond à un flux équivalent de 0.06 ML/s pour une croissance planaire. A noter que ce flux est environ 10 fois plus faible que celui utilisé dans les conditions standards au laboratoire. La température de croissance est également 100 °C plus basse.

Pour finir, les conditions de mesure en GIXRD ont été mises au point. Pendant la croissance, et particulièrement pendant la nucléation, il était important de contrôler la cristallinité du graphène et de mesurer le plus fréquemment possible les paramètres de maille dans le plan du graphène et du GaN, avec la limitation de temps d'acquisition relativement longs. En effet, compte tenu des faibles volumes de matière mis en jeu et afin d'avoir un rapport signal sur bruit suffisant pour déterminer ces paramètres de maille, un compromis sur les temps d'acquisition et la résolution angulaire a dut être fait. Cela nous a conduit à définir une gamme angulaire δ de $0,8^\circ$ autour du pic de Bragg correspondant aux plans $\{10\bar{1}0\}$ du graphène pour une durée d'acquisition de 3 min et une gamme angulaire δ de $2,5^\circ$ autour du pic de Bragg correspondant aux plans $\{10\bar{1}0\}$ du GaN pour une durée d'acquisition de 2 min. Ces plans cristallins de haute symétrie ont une forte intensité diffractée. De plus, ils sont proches angulairement pour les deux matériaux, ce qui limite le temps de déplacement du détecteur pour atteindre les gammes angulaires d'analyse. Avec ces conditions, nous avons obtenu une période d'analyse de 5 min pour l'acquisition successive des courbes de diffraction du graphène et du GaN.

Dans cette partie, nous avons présenté le contexte et l'environnement expérimental de cette étude. Afin de caractériser par GIXRD la déformation du paramètre de maille dans le plan, à l'étape de nucléation du GaN, cette étude a dû être menée sur une ligne de lumière synchrotron. Deux campagnes de mesures ont été nécessaires pour définir les conditions expérimentales. D'une part, les conditions de croissance ont dû être ajustées afin de réussir la synthèse de nanofils de GaN sur graphène transféré dans la chambre de croissance sur BM32. D'autre part, les conditions de diffraction ont dû être optimisées afin d'obtenir un suivi optimal de la variation du pic de diffraction des deux matériaux pendant la croissance. La réalisation de cette expérience a pu être concrétisée grâce aux soutiens technique et scientifique des personnes en charge de la ligne BM32 et plus particulièrement T. Zhou, G. Renaud et O. Geaymond.

3.2.2. Caractérisation par GIXRD de la croissance de GaN sur graphène

Les résultats présentés dans cette partie ont été obtenus lors de la deuxième campagne de mesure. La croissance de nanofils de GaN a été réalisée dans des conditions riche azote à 720°C . L'erreur sur la valeur de température mesurée au pyromètre optique est estimée à $\pm 25^\circ\text{C}$ d'après l'incertitude sur l'émissivité de l'échantillon. Le substrat de 1 cm^2 de graphène transféré sur Si/SiO₂ a été préparé selon la procédure de transfert détaillée dans le chapitre précédent.

3.2.2.a. Evolution en température du graphène

Avant la croissance du GaN, des mesures préliminaires de référence sur la couche de graphène ont été réalisées à température ambiante (RT) puis à la température de croissance. Puisque le graphène est polycristallin, toutes les directions dans le plan sont supposées équivalentes pour la diffraction. Ainsi, nous avons choisi l'azimut dans le plan pour lequel le signal de diffraction du graphène était le plus intense. Cette direction correspond probablement à une plus grande zone de graphène irradié. Pour cela, l'échantillon fait une rotation de 360° en ω avec le détecteur en position fixe δ correspondant à l'angle de Bragg des plans $\{10\bar{1}0\}$ du graphène. Une fois l'azimut optimum déterminé, des scans radiaux, avec un intervalle de 0.8° en δ , autour de l'angle de Bragg ont été réalisés. La Figure III- 12 présente les scans radiaux obtenus à température ambiante (RT) et à 720°C . L'abscisse a été convertie en valeurs de paramètre de maille d'après les équations (Eq. 18 et 19) définies dans l'annexe B. La position du maximum d'intensité du pic, correspondant au paramètre de maille du graphène, est extraite de l'ajustement du signal de diffraction par une fonction pseudo-Voigt (courbe rouge sur la Figure III- 12).

Nous avons déterminé la valeur du paramètre de maille du graphène polycristallin : $2.447 \pm 0.002 \text{ \AA}$ à température ambiante. Cette valeur expérimentale est très proche de celles obtenues par des calculs théoriques sur du graphène « free-standing »^{236,237} et expérimentalement par GIXRD sur du graphène monocristallin découplé de son substrat (SiC oxydé)²³⁸. Ces valeurs sont récapitulées dans la Tableau III- 5.

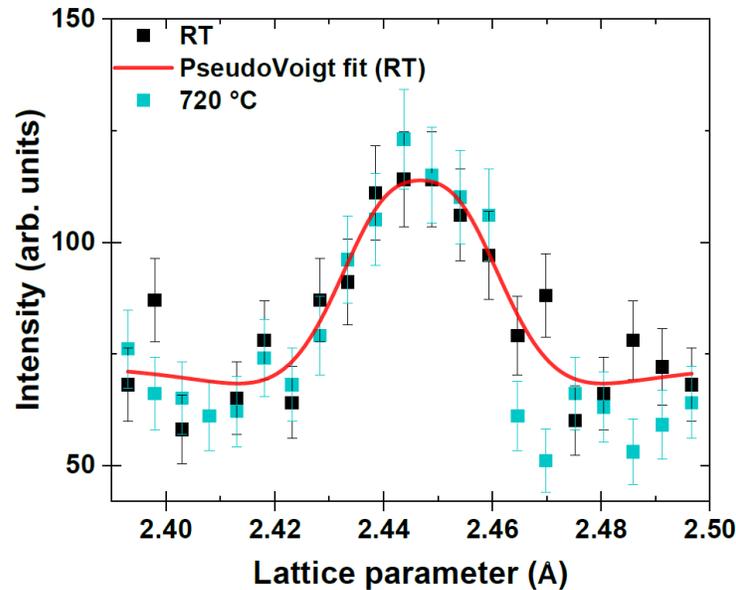


Figure III- 12 : Scans radiaux autour du pic de Bragg associé aux plans $\{10\bar{1}0\}$ du graphène à température ambiante (RT) et 720 °C. Les barres d'erreurs correspondent à la racine carrée de l'intensité diffractée. L'ajustement d'une fonction pseudo-Voigt sur les données expérimentales à RT est aussi représenté (courbe rouge).

Notre mesure expérimentale est la première rapportée à ce jour, pour du graphène polycristallin obtenu par CVD. Dans la littérature, le paramètre de maille du graphène théorique est estimé à 2.46 Å, ce qui représente 0.013 Å de plus que pour notre système. Or, la mesure obtenue par GIXRD correspond à la projection du paramètre de maille moyen dans le plan de l'interface. Considérant la corrugation du graphène, déjà observée dans la littérature²¹⁴⁻²¹⁷, l'écart entre notre valeur expérimentale et la valeur théorique correspondrait alors à un angle de déviation associé à la corrugation de $5.9^\circ \pm 0.5^\circ$. Cet angle est très similaire à celui que nous avons déterminé par STM, dans la section 3.1, sur l'échantillon dédié de graphène transféré sur oxyde. L'angle de déviation associé à la corrugation du graphène a été mesuré de $6^\circ \pm 2^\circ$. Dans la littérature, des valeurs ont été rapportées entre 4.5° pour du graphène transféré²¹⁸ et $8-11^\circ$ pour du graphène suspendu sur une membrane²¹⁷. Nous pouvons raisonnablement conclure que nos monocouches de graphène transféré sur Si/SiO₂ présentent un paramètre de maille proche du paramètre théorique avec une corrugation de surface attendue.

Tableau III- 5 : Comparaison des valeurs du paramètre de maille du graphène rapportées dans la littérature à celle mesurée sur notre système. Suivant les travaux, la méthode employée et le type de graphène utilisé sont précisés.

Reference	Méthode	Type de graphène	a_{RT} (Å)	$a_{720\text{ °C}}$ (Å)
(236)	Simulation Ab-initio	Free standing	2.464	
(237)	Simulation Monte Carlo	Non spécifié	2.457	2.455

(238)	GIXRD	Graphène découplé de SiC oxydé	2.460 ± 0.001	
Nos travaux	GIXRD	Transféré sur Si/SiO₂	2.447 ± 0.002	2.445 ± 0.002

Par la suite, nous avons collecté la diffraction du graphène avec les mêmes paramètres d'acquisition mais à une température de 720°C. Comme le montre la Figure III- 12, les courbes obtenues à température ambiante et à 720°C se superposent quasi-parfaitement. Ceci signifie que le paramètre de maille de notre graphène est pratiquement le même à l'ambiante et à 720°C. D'après Ferralis et al.²³⁹, lorsque le graphène est transféré par un procédé chimique sur un support amorphe, celui-ci n'est pas mécaniquement attaché au support et aucune influence du substrat lors d'un recuit à 500 °C n'a été reportée. Dans notre cas, le graphène est reporté sur une couche d'oxyde déposée sur un substrat massif de Si. En général, le substrat impose son expansion thermique aux couches minces. Pour une variation de température entre 30 et 720 °C, le paramètre de maille du Si subit une expansion relative de 2.6×10^{-3} , ce qui correspond à une augmentation de 0.014 Å²⁴⁰. Pour la même augmentation de température, la variation de la position du pic de diffraction du graphène correspond à une augmentation de paramètre de 0.002 Å. Cette augmentation de paramètre équivaut à une expansion relative de 8.1×10^{-4} , bien inférieure à celle du substrat. Cette observation va dans le sens d'un comportement du graphène libre de contrainte induite par la dilatation thermique du substrat. D'après des calculs Ab-initio²³⁶ et Monte Carlo²³⁷, l'expansion thermique du paramètre de maille pour un graphène isolé est présumée varier entre 0.001 Å et 0.003 Å. Nos valeurs expérimentales sont en parfaite adéquation avec cette variation théorique. Ce qui confirme que notre graphène se comporte comme du graphène isolé, indépendant du support sur lequel il a été transféré. De plus, le graphène ne semble pas ou très peu subir de déformation intrinsèque avec la température. Cela suggère que le coefficient d'expansion thermique (CET) est quasi-nul dans cette gamme de température. Il n'existe pas actuellement de consensus sur le CET du graphène. Les valeurs trouvées dans la littérature correspondent à des valeurs théoriques ou expérimentalement déterminées par spectroscopie Raman. Cependant, suivant la méthode de simulation employée²¹⁶, la gamme de température considérée^{214,241,242} et le type de substrat utilisé²¹⁵ le CET rapporté présente une grande disparité en terme de signe, d'évolution et de valeur.

En effet, celles-ci varient entre -3×10^{-5} et $5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. D'après nos mesures, il n'est pas possible de définir le CET du graphène de notre système. Cependant, nous pouvons supposer que celui-ci est très faible sur la gamme de température étudiée ou bien il change de signe entre la température ambiante et 720 °C.

3.2.2.b. Evolution in situ du paramètre de maille

Comme nous l'avons décrit préalablement, nous avons collecté successivement la diffraction autour des angles de Bragg du graphène et du GaN, dans le même azimut du plan. A $t = 0$, l'échantillon en

température est exposé simultanément aux éléments Ga et N. Les flux ainsi que la température sont ensuite maintenus constants pendant une durée totale de croissance de 150 min. La Figure III- 13-a et b représente les scans radiaux obtenus pour le graphène et le GaN pendant la croissance. Pour plus de clarté, seuls les scans collectés entre 30 et 110 min avec 15 min d'intervalles pour le graphène et entre 65 min et 150 min avec 5 min d'intervalle pour le GaN, sont présentés.

Concernant le graphène, on observe des légères variations d'aire et de position du maximum d'intensité. Cependant, ni l'intensité, ni la position du pic ne suivent une évolution dans le temps bien définie. L'observation la plus pertinente est que la diffraction du graphène a été détectée tout au long du processus de croissance. Cela atteste que le réseau cristallographique du graphène reste intègre sur de grandes distances pendant la croissance du GaN. L'incorporation des atomes d'azote dans le réseau cristallin du graphène que nous avons mis en évidence dans la partie 3.1 se fait sur des sites ponctuels peu étendus latéralement

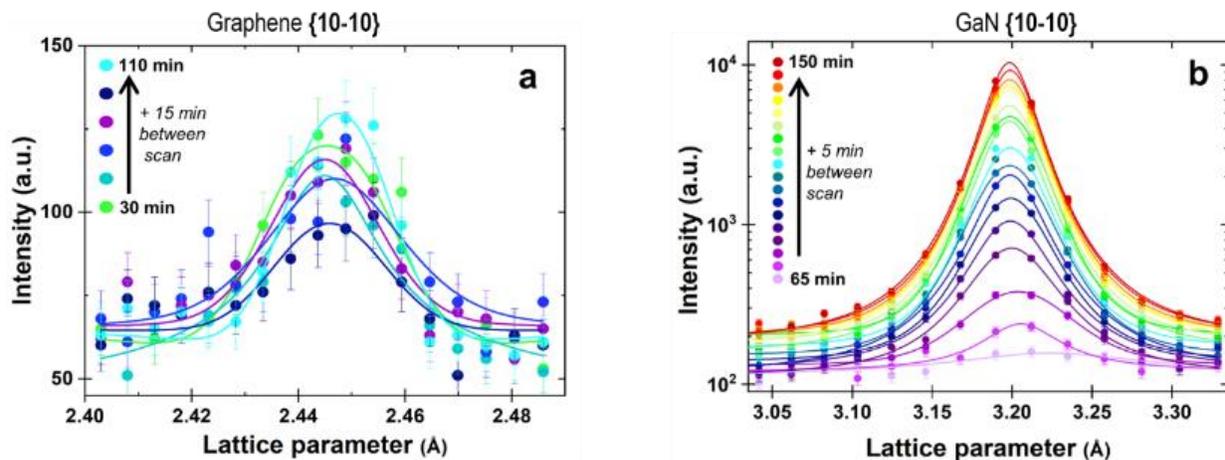


Figure III- 13 : Scans radiaux expérimentaux (symboles) autour du pic de Bragg associé aux plans $\{10\bar{1}0\}$ du (a) graphène avec 15 min d'intervalles et (b) GaN avec 5 min d'intervalles, pendant la croissance. L'abscisse a été convertie en paramètre de maille. Les barres d'erreurs ont été calculées d'après la racine carrée de l'intensité diffractée. Les ajustements (courbe) (a) d'après une fonction pseudo-Voigt et (b) d'après une fonction Pearson VII pour chacun des scans expérimentaux du graphène et du GaN respectivement sont présentés.

Concernant le GaN, le premier pic de diffraction est détecté après 65 min d'exposition aux flux de matière. Ce délai de 65 min est du même ordre de grandeur que les temps d'incubation que nous avons observés dans notre machine de croissance de laboratoire. Bien que les conditions de croissance in situ à l'ESRF soient significativement différentes (faible flux de Ga, conditions du plasma d'azote difficiles à comparer précisément), ce temps d'incubation similaire indique que le graphène et les flux de matière interagissent de manière comparable dans les deux équipements. Après 65 min, l'intensité du pic augmente continuellement pendant toute la durée de croissance. Pendant les 15 min qui suivent la nucléation, un décalage progressif

du pic est observé vers des plus petits paramètres de maille. Afin de caractériser plus précisément ces variations, le signal de diffraction expérimental (symboles sur Figure III- 13) a été ajusté par une fonction pseudo-Voigt et une fonction Pearson VII (courbe sur la Figure III- 13) pour le graphène et le GaN, respectivement. Ces ajustements nous permettent d'extraire plusieurs quantités caractéristiques : la position du pic, l'aire et la largeur à mi-hauteur.

Pour commencer, nous allons nous concentrer sur l'évolution de la position du pic de diffraction pour les deux matériaux. Afin de confronter nos données expérimentales au modèle de supercellule de coïncidence de Kumaresan et al.¹³³ entre le graphène et le GaN, la Figure III- 14 représente l'évolution du paramètre de maille de la supercellule en fonction du temps de croissance totale. Les dimensions de cette supercellule sont définies par $(4 \times 4) a_{\text{graphène}}$ et $(3 \times 3) a_{\text{GaN}}$.

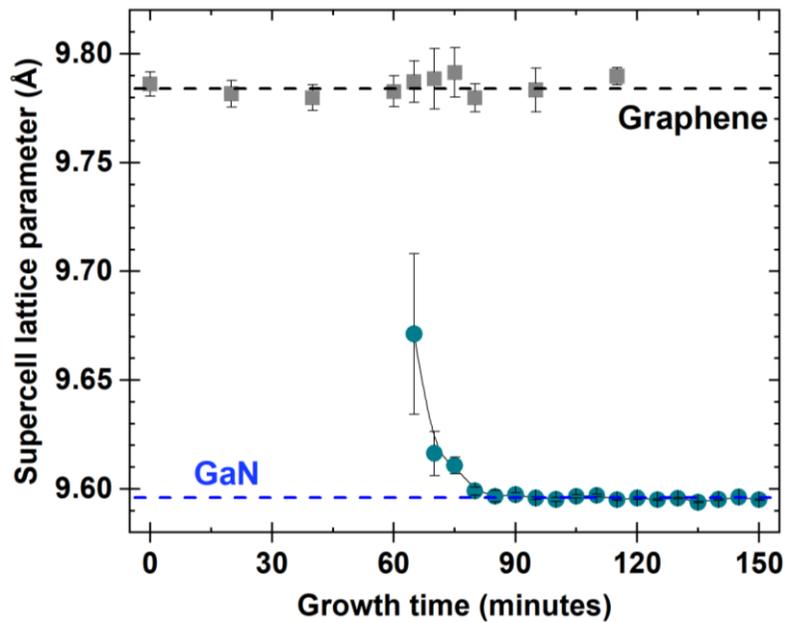


Figure III- 14 : Evolution in situ du paramètre de maille de la supercellule de coïncidence entre le graphène et le GaN (Symboles). Les lignes striées correspondent à la valeur moyenne mesurée de $(4 \times 4) a_{\text{graphène}}$ (noire) et $(3 \times 3) a_{\text{GaN}}$ (bleue).

Les barres d'erreurs ont été déterminées à partir de l'erreur de l'ajustement sur la position du pic. Le tracé du graphène est constant avec une valeur déduite de paramètre de maille de $2.446 \pm 0.002 \text{ \AA}$ pendant toute la durée de la croissance. La diffraction collectée pour le graphène provient de l'ensemble de la zone irradiée. Or la surface en contact avec les nanofils ne représentent qu'une faible part de la surface totale de graphène. Ainsi, le signal de diffraction collecté pour le graphène provient majoritairement des zones de graphène non couvertes par les nanofils. Le tracé du GaN révèle, quant à lui une modification significative du paramètre de maille dans le plan juste après la nucléation. Celui-ci décroît rapidement entre 65 et 80 min

puis se stabilise autour d'une valeur constante égale à 3.1986 ± 0.0006 Å. Dans la littérature, plusieurs lois de variation du paramètre de maille du GaN avec la température ont été établies^{3,243,244}. D'après une extrapolation de leurs mesures^{3,243,244}, le paramètre de maille du GaN à 720 °C est estimé à 3.202 ± 0.004 Å. Le paramètre que nous avons mesuré à 720°C après stabilisation est dans la plage d'incertitude de cette valeur. Le paramètre stabilisé correspond donc bien à du GaN non contraint. Il est connu que la partie supérieure des nanofils est relaxée même dans le cas de l'hétéroépitaxie^{245,246}. Ainsi, lorsque la hauteur des nanofils augmente pendant la croissance, le volume de GaN adoptant le paramètre de maille relaxé augmente, et ce même si la base des nanofils est déformée. Le signal collecté est dominé majoritairement par la partie des nanofils où le paramètre de maille est nominalement non contraint.

Au moment de la nucléation, seuls les quelques tous premiers plans de GaN à l'interface avec le graphène contribuent au signal de diffraction. A 65 min, la valeur du paramètre de maille dans le plan est 0.8% plus grande que celle qui correspond au matériau GaN relaxé. Le réseau cristallin du GaN est en tension lors de la nucléation sur le graphène. Il n'est malheureusement pas possible d'isoler la contribution du graphène situé sous les nanofils. Toutefois, le tracé des paramètres de la supercellule montre que la valeur de tension du GaN se situe à mi-chemin entre les valeurs du graphène et du GaN libres de contrainte. Si l'on considère qu'au tout premier stade de la nucléation, les germes sont constitués d'une seule monocouche de GaN sur une monocouche de graphène, la contrainte d'épitaxie est alors partagée, en première approximation, équitablement entre ces deux matériaux. Nos données expérimentales sont en très bon accord avec ce scénario. L'existence de cette déformation à l'interface graphène/GaN suggère que les deux matériaux sont fortement liés. L'incorporation des atomes d'azote que nous avons mis en évidence dans la partie 3.1 permettrait des liaisons fortes entre les germes de GaN et le graphène. Nous reviendrons de nouveau sur cette question dans le chapitre suivant où nous sonderons par AFM les forces de cohésion entre les nanofils de GaN et le graphène.

3.2.2.c. Evolution après nucléation : Caractérisation de la croissance

Dans cette partie, nous allons nous concentrer sur les nanofils de GaN. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à l'évolution de la croissance des nanofils. Grâce à l'ajustement des courbes de diffraction des plans $\{10\bar{1}0\}$ du graphène et du GaN (voir Figure III- 14), nous avons extrait l'aire et la largeur du pic. L'aire du pic de diffraction est proportionnelle au volume de matière diffractante et la largeur à mi-hauteur du pic est reliée aux dimensions (ici dans le plan) des nanofils. D'après l'équation 8, la largeur à mi-hauteur nous permet de déterminer la taille moyenne des nanofils de GaN dans le plan, c'est-à-dire

leur diamètre. L'évolution de l'aire du pic et celle de ce diamètre moyen en fonction du temps de croissance total sont présentées en Figure III- 15-a et b respectivement.

De manière évidente, le volume et le diamètre des nanofils augmentent avec le temps de croissance. Au moment de la nucléation (à $t = 65$ min), le diamètre moyen est déterminé à 9 ± 1 nm. Ce qui est en accord avec le diamètre des îlots mesurés en AFM en fin de phase d'incubation. Puis ce diamètre moyen augmente lentement pour atteindre 29.5 ± 0.4 nm. Cette valeur, déduite de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction, a été confirmée par les observations MEB réalisées après la croissance (voir Figure III- 16).

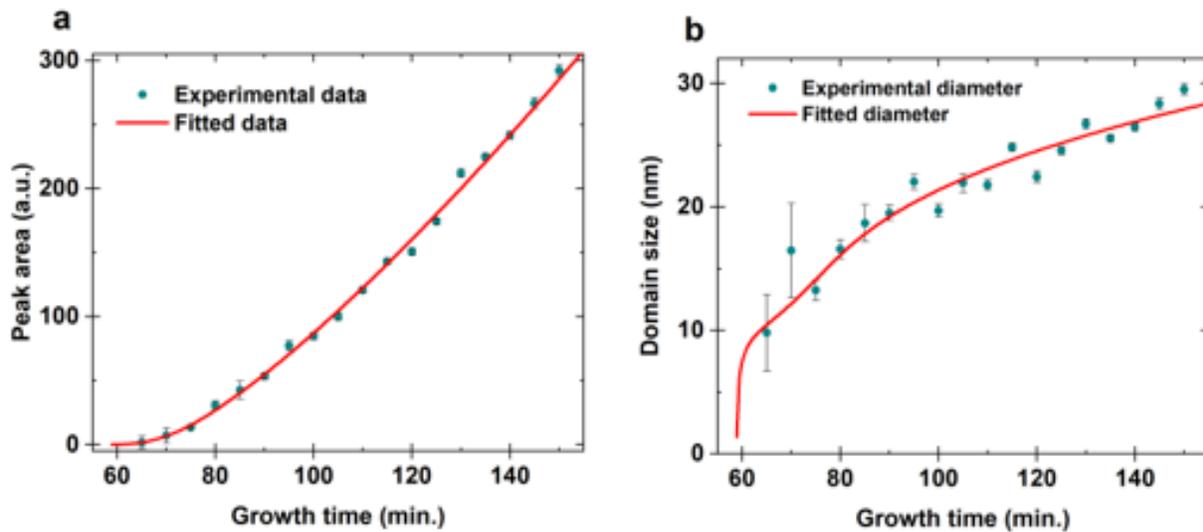


Figure III- 15 : Analyse du pic de diffraction du GaN de la nucléation (65 min) à la fin de la croissance (150 min). (a) Air du pic de diffraction (symboles) et ajustement du volume de GaN (courbe). (b) Dimension dans le plan des nanofils (symboles) et ajustement du diamètre moyen (courbe). Les valeurs expérimentales et les barres d'erreurs sont extraites d'après les ajustements Pearson VII des scans radiaux *in situ* du GaN.

Il est important de noter que la valeur du diamètre obtenu correspond à la moyenne sur tous les nanofils présents dans la zone illuminée par le faisceau X (plusieurs mm^2 en incidence rasante). Or comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la croissance de nanofils auto-assemblés n'est pas homogène dans le temps. C'est-à-dire que, pendant un certain temps, de nouveaux nanofils vont nucléer (avec des dimensions critiques), pendant que ceux qui ont déjà nucléé gagnent en volume. Ainsi, la modélisation de l'évolution du volume et du diamètre donne un aperçu des variations moyennes de ces paramètres pendant la croissance. Cette modélisation a été définie et réalisée par F. Glas. Nous avons mis en équation les dimensions des nanofils en nous reportant au modèle de croissance établi par Dubrovskii et al.²⁴⁷ pour des nanofils idéaux à symétrie cylindrique. Pour un nanofil qui nucléé à un temps t_0 , son diamètre, D et sa longueur, L , varient dans le temps, t , d'après les expressions suivantes :

$$D = D_0 \left[1 + \frac{\alpha + 1}{\alpha} A(t - \tau_i) \right]^{1/\alpha+1} \quad \text{Eq. 12}$$

$$L = L_0 \left(\frac{D}{D_0} \right)^\alpha \quad \text{Eq. 13}$$

Avec D_0 et L_0 les dimensions initiales à la nucléation, τ_i le temps d'incubation, A et α des paramètres du modèle qui dépendent des conditions de croissance. Nous considérons que le nombre total de nanofils varie temporellement suivant une fonction erreur complémentaire. Nous avons vu dans le chapitre précédent, en section 2.1.1.a, que cette fonction permet de bien rendre compte de l'évolution de la densité en fonction du temps de croissance.

Le volume total de GaN et le diamètre moyen des nanofils sont obtenus par les fonctions $\pi D^2 L$ et D déterminées d'après les équations 8 et 9. A l'état initial, pour des valeurs t_i proches du temps d'incubation expérimentale, un nombre $n(t_i)$ de nanofils sont considéré déjà présents sur la surface de l'échantillon. Ceci se justifie par le fait qu'à $t=65$ min, lors de l'apparition du premier signal de diffraction du GaN, il est certain que des nanofils soient déjà présents sur le graphène. L'ajustement imbriqué du volume de GaN et de la dimension dans le plan des nanofils implique six paramètres, nommés D_0 , A , α , t_m , t_c et un paramètre regroupant L_0 et N . Rappelons que t_m correspond au temps caractéristique pour atteindre la moitié du nombre final de nanofils, N , et t_c , représente la largeur de la distribution des événements de nucléation dans le temps. L'ajustement de l'aire du pic et du diamètre moyen des nanofils, représenté en Figure III- 15 par les courbes rouges, montre que ce modèle permet de très bien reproduire l'évolution temporelle des données expérimentales. Nous avons pu déduire de ces ajustements le diamètre moyen des nanofils à la nucléation $D_0 \approx 1.5$ nm, la durée caractéristique de la distribution de nucléation $t_c \approx 8$ min pour un paramètre $\alpha = 2.49$. Les valeurs des paramètres de l'ajustement sont supposées dépendre des conditions expérimentales de croissance. Néanmoins, il est très intéressant de constater que la valeur de t_c déduite de ces expériences in-situ est proche de la valeur de 11.2 min déterminée précédemment à partir de l'évolution temporelle de la densité de nanofils à 815°C dans notre bâti au laboratoire. Le diamètre $D_0 \approx 1.5$ nm déduit de ces ajustements est inférieur au diamètre des îlots que nous avons mesuré par AFM (section 3.1). Cependant, le rayon de courbure de la pointe AFM (2 nm) induit un diamètre apparent plus grand que la réalité. Il est également intéressant de noter que notre valeur α est très proche de celle obtenue par Dubrovskii et al.²⁴⁷ dans des conditions de croissance différentes sur un substrat de Si. Ce paramètre apparaît comme un paramètre universel à la croissance de nanofils de GaN.

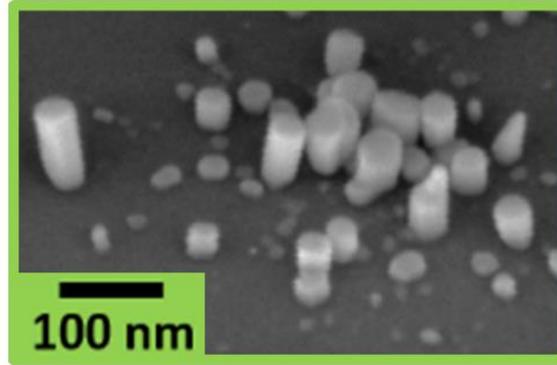


Figure III- 16 : Image MEB ex situ en vue tilté à 45 ° des nanofils de GaN élaborés sur graphène transféré.

Après la croissance, une large cartographie de l'espace réciproque (RSM) hors du plan a été réalisée à température ambiante afin d'analyser la structure et l'orientation des nanofils de GaN crus sur graphène. Pour construire cette RSM, le détecteur a scanné un intervalle angulaire de 42° dans le plan (δ) et de 24° hors du plan (β) avec un pas angulaire de 0.05° et 3° respectivement. La Figure III- 17-a montre la reconstruction de l'espace réciproque transposé en coordonnées hkl du GaN. Toutes les taches de diffraction associées à la structure wurtzite du GaN ont été détectées sans contributions additionnelles hormis une tâche diffuse attribuée au silicium. La diffraction de la monocouche de graphène n'a pu être détectée à cause de son faible volume et du temps d'acquisition. Comme on peut le voir, les tâches de diffraction des différentes familles de plans $\{10\bar{1}l\}$, $\{11\bar{2}l\}$ et $\{12\bar{3}l\}$ sont clairement identifiées. Comme nous l'avons déjà expliqué, dans les conditions de GIXRD, la zone illuminée par le faisceau X est de l'ordre du mm². Elle comprend donc plusieurs grains de graphène avec des orientations basales différentes. Par conséquent, bien que les nanofils de GaN aient une seule relation d'épitaxie avec le graphène, la diffraction collectée provient de nanofils crus sur des grains de graphène de différentes orientations, ce qui explique que toutes les orientations dans le plan ont été détectées pour le GaN. Toutefois toutes les tâches sont alignées suivant la direction $Q_{\text{perpendiculaire}}$, correspondant à l'indice l de Miller. Cela démontre que les nanofils de GaN sont bien verticalement alignés suivant l'axe c dans l'espace réel. Les tâches de diffraction forment des arcs centrés à l'origine de l'espace réciproque (définie par l'origine des flèches Q_{perp} et Q_{para} sur la Figure III- 17-a). Cette texture caractéristique indique que l'orientation hors-plan des nanofils présente une légère distribution angulaire autour de la normale à l'échantillon. Pour quantifier cette distribution du tilt, nous avons mesuré la largeur à mi-hauteur des arcs de diffraction suivant : $10\bar{1}1$, $11\bar{2}1$, $12\bar{3}1$, $20\bar{3}1$, $30\bar{3}2$.

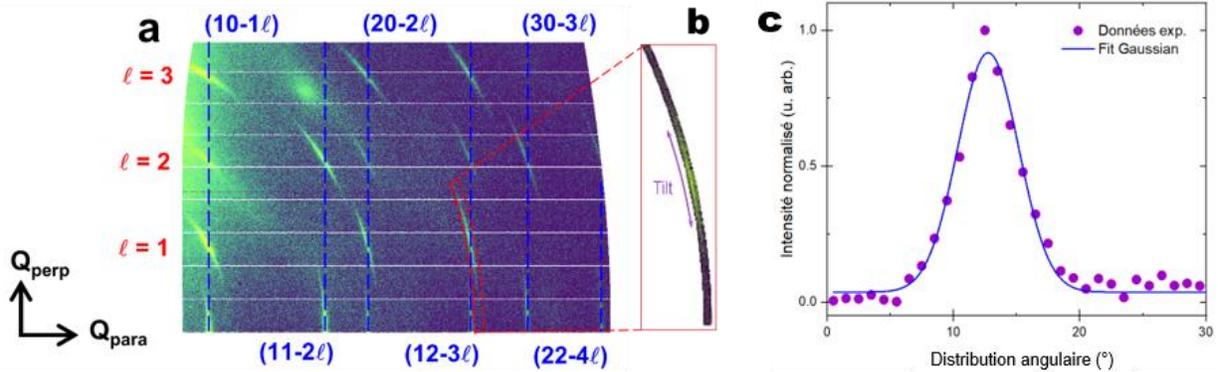


Figure III- 17 : (a) Cartographie de l'espace réciproque après croissance du GaN en fonction du moment de transfert parallèle et perpendiculaire, Q_{para} et Q_{perp} respectivement. L'origine des directions Q_{para} et Q_{perp} , représentées par les flèches, correspond l'origine de la RSM. L'intensité diffractée de la RSM est en échelle logarithmique. (b) Agrandissement de la région d'intérêt autour de la tâche de diffraction $\{12-31\}$ du GaN. (c) Intensité diffractée de la tâche de diffraction définis en (b) en fonction de la distribution angulaire (symboles) et ajustement par une fonction gaussienne (courbe).

Pour cela, nous avons intégré l'intensité collectée sur un intervalle en q défini par $q = \sqrt{Q_{perp}^2 + Q_{para}^2}$, ce qui permet de délimiter une région d'intérêt autour de l'arc de diffraction souhaité comme représenté en Figure III- 17-b. Ensuite, l'intensité est tracée en fonction de la distribution angulaire $\alpha_d = \tan^{-1}\left(\frac{Q_{perp}}{Q_{para}}\right)$, comme illustré sur la Figure III- 17-c pour la tâche $\{12\bar{3}1\}$. La distribution de désorientation angulaire des nanofils (tilt) est déterminée par la largeur à mi-hauteur de cette courbe. La valeur obtenue pour tous les pics correspond à un tilt moyen des nanofils de $4.7^\circ \pm 0.3^\circ$ autour de la normale à la surface du substrat. Il faut noter qu'après 3 heures de croissance dans les conditions standards, le tilt se réduit. Dans une étude précédente, nous avons mesuré un tilt de 1.6° pour des nanofils de plus de 500 nm de hauteur¹³³. Dans la littérature, des valeurs de tilts de 0.4° ¹²⁶ et 3° ¹³² sont rapportées pour des nanofils de plusieurs centaines de nanomètres de hauteur. Les écarts avec ces valeurs peuvent s'expliquer par la nature différente du substrat sous-jacent dans le cas de l'étude de Fernandez-Garrido et al.¹²⁶ (substrat plan de SiC/graphène) et par l'emploi d'une couche tampon entre le graphène et les nanofils dans le cas de l'étude de Chung et al.¹³². Il est intéressant de remarquer que l'angle de tilt des nanofils mesuré ici, est très proche de l'estimation de l'angle associé aux corrugations du graphène que nous avons déduite de notre mesure du paramètre de maille du graphène projeté dans le plan (0001). Ceci tend à montrer que l'orientation des nanofils suit la corrugation du graphène. Cette dernière peut être due à la rugosité de surface de la couche d'oxyde et/ou au procédé de transfert, mais il existe également une corrugation intrinsèque du graphène qui suffirait à expliquer la distribution d'angles de tilt²¹⁸.

3.3. Conclusion générale du chapitre III

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux modifications structurales que subit le graphène avant la croissance des nanofils puis au suivi de l'état de déformation du graphène et du GaN pendant l'étape de nucléation puis de la croissance des nanofils

Dans un premier temps, nous avons analysé par des techniques de surface l'effet de l'exposition au plasma d'azote seul ainsi que celui de l'exposition au flux des deux matériaux (N et Ga) sur le substrat de graphène transféré avant la croissance de nanofils.

Nous avons mis en évidence que l'exposition au plasma seul aboutit à l'incorporation d'atomes d'azote en site pyridinique dans la maille du graphène. Cette configuration en site pyridinique crée des défauts dans le réseau du graphène et dégrade ses propriétés électriques. En effet, pour des temps longs (60 à 90 min), le plasma grave le graphène, ce qui forment des caractères sur toute la surface.

Pour des expositions de 60 min aux deux éléments, le graphène est également modifié, mais avec moins de dégradation morphologique d'après les analyses AFM. Celui-ci n'est plus conducteur. D'après les résultats de l'exposition au plasma seul, on peut supposer que des atomes d'azotes sont aussi incorporés en site pyridinique dans le réseau du graphène. Nous avons montré que des îlots d'environ 1 monocouche de GaN était présents à la surface du graphène après ce temps d'exposition (60 min). Ces îlots correspondraient à des germes précurseurs de GaN sur lesquels les nanofils viendraient ensuite nucléer.

Dans un deuxième temps, nous avons analysé in situ par GIXRD la croissance et plus spécifiquement l'étape de nucléation des nanofils de GaN sur graphène. D'une part, la caractérisation structurale d'une monocouche de graphène polycristallin a été faite pour la première fois. Son paramètre de maille est déterminé à 2.445 Å et son comportement libre de contrainte avec la température a été démontré. La couche de graphène présente une corrugation. L'angle de déviation moyen de sa surface par rapport à un plan (0001) idéal est estimé à $\sim 6^\circ$. Cet angle peut expliquer l'origine du tilt des nanofils déterminé après la croissance.

D'autre part, l'analyse de l'évolution temporelle des pics de diffraction du graphène et du GaN pendant la croissance a donné accès à de nombreuses informations, notamment au moment clef de la nucléation. A la nucléation, le GaN est en tension dans le plan de 0.8%. Cette contrainte initiale évoque la présence de liaisons fortes à l'interface entre le graphène et le GaN.

Le graphène est composé d'atomes de carbone liés par des liaisons de type sp^2 , ce qui théoriquement ne lui permet pas de former de liaisons hors de son plan. Pour promouvoir des liaisons hors du plan, des liaisons

entre atomes de carbone doivent être rompues ou des atomes autres que le carbone doivent être incorporés au réseau cristallin du graphène. Nous avons montré que l'azote s'incorpore dans le réseau du graphène. En se basant sur le modèle proposé dans le chapitre II et les résultats de ce chapitre, nous avons proposé un scénario pour la croissance de nanofils sur graphène. Pendant la première phase du temps d'incubation, correspondant au temps t'_0 d'environ 50 min, les espèces issues du plasma N gravent localement le graphène. Des atomes N s'incorporent en site pyridinique sur les extrémités de ces défauts dans la maille du graphène. Rapidement, des atomes de Ga se lient aux atomes d'N en sites pyridiniques. Puis une monocouche de GaN se forme à partir de ces sites. Ces sites constitueraient des liaisons fortes entre le graphène et la monocouche de GaN et imposerait la relation d'épitaxie entre les deux matériaux. L'épaisseur des deux matériaux étant d'une monocouche, on suppose que la contrainte est partagée entre le graphène et le GaN à ce stade. La deuxième phase, correspondant au reste de la période d'incubation, représenterait le temps nécessaire à la nucléation d'un nombre suffisant de nanofils sur les îlots pour être détectés au RHEED.

Chapitre IV : Elaboration de micro-domaines de GaN

Ce chapitre se concentre sur la réalisation de microdomaines de GaN de haute qualité cristalline. Pour cela une approche innovante est proposée afin de combiner les avantages de deux techniques d'épitaxie, à savoir la PA-MBE et la MOVPE, avec la maîtrise de la croissance de nanofils de GaN sur graphène transféré. Tout d'abord, nous ferons une présentation du contexte de l'étude. C'est-à-dire pourquoi et comment ce projet a été mené. Ensuite, nous explorerons les conditions de la reprise de croissance pour optimiser les paramètres conduisant à la formation de ces microdomaines. Dans un deuxième temps, nous détaillerons les propriétés structurales et optiques de ces microcristaux de GaN. Puis, nous présenterons les perspectives envisagées pour la fabrication de dispositifs grâce à cette approche.

4.1. Reprise de croissance latérale par MOVPE

4.1.1. Contexte de l'étude

4.1.1.a. Intérêts

L'un des problèmes majeurs, du GaN et des semiconducteurs III-N en général, est l'absence de substrat natif de grande dimension et produit à bas coût. Dans le premier chapitre nous avons vu que l'hétéroépitaxie conventionnelle est la norme. Les dispositifs à base de III-N sont fabriqués sur des substrats de nature chimique différentes ce qui ne permet pas l'obtention de cristaux parfaits. Comparativement aux dispositifs à base de III-V ou Si/Ge, ceux à base de semiconducteurs III-N restent efficaces avec des densités de dislocation supérieures à 10^7 cm⁻².

Depuis plusieurs années, ces matériaux sont très convoités et largement utilisés pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques (LEDs, Lasers) et d'électroniques de puissance (transistors HEMTs). Néanmoins, la présence d'une forte densité de défauts peut limiter les performances et la fiabilité des dispositifs²⁴⁸⁻²⁵². Dans l'industrie, ces dispositifs sont généralement fabriqués avec du GaN de polarité Ga. Le développement des procédés de croissance s'est fait avec cette polarité au détriment de la polarité azote qui est bien moins mature. En effet, pour cette polarité N, une attention particulière à la préparation du substrat (nitruration de la surface, désorientation contrôlée) et aux conditions de croissance sont nécessaires à l'obtention de couches de GaN présentant une qualité (rugosité, densité de dislocations, concentration d'impuretés) comparable à celle des couches de polarité Ga²⁵³. Or, plusieurs facteurs rendent la polarité azote attractive pour diverses applications tels que les transistors^{254,255}, les diodes²⁵⁶⁻²⁵⁸, les capteurs^{259,260} et le photovoltaïque²⁶¹.

A titre d'exemple, il a été mis en évidence que cette polarité est bénéfique à l'incorporation d'indium dans les puits quantiques InGaN/GaN^{262,263}. De plus, la direction de la polarisation peut être mise à profit pour améliorer des performances. En effet, des travaux théoriques prédisent une amélioration du confinement, de la répartition des porteurs ainsi que l'absence de barrières de potentiel pour l'injection de ces derniers^{264,265}. Dans le cas des transistors à haute mobilité d'électrons, le gaz électronique bi-dimensionnel se forme au-dessus de la couche d'AlGaN qui représente une grande barrière pour les électrons^{266,267}. La Figure IV- 1 illustre les différentes géométries et propriétés des hétérostructures suivant la polarité du GaN dans le cas d'une LED et d'un HEMT.

Ainsi, l'amélioration de la qualité cristalline de ces matériaux, de polarité Ga et N, est donc toujours d'actualité. Pour cela, la fabrication de substrats de GaN sans défauts, peu coûteux et de dimensions compatibles avec la réalisation de dispositifs apparaît toujours comme un objectif primordial.

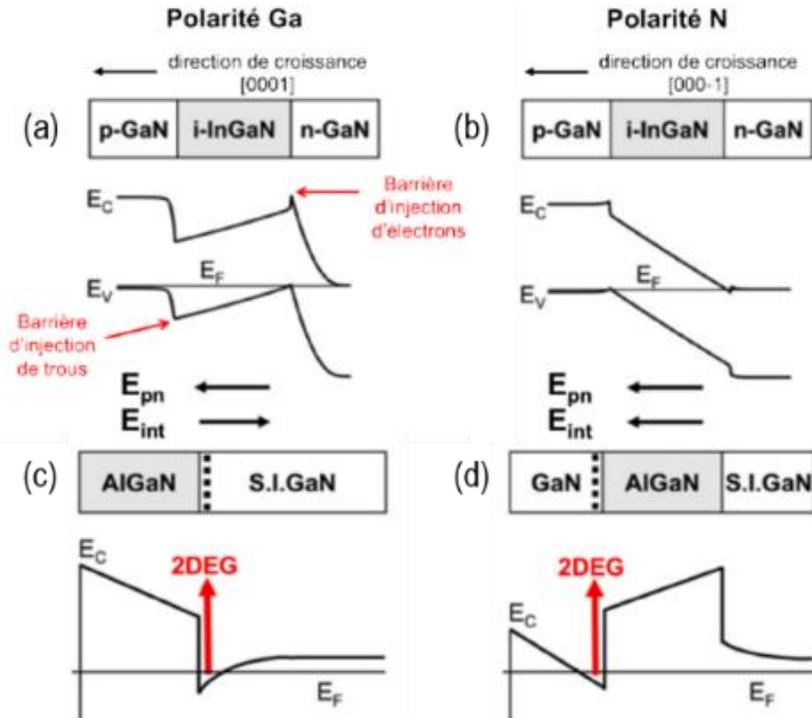


Figure IV- 1 : Schéma des hétérostructures et des diagrammes de bande d'énergie associés d'une LED en polarité (a) métal et (b) azote et d'un HEMT en polarité (c) métal et (d) azote. La direction du champ électrique associée à la jonction p-n (E_{pn}) et celle du champ électrique associée à la polarisation interne (E_{int}) des matériaux est aussi représentées suivant la polarité d'après Keller et al.²⁵³.

Dans le premier chapitre, nous avons passé en revue plusieurs méthodes pour diminuer la densité de défauts dans les couches épitaxiées (voir partie I-2.1-c). Néanmoins, aucune de ces méthodes n'apparaît comme suffisante pour les éliminer complètement. La méthode ELOG est la plus attractive à ce jour, mais la densité de dislocations reste assez élevée et seulement des zones restreintes atteignent une faible densité de dislocations, de l'ordre de 10^6 - 10^7 cm^{-2} . Dans le cas de la synthèse de nanostructures, la densité de défauts étendus est extrêmement faible, voire nulle. Mais leur utilisation dans des dispositifs fait émerger de nouvelles difficultés : contrôle de leurs dimensions, de leur positionnement, prise de contacts. Nous proposons donc une méthode innovante pour créer des domaines de GaN plus volumineux de taille micrométrique à partir de nos nanofils élaborés sur graphène par PAMBE. Pour cela, nous faisons appel à une seconde technique d'épitaxie, la MOVPE. En effet, la PAMBE n'est pas une technique adéquate pour développer une croissance latérale. Or, la grande gamme de conditions de croissance accessible en MOVPE permet de favoriser une croissance latérale rapide. Ainsi, l'approche innovante que nous proposons se

déroule en deux étapes principales (illustrées en Figure IV- 2) : (i) réalisation d'un template de nanocristaux de GaN sans défauts étendus, par épitaxie PAMBE sélective sur graphène transféré sur substrat amorphe ; (ii) réalisation de micro-domaines de GaN par reprise de croissance latérale par MOVPE sur le template. Les croissances de nanofils sur graphène transféré ont été élaborés au C2N. Les reprises de croissance ont été menées au CEA-IRIG-PHELIQS dans l'équipe de Nanophysique et semiconducteur (NPSC) à Grenoble en collaboration avec C. Durand et J. Eymery.

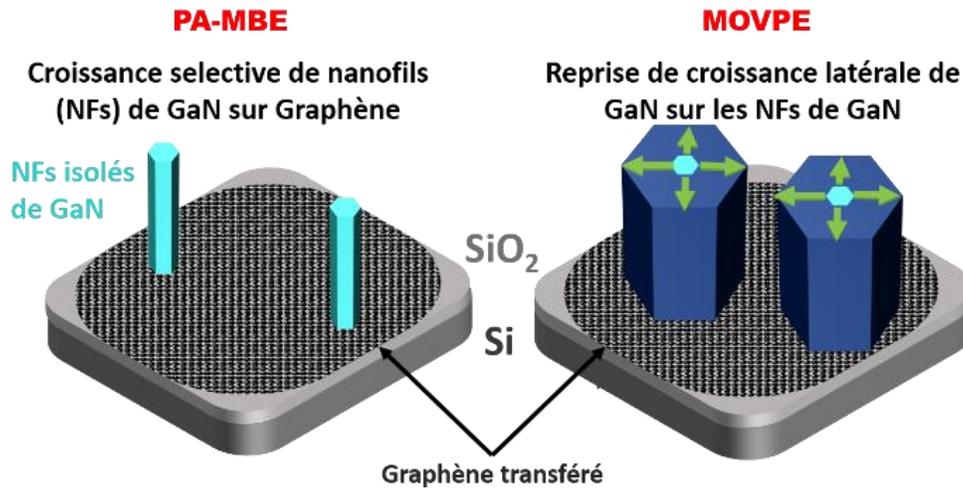


Figure IV- 2 : Schéma illustrant les deux étapes de croissance nécessaires à la réalisation de micro-domaines de GaN.

4.1.1.b. Environnement expérimental

Le système MOVPE utilisé pendant ma thèse, présenté en Figure IV- 3, est un équipement Aixtron 3×2". Cette dénomination fait référence aux trois substrats de deux pouces pouvant être positionnés simultanément sur le porte échantillon (suscepteur). La particularité de cet équipement réside dans la géométrie du réacteur. Ici, les gaz sont injectés de manière verticale à travers une douchette sur la surface du substrat. Cette technologie de réacteur à parois froides, nommé « close-coupled showerhead » en anglais, permet une grande homogénéité de la croissance sur toute la surface du suscepteur²⁶⁸. Différents gaz sont disponibles sur ce système. Deux gaz porteurs, N₂ ou H₂ peuvent être utilisés séparément ou mélangés. Pour l'élément V, un gaz purifié d'ammoniac (NH₃) est utilisé tandis que les précurseurs organométalliques fournissent les éléments III. Le gallium provient usuellement du triméthylgallium (TMGa) et plus rarement du triéthylgallium (TEGa). La pression de vapeur du TMGa est plus élevée en comparaison du TEGa, ce qui permet d'introduire un flux de précurseur Ga plus grand pour obtenir de grandes vitesses de croissance, alors que TEGa permet, au contraire, de limiter la vitesse de croissance et est donc parfaitement adaptée

pour contrôler finement la croissance des nanostructures. Le Trimethylaluminium (TMAI) et le trimethylindium (TMIn) sont utilisés pour la réalisation de couches actives d'AlGaN ou InGaN respectivement. Le four est constitué de 3 zones de chauffage distinctes. Ces zones sont contrôlées séparément et positionnées sous le suscepteur. La température du substrat est mesurée par un thermocouple en face arrière du suscepteur. La calibration de la température est réalisée régulièrement grâce à des croissances spécifiques.

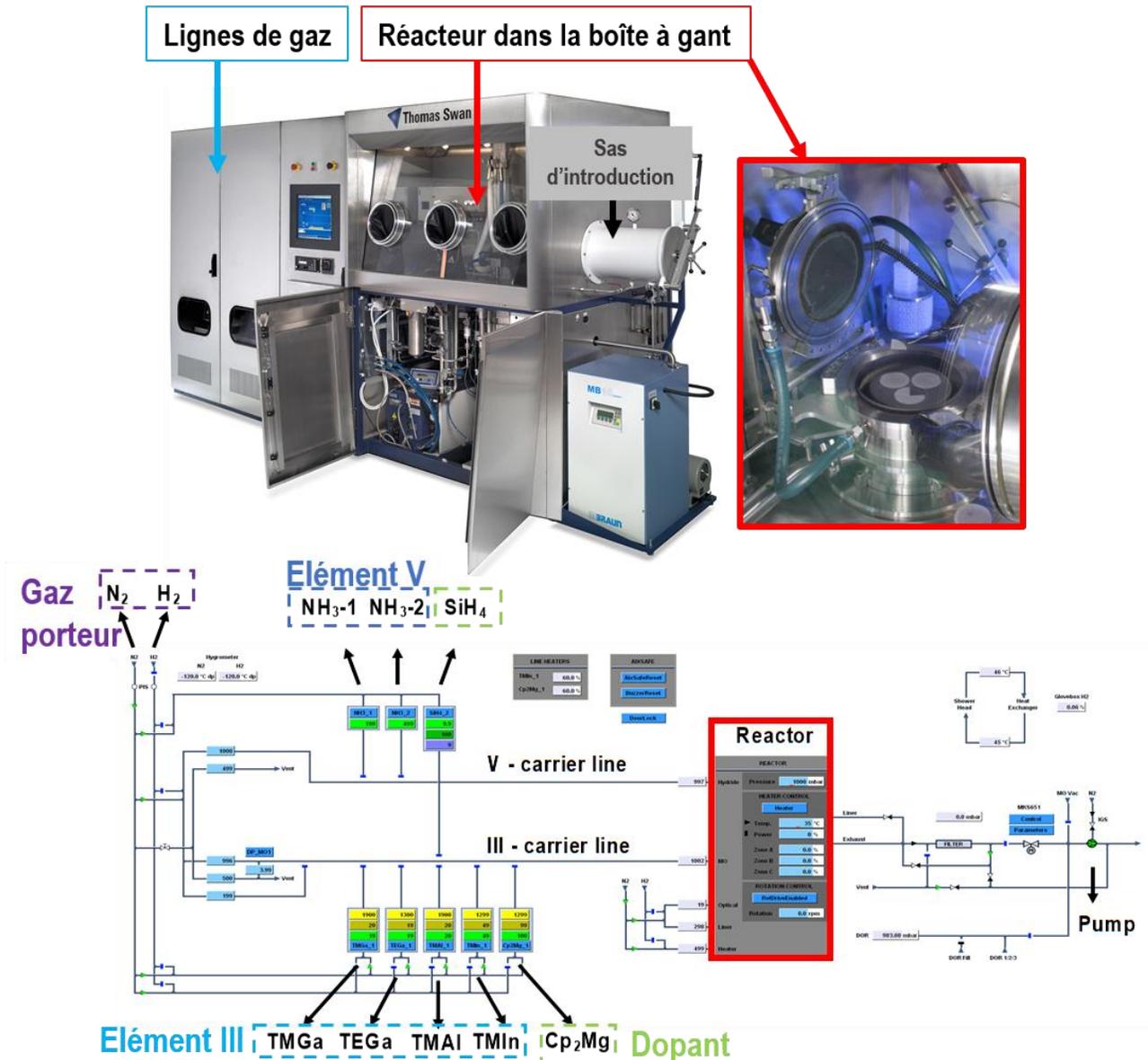


Figure IV- 3 : Photos de l'équipement et du réacteur MOVPE utilisés. Images du panneau de contrôle des différents paramètres de croissance (ligne de gaz, flux, pression, température...).

De nombreux paramètres peuvent influencer la croissance. En MOVPE, on peut citer : le gaz porteur, la nature des précurseurs, leurs débits, le rapport V/III, la pression du réacteur ainsi que la température du substrat. Cette dernière est un paramètre important. En effet, la dissociation par pyrolyse des précurseurs en espèces actives à la surface du substrat est possible grâce à la haute température de croissance. Il est important de noter que de nombreuses réactions différentes ont lieu dans la phase gazeuse. Celles-ci peuvent être nécessaires à la synthèse du GaN ou être « parasites », c'est-à-dire ne participant pas à la formation du matériau²⁶⁹. Les espèces ne participant pas à la croissance sont évacuées par les gaz porteurs jusqu'à une ligne d'évacuation spécifique. Selon la température, on distingue trois régimes de croissance en MOVPE. A basse température (< 800 °C), le régime de croissance est régi par la cinétique. La vitesse de croissance dépend principalement de la vitesse des réactions chimiques et donc de la température. A plus haute température, la croissance est limitée par le transport de masse. La vitesse de croissance dépend du flux de matière dans la phase gazeuse. A haute température (> 1100 °C), des réactions supplémentaires sont présentes comme une forte désorption des espèces incidentes en surface du substrat et jusqu'à l'évaporation des matériaux déposés. Ces phénomènes limitent fortement la croissance et peuvent dégrader la qualité de la couche. Ainsi, la température typique pour l'épitaxie conventionnelle du GaN est d'environ 1050 °C, ce qui correspond au régime de transport de masse.

4.1.1.c. Etudes préliminaires

Avant la reprise d'épitaxie, un recuit est réalisé à haute température dans le réacteur. Cela permet d'éliminer au mieux les contaminations possibles liées au transport entre les deux équipements de croissance. Dans un premier temps, nous avons testé si les échantillons de nanofils de GaN sur graphène pouvaient endurer la température élevée utilisée en MOVPE. Pour cela, un échantillon, avec une grande densité de nanofils, a subi un recuit à 1050 °C pendant 40 min sous flux d'azote à une pression de 150 mbar. Comme on peut le voir sur la Figure IV- 4-a, les nanofils de GaN obtenus par PAMBE ne supportent pas de telles conditions. De plus, des trous sont visibles sur le substrat ce qui suggère une gravure de l'oxyde. Il est donc nécessaire d'utiliser une température plus basse.

Ainsi, nous avons réalisé sur un échantillon similaire des recuits successifs, de 800 °C à 950 °C pendant 10 min. Après chaque recuit, des observations MEB ont permis de vérifier l'intégrité des nanofils et du substrat. Comme on peut le voir sur Figure IV- 4-b, aucune modification n'est observée après le recuit à 950 °C. Nous avons donc fixé la température maximale de nos procédés MOVPE à 950 °C.

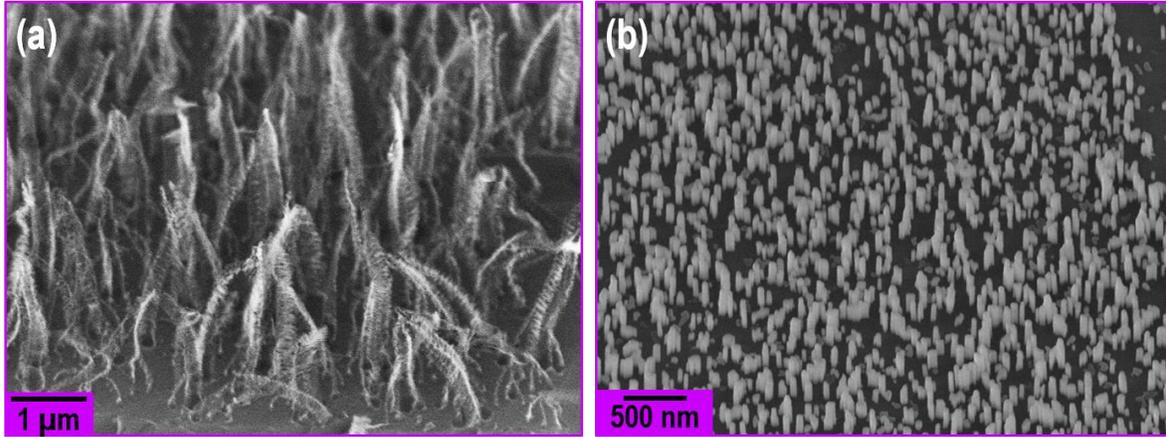


Figure IV- 4 : Image MEB de l'échantillon après recuit dans le réacteur MOVPE (a) 40 min à 1050 °C et (b) 10 min à 950 °C.

Après l'étape de recuit, la reprise de croissance suit. Pendant toute la procédure (recuit et croissance), le flux de N_2 (gaz porteur), la température et la pression dans le réacteur sont gardés constants. Dans un premier temps, des conditions communément utilisées en MOVPE de croissance latérale ont été testées (précurseur TMGa et rapport V/III élevé). Un flux de NH_3 de 5000 sccm (67 mmol/min) et de TMGa 30 sccm (68 μ mol/min) respectivement, correspondant à un rapport V/III de 985 ont été utilisés. La reprise d'épitaxie, de 200 s a été effectuée sur l'échantillon présenté précédemment (Figure IV- 4-b). Comme on peut le voir sur les images MEB, présentées en Figure IV- 5-a et b, les nanostructures ont gagné du volume et elles conservent leur alignement basal sur des zones correspondant à la taille des grains de graphène. Ces observations semblent indiquer que la reprise d'épitaxie a bien eu lieu sur les nanofils initiaux. Néanmoins, des disparités en termes de dimensions et de morphologies sont observées. Pour commencer, la hauteur moyenne des nanostructures est de $200 \text{ nm} \pm 150 \text{ nm}$. Ces fortes variations peuvent être expliquées par la distribution de hauteur des nanofils initiaux ($100 \text{ nm} \pm 50 \text{ nm}$). En effet, comme expliqué dans le chapitre II, pour des temps de croissance courts (inférieurs à 1 heure), la hauteur des nanofils est inhomogène du fait de l'étalement dans le temps des nucléations. Notons que lors de la reprise d'épitaxie par MOVPE, bien que les conditions favorisent une croissance latérale, la croissance axiale n'est pas nulle. Ainsi la distribution de hauteur des nanostructures se conserve après la reprise.

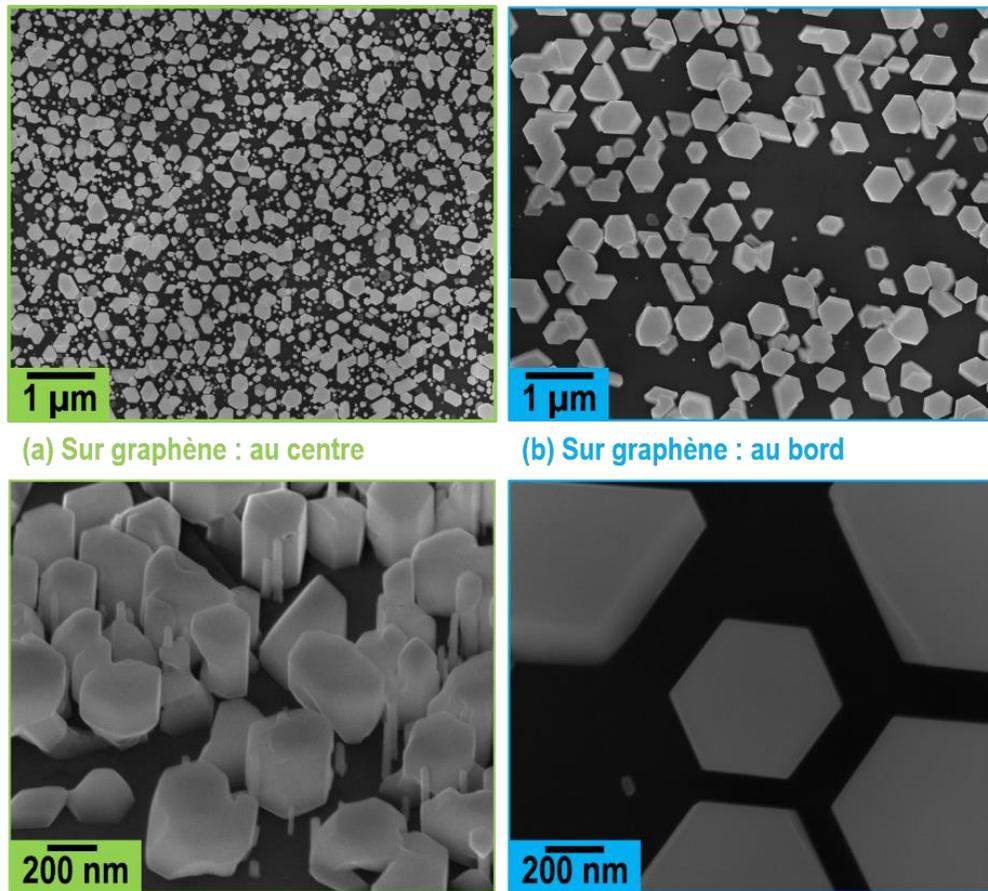


Figure IV- 5 : Images MEB après reprise de croissance MOVPE sur les nanofils de GaN (a) au centre, (b) sur le bord du patch de graphène. Au bord du patch de graphène, la densité de nanofils est plus faible, ce qui permet de diminuer la coalescence entre les différentes structures.

Concernant, le diamètre des nanofils initiaux (d'environ $30 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$), la distribution est plus étroite. Après reprise de croissance, le diamètre des nanostructures est compris entre 20 nm et 350 nm. Comme présenté sur la Figure IV- 6, on peut distinguer trois populations. Les nanostructures avec un diamètre compris entre 60 nm et 220 nm semblent bien provenir de la croissance latérale sur les nanofils. Les nanostructures avec un diamètre supérieur à 230 nm pourraient provenir de la coalescence de plusieurs objets. En effet, la position des nanofils n'est pas contrôlée et leur densité est grande, supérieure à 10^8 NW/cm^2 , ce qui conduit à des coalescences de nanostructures lors de la croissance latérale. Les nanostructures avec un diamètre inférieur à 60 nm, comme celle au centre de l'image TEM en Figure IV- 6-b, présentent un diamètre proche de celui des nanofils initiaux. Cela indique que certains de ceux-ci se sont peu ou pas élargis lors de la reprise de croissance.

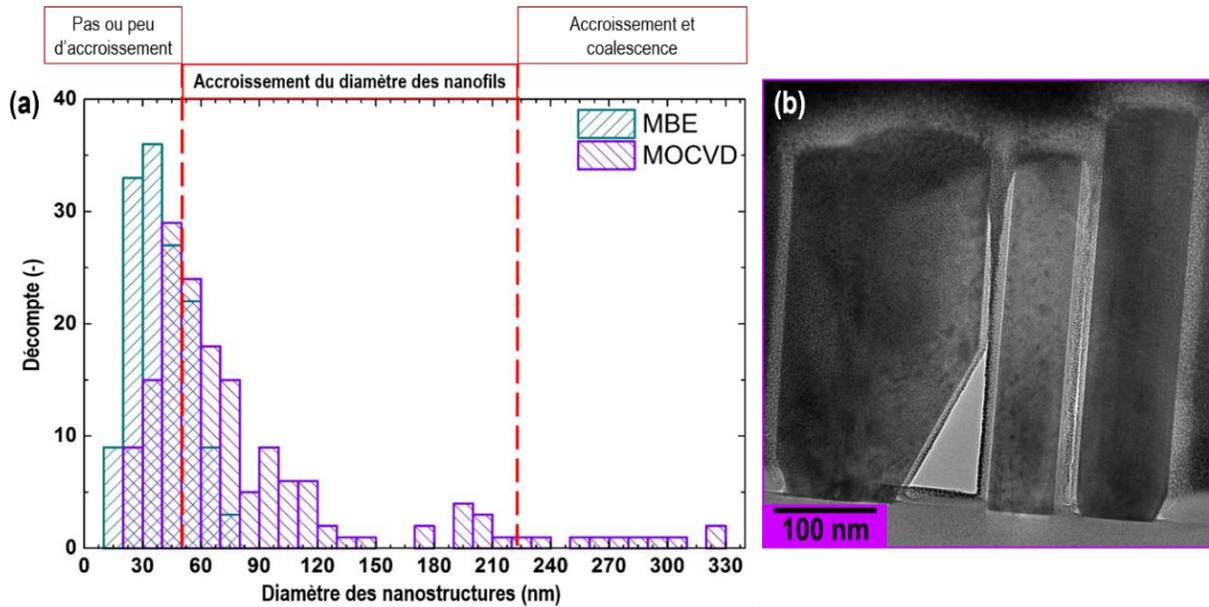


Figure IV- 6 : (a) Statistiques du diamètre des nanostructures avant et après reprise de croissance. (b) Images TEM de trois nanostructures après reprise de croissance, en coupe transverse obtenue par FIB suivant l'azimut $\langle 1-100 \rangle$. Les structures sur les extrémités de l'image TEM présentent, à leur base, des facettes inclinées, associés aux plans r .

Comme nous l'avons vu précédemment (section 2.21.c), les nanofils PAMBE élaborés sur graphène présentent six facettes (plans m) et le sommet correspond à un plan $-c$. Or après reprise de croissance en MOVPE, plusieurs structures avec des morphologies particulières sont observées. Tout d'abord, certaines présentent toujours une base hexagonale bien symétrique et leur alignement basal est conservé. Le sommet des hexagones symétriques, associé au plan $-c$, reste plan. Les parois de ces structures sont constituées près du sommet de plans m verticaux et à la base de facettes inclinées vers le bas de la structure. Ces facettes inclinées forment un angle de $62^\circ \pm 1^\circ$ avec le plan c , ce qui correspond aux plans r ($10\bar{1}1$). Ces structures sont visibles sur l'image TEM (Figure IV- 6-b) ainsi que sur les images MEB (Figure IV- 5-a et b). L'apparition de plans inclinés lors de la croissance latérale par MOVPE est observée dans de nombreuses études, principalement en l'ELOG^{54,270-273}. Par ailleurs, d'autres structures présentent des morphologies plus complexes, voire non symétriques. Celles-ci seront présentées et discutées ultérieurement. Comme nous le verrons, il est fort probable que ces structures soient issues d'une croissance latérale non homogène sur les nanofils initiaux, ou bien d'une croissance directe par MOVPE sur le graphène et/ou l'oxyde. Il faut éviter leur formation pour atteindre notre objectif qui vise une reprise d'épitaxie latérale homogène et sélective sur les nanofils de GaN.

4.1.2. Amélioration de la sélectivité

4.1.2.a. Etude du type de précurseur sur différents substrats

Des études rapportent que l'utilisation du TEGa comme précurseur d'élément III favorise la croissance latérale de GaN^{274,275}. Pour confirmer cela, nous avons comparé des reprises de croissance réalisées avec du TMGa (Figure IV- 7-a, b et c) et du TEGa (Figure IV- 7-d, e et f) en gardant les autres conditions identiques. La concentration molaire et les débits accessibles avec le précurseur TMGa sont supérieurs à ceux avec le TEGa. Ainsi, pour préserver la même quantité de matière de Ga, nous avons rallongé la durée de la croissance réalisée avec le TEGa. Cette étude a été menée sur trois substrats différents (Si/SiO₂, graphène reporté sur Si/SiO₂ et un template de nanofils de GaN sur graphène reporté sur Si/SiO₂), afin de distinguer les croissances directes sur le SiO₂ et sur le graphène, des reprises de croissance latérales sur les nanofils initiaux. La durée de la première reprise de croissance est de 100 s avec un débit de TMGa de 60 sccm (135 μmol/min) et un rapport V/III de 500. La durée de la deuxième croissance est de 1800 s avec un débit de TEGa de 50 sccm (7.3 μmol/min) et un rapport V/III de 9000.

Pour les deux précurseurs, sur le SiO₂ amorphe (Figure IV- 7-a et d), on observe principalement des structures non symétriques avec aucune orientation définie. Leur morphologie indique qu'elles sont très probablement polycristallines. Sur le graphène reporté (Figure IV- 7-b et e), des structures similaires sont aussi présentes, majoritairement sur les plis du graphène. On observe également des tétraèdres réguliers en faible densité. Sur le template constitué de nanofils de GaN sur graphène (Figure IV- 7-c et f), on trouve les deux catégories d'objets précédentes ainsi que les structures recherchées et décrites plus haut, associées à la reprise de croissance sur les nanofils initiaux.

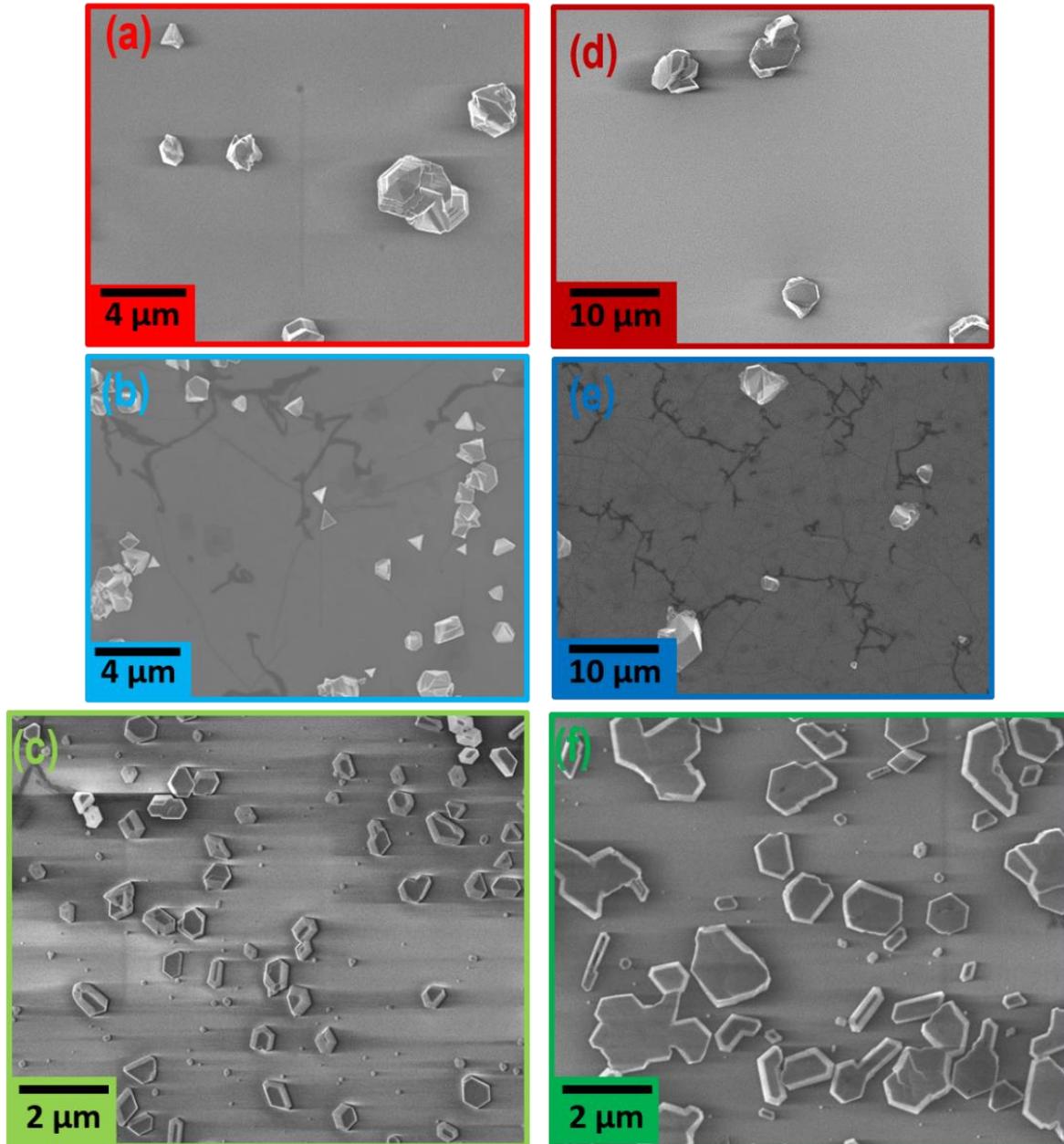


Figure IV- 7 : Comparaison de la croissance MOVPE avec le précurseur TMGa (a)-(c) et avec le précurseur TEGa (d)-(f) réalisée sur différents substrats : (a) et (d) substrat de SiO_2 , (b) et (e) substrat de graphène transféré sur SiO_2 , (c) et (f) template de nanofils PAMBE. Attention les images MEB ne sont pas à la même échelle.

Avec le précurseur TMGa, en Figure IV- 7-c, la densité globale d'objets est de $3.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ alors que la densité de nanofils initiale est de $1.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$. Tandis qu'avec le précurseur TEGa, en Figure IV- 7-f, la densité de nanofils initiale est comparable à la densité d'objet après reprise de croissance latérale. Des croissances parasites de GaN ont donc lieu sur l'oxyde et sur le graphène mais avec des densités bien moindres avec le précurseur TEGa qu'avec le TMGa. Avec le TEGa la densité d'objet est déterminée égale

à $1.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ pour les deux surfaces alors qu'avec le précurseur TMGa, la densité est égale à $1.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ sur graphène et $2.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ sur oxyde. La reprise avec le TEGa permet de diminuer les croissances parasites. Les structures présentes sur le template présentent des formes hexagonales dont beaucoup semblent avoir coalescées mais qui conservent une orientation basale déterminée. L'utilisation du TEGa est donc bénéfique à notre objectif.

4.1.2.b. Préparation du template

i. Diminution de la densité des nanofils

Les phénomènes de coalescence que nous avons rencontrés conduisent à la formation de défauts aux frontières entre domaines de GaN. Pour éviter ces coalescences, les nanofils initiaux doivent être suffisamment éloignés les uns des autres. Pour préparer les templates suivants, nous avons visé une faible densité de nanofils en diminuant leur temps de croissance. Celui-ci a été fixé à 15 min au-delà du temps d'incubation, en s'appuyant sur les résultats du chapitre II (voir Figure II-18). Cela conduit à une densité de nanofils d'environ 10^8 cm^{-2} , de diamètre moyen 20 nm et de hauteur moyenne 60 nm comme illustré en Figure IV- 8.

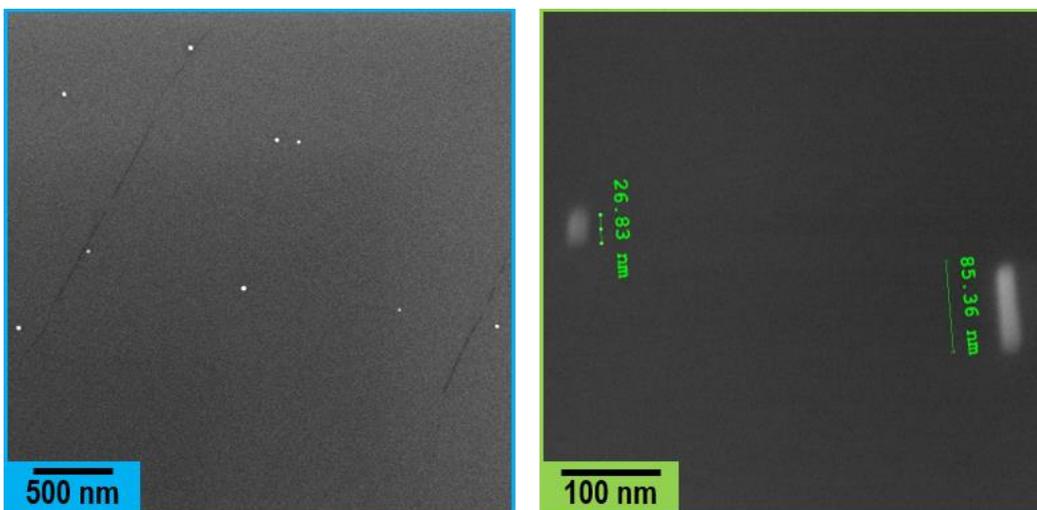


Figure IV- 8 : Images MEB d'un échantillon de nanofils de GaN sur graphène transféré caractéristique avant la reprise de croissance MOVPE.

ii. Gravure du graphène autour des nanofils

Nous avons vu que des croissances parasites sur le graphène peuvent avoir lieu lors de la reprise de croissance MOVPE. L'utilisation du TEGa permet de les réduire, mais il en subsiste plus sur le graphène que sur la silice. Une solution proposée est donc d'enlever le graphène autour des nanofils. Pour cela un plasma d'oxygène a été réalisé sur un template de nanofils. Après la gravure, on obtient donc les nanofils verticaux épitaxiés sur graphène avec une surface de SiO_2 autour d'eux. Le reste de l'échantillon, autour du patch de graphène initial, est également une surface de SiO_2 . Le template étant réalisé dans des conditions de PAMBE sélective, aucun nanofil n'est présent dans cette zone. Une reprise de croissance par MOVPE a été réalisée sur ce template spécifique avec un de flux de TEGa de 25 sccm et une durée de croissance fixée à 200 s. Ces conditions permettent de limiter la coalescence entre les différentes structures et donc de mieux visualiser les différentes morphologies au premier stade de la reprise de croissance latérale.

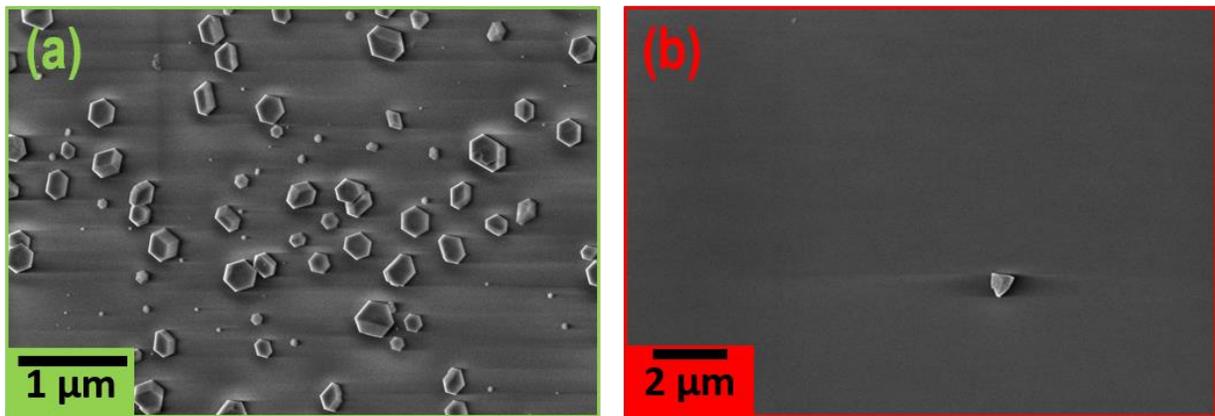


Figure IV- 9 : Images MEB en vue de dessus après la reprise d'épitaxie sur le template de nanofils de GaN. (a) Cette zone correspond à l'ancien emplacement du patch de graphène. Ici, le graphène autour des nanofils a été gravé avant la reprise de croissance par MOVPE. (b) Cette zone correspond à la surface d'oxyde autour de l'ancien emplacement du patch de graphène.

La Figure IV- 9 présente les images MEB après la reprise de croissance sur cet échantillon spécifique. Sur la zone de l'emplacement initial du patch de graphène, Figure IV- 9-a, nous n'avons pas observé de structures associées précédemment à la croissance MOVPE directement sur graphène. Nous observons principalement, à 98 %, des structures avec une même orientation basale et une symétrie quasi-hexagonale. Néanmoins, quelques structures avec une morphologie non hexagonale subsistent, identique à celle obtenue directement sur oxyde (Figure IV- 9-b).

On peut finalement cataloguer les trois familles de structures, où une même orientation basale est observée, représentées en Figure IV- 10 :

- ◆ Des hexagones quasi-symétriques (Figure IV- 10-a) présentent un sommet plan et des facettes latérales verticales (plan m) et des parties inclinées vers le bas des structures.
- ◆ Les pyramides à base hexagonale, (Figure IV- 10-b) présentent six facettes inclinées vers le haut de la structure.
- ◆ Les hexagones tronqués (Figure IV- 10-c) présentent un sommet plan et des facettes latérales inclinées vers le bas et le haut de la structure de part et d'autre de celle-ci.

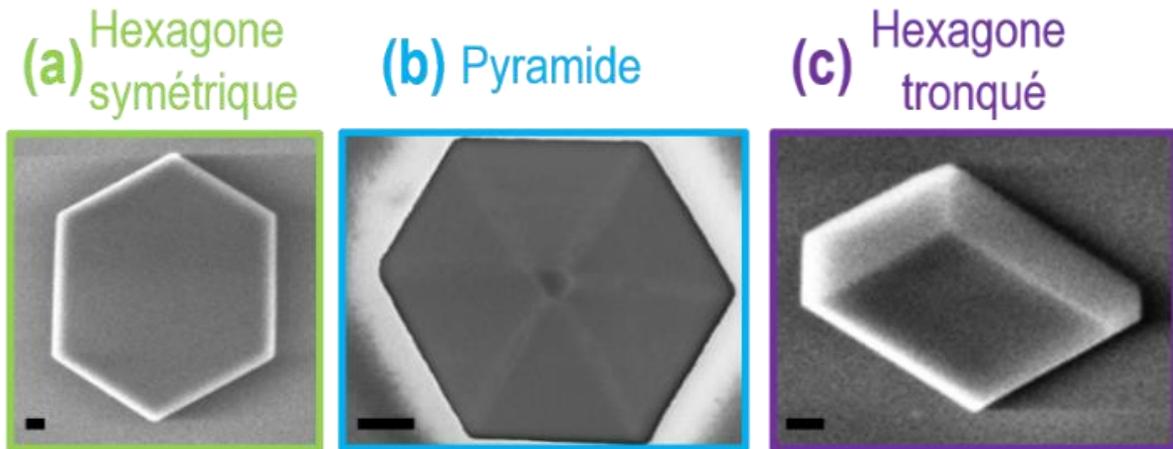


Figure IV- 10 : Images MEB en vue de dessus des différentes morphologies obtenues après reprise de croissance MOVPE. (a) Des hexagones symétriques, (b) des pyramides et (c) des hexagones tronqués. Les barres d'échelle correspondent à 100 nm.

iii. Corrélation de la position initiale des nanofils et des structures après reprise de croissance

Sur un même grain de graphène, les trois structures, présentées en Figure IV- 10, partagent un alignement basal commun. Elles sont donc toutes les trois en épitaxie avec le graphène. Afin de vérifier si les trois types de cristaux résultent bien d'une croissance latérale par MOVPE sur des nanofils initialement crus par PAMBE, un repérage de zones a été effectué à l'aide de marque d'indentation du substrat après croissance des nanofils PAMBE. L'images MEB, réalisée après croissance PAMBE, permet de repérer la position des nanofils sur une zone (points blancs en surbrillance sur la Figure IV- 11-a). Après la reprise de croissance par MOVPE, cette même zone est à nouveau observée (Figure IV- 11-c). Comme on peut le voir sur la Figure IV- 11-b, correspondant à la superposition des images avant (Figure IV- 11-a) et après (Figure IV- 11-c) la reprise de croissance, toutes les structures formées par MOVPE proviennent de la croissance latérale sur des nanofils correspondant aux points blancs en surbrillance.

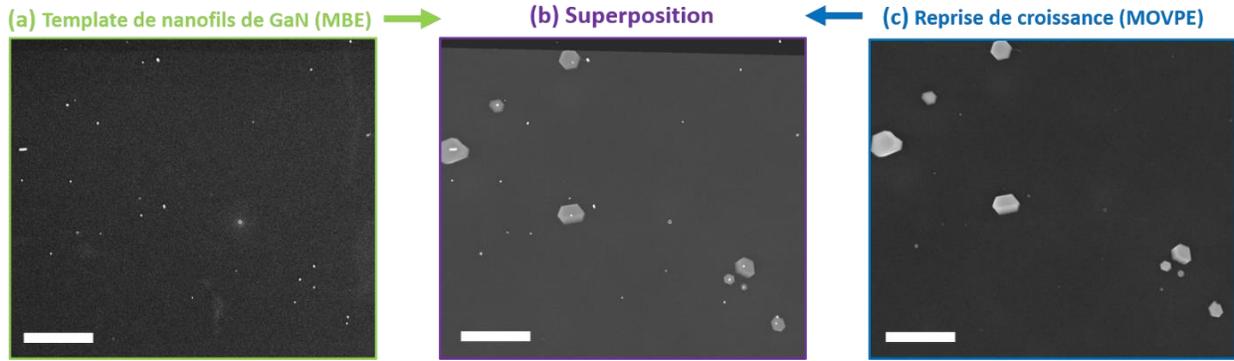


Figure IV- 11 : Images MEB (a) du template de nanofils PAMBE et (c) après reprise de croissance MOVPE. (b) La superposition des deux images (a) et (c) avant et après reprise de croissance MOVPE respectivement. La position des nanofils (points blancs sur l'image a) se superposent à la position des différentes structures obtenues après reprise de croissance MOVPE.

La Figure IV- 12 est une autre superposition d'images acquises avant et après reprise MOVPE, d'une zone où les trois familles de structures identifiées précédemment, hexagone quasi-symétrique, pyramide à base hexagonal et hexagone tronqué, sont présentes. Ces images confirment que les trois types de structures se sont bien formées à partir de nanofils PAMBE (points blancs en surbrillance). Pour les trois hexagones symétriques visibles, la position du nanofil initial n'est pas parfaitement au centre de la structure. Cela montre que la croissance latérale n'est pas homogène sur les six facettes verticales du nanofil. Une de ces structures contient deux nanofils PAMBE (rectangle en pointillée rouge). Celle-ci provient donc de la coalescence des croissances latérales sur chacun d'eux. Concernant la pyramide, le nanofil est localisé parfaitement au centre. Une étude structurale de ces différents objets sera présentée dans la suite de ce chapitre.

On observe aussi que la morphologie et le diamètre de certains nanofils n'ont pas été modifiés après la reprise de croissance. Cela indique que la reprise de croissance a été inhibée sur ces nanofils, ce qui reste difficile à expliquer à ce jour. Il est possible que l'inhomogénéité de taille des nanofils initiaux, particulièrement prononcée pour les échantillons à faible densité, joue un rôle. Le transport entre les deux laboratoires (Palaiseau-Grenoble) n'est pas non plus favorable à une reprise d'épitaxie bien contrôlée (oxydation/contamination des surfaces), malgré le recuit à 950 °C réalisé avant la reprise de croissance dans le réacteur MOVPE.

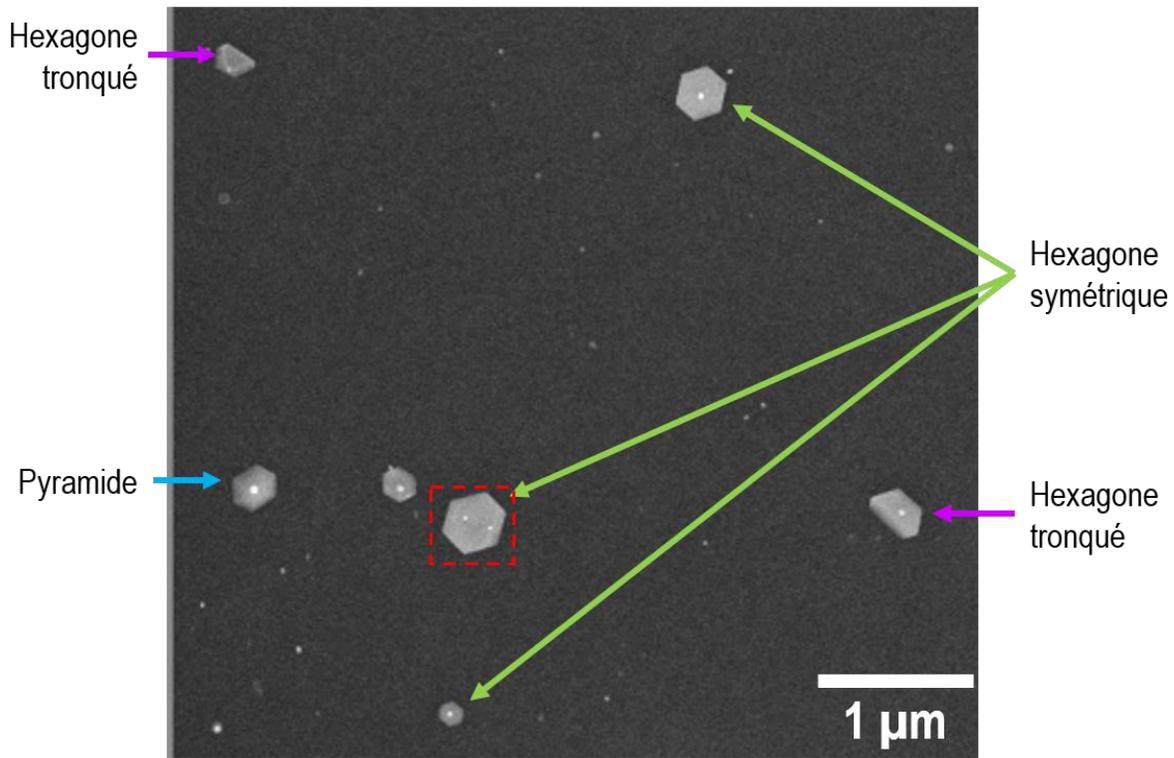


Figure IV- 12 : Superposition des images MEB avant et après reprise de croissance MOVPE sur une zone repérée du template. Les points blancs correspondent à la position des nanofils avant la reprise de croissance. Les différentes familles de structures ont été identifiées après la reprise de croissance.

Finalement, l'opération de repérage nous a permis d'identifier les structures provenant de la croissance latérale sur les nanofils et celle provenant de la croissance MOVPE directement sur graphène. Afin d'utiliser ces structures comme des micro-substrats de GaN pour des applications, il est souhaitable qu'elles soient sans défauts cristallins et qu'elles présentent un sommet plan d'un diamètre proche du micromètre. Les hexagones symétriques sont a priori les structures les mieux adaptées à cet objectif.

4.1.2.c. Effets des autres paramètres de croissance

D'autres paramètres de croissance MOVPE ont été étudiés pour favoriser l'obtention de structures à morphologie hexagonale symétrique : le flux de matière, la température et la pression du réacteur. La mesure de la densité des différentes structures est réalisée à partir d'observations MEB pour chacun des échantillons. La sélectivité de la reprise de croissance latérale sur les nanofils est évaluée comme le rapport de la densité des structures initiées par les nanofils PAMBE sur la densité totale de structures observées. Ce paramètre est nommé « rendement de croissance latérale », $\eta_{\text{latéral}}$. Nous établissons également la proportion des trois

structures parmi l'ensemble des structures épitaxiées sur les nanofils initiaux, η_{hexagone} (proportion des hexagones symétriques), η_{pyramide} (proportion des pyramides) et $\eta_{\text{tronqué}}$ (proportion des hexagones tronqués).

i. Flux de matière d'élément III

Pour l'étude du flux de Ga, nous avons fixé les autres paramètres de croissance. Le flux d'ammoniac, la température et la pression sont de 67 mmol/min, 950 °C et 150 mbar respectivement. Comme expliqué précédemment, pour couvrir une large gamme de flux de Ga, le type de précurseur doit être changé. Afin de garder la même quantité totale de matière fournie, nous avons ajusté le temps de croissance. Le Tableau IV- 1 récapitule les conditions MOVPE utilisées ainsi que le rendement de croissance latérale et la proportion d'hexagones symétriques. Les proportions des hexagones symétriques et tronqués augmentent nettement lors de la diminution du flux de Ga. Cette augmentation est corrélée à la diminution de la densité de pyramides dont la proportion diminue conjointement de 34% à 7%. Cependant, la structure majoritaire à 69% est l'hexagone tronqué. La diminution du flux de Ga permet donc de diminuer la croissance de pyramides symétriques au profit des hexagones symétriques et tronqués.

Tableau IV- 1 : Récapitulatif des conditions MOVPE utilisées pour l'étude du flux de gallium et des proportions d'hexagones symétriques, pyramides et hexagones tronqués η_{hexagone} , η_{pyramide} et $\eta_{\text{tronqué}}$ respectivement mesurées.

Type de précurseur	Φ_{Ga} ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	Rapport V/III	Durée croissance (s)	η_{hexagone} (%)	η_{pyramide} (%)	$\eta_{\text{tronqué}}$ (%)
TMGa	15	4200	855	6	34	60
TEGa	7.3	9200	1700	20	15	65
TEGa	3.6	18400	3400	24	7	69

ii. Pression

Pour les reprises de croissance précédentes, la pression du réacteur était de 150 mbar. Nous avons réalisé une croissance à plus basse pression (50 mbar), une autre à plus haute pression (400 mbar) et une troisième à la pression de référence de 150 mbar. Ici, les flux de Ga et d'ammoniac et la température sont fixés à 3.6 $\mu\text{mol}/\text{min}$, 67 mmol/min et 950 °C respectivement pour une durée de croissance de 200 s. Un traitement au plasma d'oxygène a été effectué avant la reprise de croissance par MOVPE pour supprimer le graphène entourant les nanofils. La sélectivité de la reprise de croissance sur les nanofils est très bonne pour les trois

échantillons. Le rendement de croissance latérale est supérieur à 98 %. La Figure IV- 13 présente les images MEB après reprise d'épitaxie ainsi que la proportion de chaque structure pour les pressions utilisées.

La densité de pyramides varie peu avec la pression. En diminuant la pression, la densité d'hexagones tronqués baisse significativement au profit des hexagones symétriques. L'extrapolation de cette tendance incite à diminuer encore la pression, mais l'équipement MOVPE ne peut malheureusement pas travailler à des pressions inférieures à 50 mbar. Les meilleures conditions explorées ici conduisent donc à une proportion d'hexagones symétriques de 35 % avec pratiquement aucune croissance parasite ailleurs que sur les nanofils.

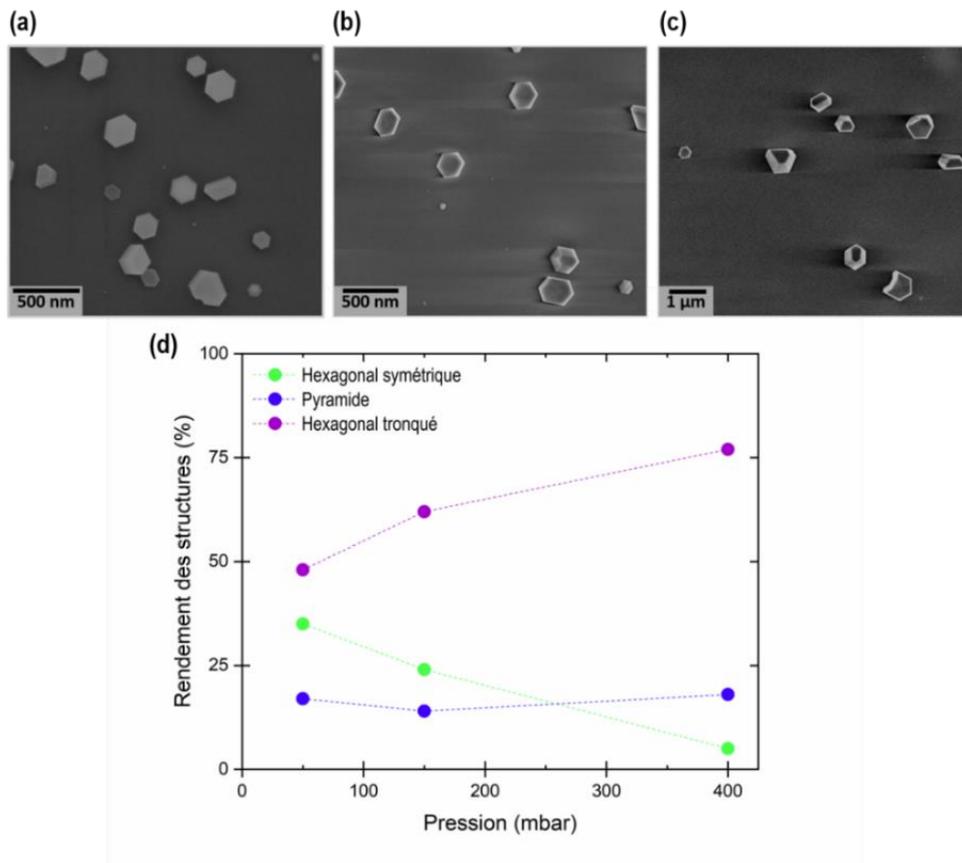


Figure IV- 13 : Images MEB après reprise de croissance MOVPE sur le template pour différentes pressions (a) 50 mbar, (b) 150 mbar et (c) 400 mbar. (d) Evolution du rendement de chaque structure en fonction de la pression utilisée lors de la reprise de croissance.

Grâce aux différentes études que nous venons de présenter, nous avons pu identifier les différentes structures qui peuvent croître directement par MOVPE sur l'oxyde et le graphène (des structures non symétriques et des tétraèdres). Nous avons classé les différentes structures provenant de la croissance latérale sur les nanofils en trois familles au vu de leur morphologie, que nous avons dénommées pyramides, hexagones

symétriques, et hexagones tronqués. La préparation de template avec une faible densité de nanofils et la gravure du graphène entre eux avant la reprise de croissance ont permis de limiter les coalescences de structures et d'obtenir une sélectivité quasi parfaite. Par la suite, les études paramétriques ont permis d'identifier des conditions permettant de diminuer la proportion des pyramides et d'augmenter la proportion des hexagones symétriques et tronqués. Ces différentes morphologies sont tout de même assez similaires. Leur grande différence semble résider dans l'inclinaison vers le haut ou le bas de la structure des facettes latérales. Il est probable qu'un défaut particulier soit à l'origine de leur formation. Ainsi, des analyses plus poussées sur leurs morphologies semblent nécessaires.

4.2. Propriétés des différentes morphologies

4.2.1. Caractérisations structurales et optiques

Maintenant que nous avons identifié l'origine des différentes structures (croissance directe sur graphène ou latérale sur les nanofils), nous allons nous intéresser à leurs propriétés structurales et optiques respectives. Les propriétés structurales ont été caractérisées par microscopie électronique à transmission en mode balayage (Scanning-TEM). Pour cela des coupes des différentes structures ont été effectuées par sonde ionique focalisée (FIB pour focused ion beam en anglais). La coupe est réalisée perpendiculairement aux facettes hexagonales pour les trois familles provenant de la reprise de croissance sur les nanofils. Pour les tétraèdres, la coupe est réalisée perpendiculairement à l'une des trois facettes. Les observations ont été réalisées avec un TEM FEI Titan Themis à une tension d'accélération des électrons de 200 kV par L. Largeau. Les caractérisations optiques ont été réalisées par cathodoluminescence à basse température, à l'Institut Néel, par G. Jacopin, et au C2N, par S. Collin et N. Amador. Cette technique est très utile dans notre situation, car elle permet de mesurer la réponse optique d'une structure unique repérée grâce à sa visualisation simultanée au MEB.

4.2.1.a. Hexagone symétrique

Pour commencer, nous allons nous concentrer sur la caractérisation des hexagones symétriques. La Figure IV- 14 présente des vues de plusieurs de ces objets en imagerie en champ sombre annulaire à grand angle (HAADF pour high-angle annular dark-field en anglais). Ce type d'imagerie est sensible au numéro atomique des atomes présents dans la structure : plus l'atome est lourd, plus l'intensité est élevée ; on parle de « contraste en Z » pour ce type d'imagerie. Sur les différentes images STEM-HAADF (Figure IV- 14-a, c et e) de ces structures, on retrouve la morphologie particulière décrite précédemment. Le sommet de la structure est associé à un plan c . Les parois latérales sont constituées de deux types de facettes. Les facettes verticales, visibles sur la partie haute des structures et associées aux plans m non-polaires, sont plus ou moins étendues. Les autres facettes sont inclinées (angle α sur la Figure IV- 14-a) d'environ $62 \pm 2^\circ$, par rapport au plan c , vers le bas de la structure. Les observations de la structure cristallographique nous ont permis d'identifier les axes de zone comme étant des directions de type $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Les facettes verticales sont donc des plans de type $\{10\bar{1}0\}$ et les facettes inclinées sont des plans $r \{10\bar{1}1\}$.

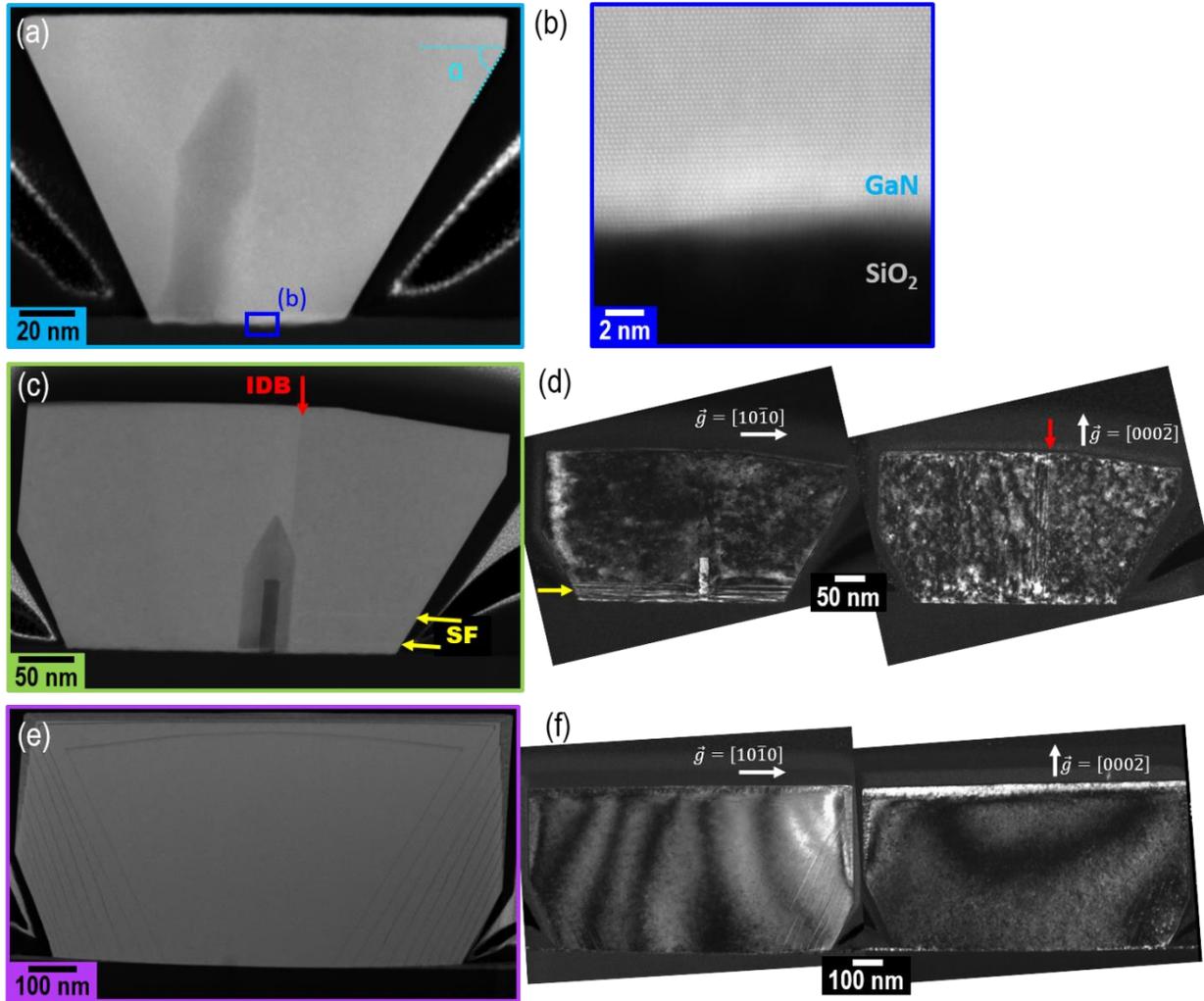


Figure IV- 14 : (a), (b), (c), (e) Images STEM-HAADF de trois structures dites « hexagonales symétriques ». (d), (f) Images TEM en champ sombre deux ondes. Pour toutes les images, les axes de zone sont de type $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. (a) Structure présentant une cavité et (b) agrandissement du réseau atomique du GaN à l'interface avec le substrat. (c) Structure présentant une IDB et des fautes d'empilement basales révélées en champ sombre en mode deux ondes (d) pour \vec{g} parallèle à $[000\bar{2}]$ et $[10\bar{1}0]$ respectivement. (e), (f) Structure, avec marqueurs chimiques ajoutés volontairement, sans défaut étendu.

Sur la Figure IV- 14-a, on remarque une zone plus sombre. Cette zone correspond à une cavité. Dans la littérature, bien que leur origine n'est pas certaine, des cavités sont aussi observées pour différentes structures de GaN élaborées par HVPE ou MOVPE³¹. Certains travaux suggèrent que la formation de cavités est liée à l'incorporation d'impuretés sur certaines facettes et empêche leur croissance^{35,276,277}. D'autres études montrent que la formation de cavité permet une relaxation élastique du cristal^{84,278}. Dans notre cas, il est probable que des impuretés résiduelles à la surface environnant l'objet en croissance bloquent localement l'avancée de l'une de ces parois. Des conditions de préparation optimisées devraient permettre de résoudre ce problème. Des cavités peuvent aussi se former lors de la coalescence lors de la reprise de croissance latérale sur deux nanofils. Néanmoins, la présence de cavité ne s'accompagne pas forcément de défauts

étendus (dislocation, faute d'empilement...) qui pourraient fortement dégrader la qualité cristalline de la structure. Un agrandissement de l'interface est présenté en Figure IV- 14-b. Sur cette image on observe clairement le réseau wurtzite du GaN. Par contre, la monocouche de graphène à l'interface entre le SiO₂ et le GaN n'est pas observée. Cela est dû à sa faible épaisseur ainsi qu'à la rugosité de la couche d'oxyde qui limite la résolution dans cette zone.

Dans la structure de la Figure IV- 14-b, on distingue également une cavité. Cette fois, la structure contient des défauts étendus et une asymétrie est observée sur la partie droite de la structure. Les images de la Figure IV- 14-c, sont réalisées en mode TEM en conditions deux ondes en champ sombre. Ce mode d'imagerie permet de mettre en évidence les défauts cristallins parallèles au vecteur de diffraction \vec{g} . Pour \vec{g} parallèle à la direction $[10\bar{1}0]$, on observe clairement la présence de fautes d'empilement (SF pour stacking fault en anglais) proche de l'interface avec le substrat. Pour \vec{g} parallèle à l'axe c, on observe un défaut généré à l'interface avec les deux parties de l'objet. Ce défaut est identifié comme la paroi entre deux domaines de polarité inverses (IDB pour inversion domain boundary en anglais). Ces inversions de polarité sont très fréquemment observées dans les cristaux de GaN^{31,32,279}, sans que toutefois leurs mécanismes de formation soient très bien compris.

Enfin, Figure IV- 14-e présente une structure de la même famille. Cette fois aucun défaut étendu n'est détecté en STEM-HAADF et en mode TEM en conditions deux ondes en champ sombre (Figure IV- 14-f). Sur les images STEM-HAADF, on observe, sur les parties périphériques de la structure, les marqueurs chimiques en AlN que nous avons volontairement introduits lors de la reprise d'épitaxie latérale afin d'étudier la cinétique de croissance MOVPE. Cette analyse sera présentée ultérieurement (en section 4.2.2). Ce dernier objet démontre qu'il est possible, en partant de nanofils PAMBE élaborés sur un substrat de graphène, d'obtenir des domaines de GaN d'une taille micrométrique avec cristallinité parfaite. Ce résultat est très encourageant pour les perspectives de ce projet. Les défauts rencontrés sur les deux autres objets (cavités, fautes d'empilement, IDBs) doivent donc avoir des origines extrinsèques, probablement liées à la préparation et au nettoyage du substrat ou à de possibles effets mémoires dans le réacteur MOVPE. En effet, nous avons constaté que les croissances réalisées sur l'un des deux suscepteurs disponibles menaient à l'obtention de structures de meilleure qualité cristalline.

Nous présentons maintenant des analyses de CL à basse température (6 K) réalisées sur des structures hexagonales symétriques. Ces mesures ne correspondent pas aux objets analysés en TEM. Nous exposons, ici, les mesures CL des objets présentés en section 4.1.2.b.iii, avec repérage de la position des nanofils initiaux. La position du nanofil PAMBE, à l'intérieur de la structure finale, est repérée par la flèche jaune sur la Figure IV- 15. La Figure IV- 15-b compare les spectres de CL d'une zone proche de la position du nanofil (zone 1) et d'une zone de croissance MOVPE (zone 2), correspondant au rectangle vert et rouge

respectivement. Les Figure IV- 15-c et d correspondent aux cartographies d'intensité intégrée sur une gamme d'énergie autour du bord de bande (3.46-3.48 eV) et sur une gamme à plus haute énergie (3.49-3.55 eV), respectivement.

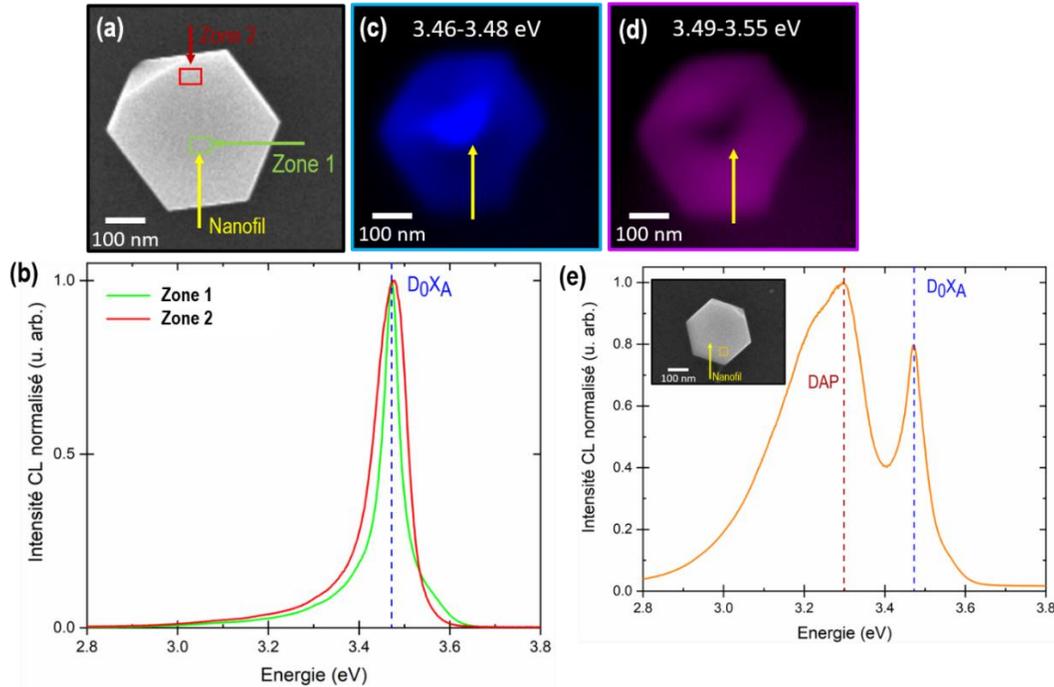


Figure IV- 15 : (a) Image MEB de la structure caractérisée en CL. La position du nanofil PAMBE initiale est déterminé d'après les images avant reprise de croissance MOVPE. (b) Comparaison des spectres moyens provenant de la zone autour du nanofil et d'une zone de croissance MOVPE correspondant aux rectangles vert et rouge sur l'image (a) respectivement. Cartographie de la variation d'intensité mesurée dans les gammes d'énergie (c) entre 3.46 et 3.48 eV, autour du pic de bord de bande du GaN, et (d) entre 3.49 et 3.55 eV, au-dessus de bord de bande du GaN. (e) Spectres moyens provenant de la zone délimitée par le rectangle orange sur l'image MEB (insert) correspondant à une autre structure sur le même échantillon. Les mesures CL sont réalisées à 6 K avec une tension d'accélération de 6 kV.

Sur la Figure IV- 15-b, pour les deux zones, l'émission du GaN est dominée par la recombinaison D^0X_A autour de 3.47 eV. La largeur à mi-hauteur (FWHM) de ce pic est de 40 meV pour la zone 1 et de 70 meV dans la zone 2. Par ailleurs, le pic de la zone 2 (croissance MOVPE) est légèrement décalé vers les hautes énergies. Pour les deux zones, l'émission de ce pic est nettement élargie par rapport à celle mesurée en PL à basse température pour des nanofils PAMBE (voir Chapitre II en section 2.2.1.c, FWHM = 1-3 meV). Une partie de cet élargissement peut s'expliquer par une excitation beaucoup plus forte en CL qu'en PL. Néanmoins, une contribution peut également provenir d'une plus grande densité d'impuretés de type donneurs incorporées pendant la reprise de croissance MOVPE. Par exemple, il est possible qu'un dopage résiduel soit lié à des campagnes de croissance MOVPE, qui utilise de fort flux de silane, antérieures à nos campagnes de reprise de croissance latérale. Il est également possible que le substrat, Si/SiO₂, soit une source de dopage Si du GaN compte-tenu des hautes températures de croissance MOVPE.

Par ailleurs, la Figure IV- 15-e présente un spectre CL mesuré sur un autre hexagone symétrique du même échantillon. Pour cette structure, une contribution importante des recombinaisons liées aux paires donneurs-accepteurs (DAP) est observée. De plus, le pic D^0X_A est fortement élargie (FWHM = 100 meV). Cela signifie que d'un objet à l'autre, la quantité d'impuretés incorporées peut être très variable.

L'analyse des cartographies, de la structure en Figure IV- 15-a, va nous permettre de préciser l'origine des deux largeurs de pic (40 et 70 meV) et du décalage en énergie du pic de la zone 2 (+ 7 meV). Ces cartographies révèlent deux zones distinctes. Une zone de forme triangulaire, dont l'un des sommets semble correspondre à la position du nanofil initial, est plus intense autour du pic D^0X_A (Figure IV- 15-c) et moins intense à plus haute énergie (Figure IV- 15-d). Dans la zone complémentaire à ce triangle, les intensités sont inversées. Ces variations entre ces deux zones évoquent la présence de deux polarités différentes dans le même objet. Ce changement de polarité a effectivement été observé sur des hexagones symétriques analysés en TEM (Figure IV- 14-c). Il est bien établi que la croissance GaN en polarité N est plus favorable à l'incorporation d'impuretés qu'en polarité Ga²⁸⁰⁻²⁸³. Les deux zones doivent donc contenir des concentrations de dopants différentes, comme cela est rapporté par Salomon et al.²⁸⁴ sur des échantillons élaborés dans le même équipement MOVPE au CEA-IRIG. Un décalage vers les hautes énergies lié à l'effet Burstein-Moss^{279,285} est également rapporté pour des niveaux de dopage élevés et pourrait expliquer nos observations. La présence d'une IDB entre les deux domaines de polarités inversées devrait se manifester par une contribution en CL autour de 3.45-3.46 eV. Cependant, le pic principale (D^0X_A) des spectres CL, présentés en Figure IV- 15-b, est trop large pour pouvoir résoudre cette contribution, ce qui ne nous permet pas de l'identifier.

La présence de deux polarités dans certaines des structures hexagonales symétriques est également confirmée par attaque chimique KOH, comme on peut le voir en Figure IV- 16. Cette analyse a été réalisée sur un autre échantillon, plongé dans une solution KOH (de 0.5 mol/L) à 40 °C pendant 2 min. Les pyramides de gravure apparaissent sur les plans c de polarité N alors que les surfaces c de polarité Ga restent lisses^{182,183}. On observe nettement que le sommet de la structure hexagonale symétrique de la Figure IV- 16 est composé des deux types de surface. Ces deux zones présentent des formes similaires à celles observées sur les cartographies de CL (Figure IV- 15-c et d). Une question reste ouverte quant à la présence des deux polarités dans ces familles d'objet. En effet, on s'attend à ce que l'inclinaison des facettes associées au plan r se retourne lors de l'inversion de polarité, vers le haut pour la polarité Ga et vers le bas pour la polarité N. Or sur la Figure IV- 14-c par exemple, le basculement de l'inclinaison des facettes n'est pas observé. Sur cette même structure, on voit également que l'axe c est légèrement incliné dans la partie droite. Il semble donc que la paroi entre les deux domaines de polarité inverse soit plus complexe qu'une simple IDB pour

cet objet particulier. Nous allons maintenant nous intéresser à des objets qui montrent des facettes inclinées vers le haut.

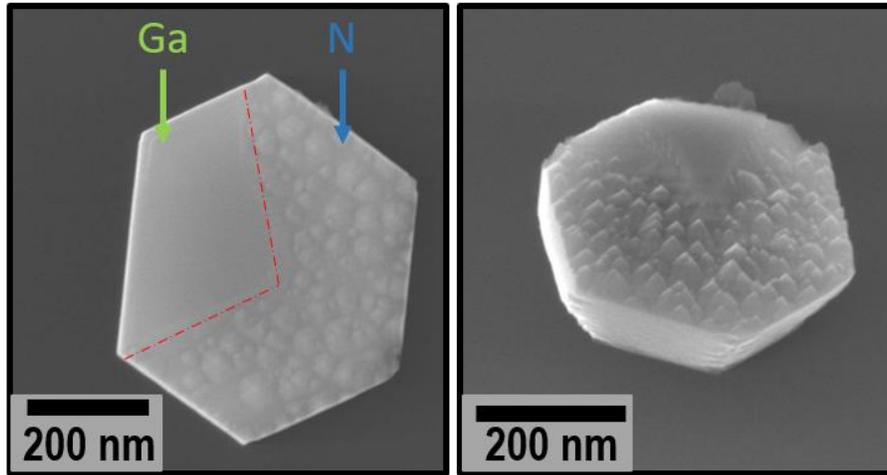


Figure IV- 16 : Images MEB en vue de dessus (gauche) et tilté à 45° (droite) d'une structures hexagonales symétriques après gravure au KOH. La partie du plan c, non gravée, correspond à une polarité Ga tandis que la partie gravée (apparition de pyramides) correspond à une polarité N.

4.2.1.b. Hexagone tronqué

La Figure IV- 17 présente des images STEM-HAADF et TEM en mode 2 ondes (avec \vec{g} parallèle à l'axe c) en coupe d'une structure hexagonale tronquée. Cette structure cristallise aussi en phase wurtzite et son sommet est un plan c, comme la structure hexagonale symétrique. Cependant, ici la facette latérale de la partie droite de la structure (Figure IV- 17-a) est inclinée vers le haut. Elle fait un angle de $116 \pm 2^\circ$ avec le plan c et peut donc être associées au plan $(10\bar{1}\bar{1})$ r. Sur la partie gauche de la structure, non présentée, la facette est inclinée vers le bas, associé au plan r $(10\bar{1}\bar{1})$, comme dans le cas des structures hexagonales symétriques (Figure IV- 14-a). L'image TEM en champ sombre à 2 ondes, Figure IV- 17-b, met clairement en évidence un défaut de type IDB (flèche rouge) qui sépare la partie du cristal avec la facette inclinée vers le haut, du reste de l'objet. Un schéma de la structure est représenté en Figure IV- 17-c. Ici, on observe donc bien le retournement d'inclinaison des facettes associées aux plans r, de part et d'autre de l'IDB, c'est-à-dire lorsque la polarité du cristal s'inverse. Dans la littérature, des morphologies similaires ont été rapportées pour la croissance de micro-piliers de GaN présentant les deux polarités²⁷⁹. Les mesures optiques réalisées sur cette famille de structures sont similaires à celles présentées pour les hexagones symétriques (Figure IV- 15-e) avec une contribution importante des transitions associées aux impuretés (DAP).

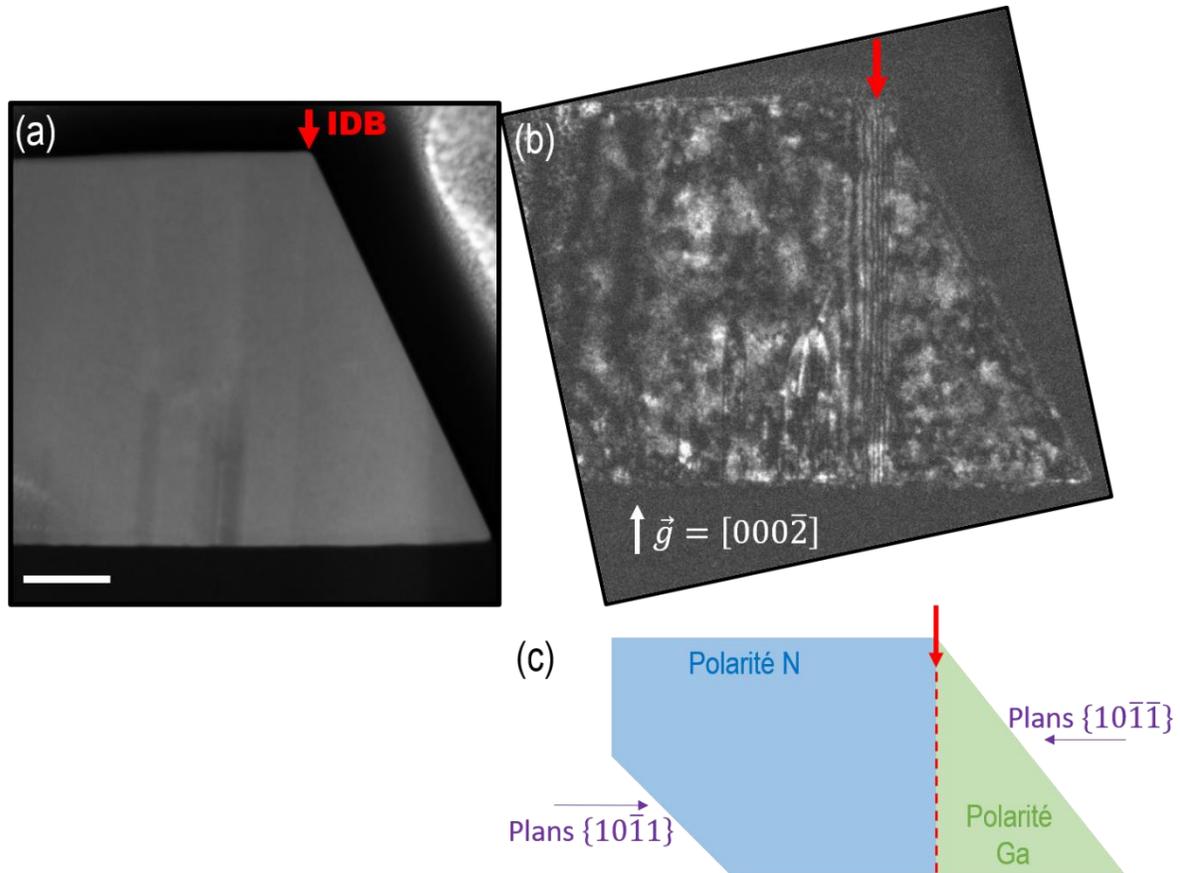


Figure IV- 17 : (a) Image STEM-HAADF d'une structure hexagonale tronquée (b) Image en mode TEM en condition 2 ondes en champ sombre avec le vecteur de Burger, \vec{g} , parallèle à $[000\bar{2}]$. L'axe de zone de ces images est $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. (c) Schéma de la morphologie de la structure en coupe.

Nous concluons finalement que les deux catégories de structures (hexagone symétrique et tronqué) que nous venons d'analyser sont semblables du point de vue de leurs origines (croissance latérale sur un nanofil PAMBE) ainsi que de leurs propriétés optiques (émission dominée par un pic D^0X_A assez large, probablement liées à un dopage Si non-intentionnel élevé et parfois une contribution importante d'une transition DAP). La morphologie des hexagones asymétriques est le signe de la présence d'une IDB dans l'objet. Les hexagones symétriques peuvent être parfaitement exempts de défauts étendus. Cependant, la plupart d'entre eux contiennent tout de même des défauts (cavités, fautes d'empilement, IDB) probablement d'origine extrinsèque. Une optimisation de la préparation de surface devrait permettre de s'affranchir de ces défauts.

4.2.1.c. Pyramides

La Figure IV- 18-a présente une image STEM-HAADF en coupe d'une structure pyramidale. Ces structures cristallisent aussi en phase wurtzite mais elles sont limitées par six facettes, inclinées de $117 \pm 2^\circ$ par rapport au plan c. Ces facettes sont donc associées aux plans r ($10\bar{1}\bar{1}$). Cette morphologie est souvent observée dans la littérature²⁸⁶⁻²⁸⁹ pour du GaN obtenu par croissance MOVPE sélective. Elle est associée à une polarité Ga du cristal. Les images TEM en mode deux ondes de cette structure n'ont révélé aucun défaut. Cependant, une mesure CL sur une de ces structures (Figure IV- 18-b) révèle un épaulement à 3.45 eV qui signe la présence d'une IDB. De plus, une contribution importante des recombinaisons liées aux paires donneurs-accepteurs (DAP) ainsi qu'un fort élargissement du pic D^0X_A (FWHM = 60 meV) sont observés.

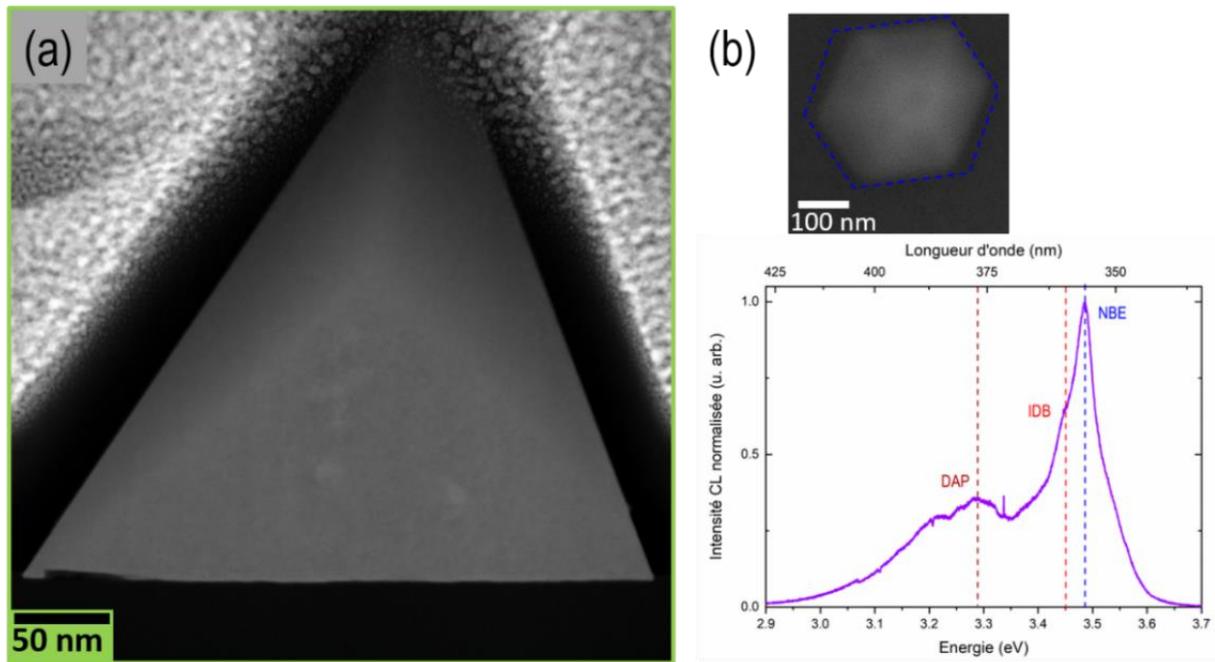


Figure IV- 18 : Images STEM-HAADF, en axe de zone $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ d'une structure pyramidale à base hexagonale. (b) Image MEB de la structure pyramidale et le spectre CL moyen, intégrée sur toute la structure (hexagone bleu sur l'image MEB), associée. Les mesures CL sont réalisées à 5 K avec une tension d'accélération de 5 kV.

Nous avons montré que ces structures pyramidales proviennent bien d'un nanofil PAMBE (section 4.1.2.b), lesquels sont majoritairement de polarité N. Il y a donc plusieurs explications possibles à la polarité Ga des pyramides : (i) soit une partie des nanofils initiaux est de polarité Ga sans que nous l'ayons détecté. La littérature rapporte des croissances PAMBE sur Si (111) qui génèrent des nanofils de chacune des deux polarités²⁹⁰ ; (ii) soit certains de ces nanofils initiaux contiennent les deux polarités (et donc une IDB) ; (iii) ou bien encore, l'IDB et la polarité Ga se forment dès le début de la reprise de croissance MOVPE. Tout

comme pour les structures hexagonales précédentes, la formation d'IDB n'est pas bien comprise aujourd'hui. Les IDBs pourraient se former à partir du substrat (à cause d'un défaut, d'une contamination...) et se propager vers le haut de la structure.

4.2.1.d. Tétraèdres

La Figure IV- 19-a présente la structure particulière de tétraèdre obtenue par croissance MOVPE directement sur le substrat de graphène transféré sur oxyde. Sur cet échantillon, aucun nanofil n'est présent. Les tétraèdres présentent une base triangulaire et trois facettes inclinées par rapport à la surface du substrat, orientées vers le haut de la structure. La Figure IV- 19-b présente les observations MEB d'un échantillon après reprise de croissance latérale sur les nanofils où le graphène n'a pas été gravé. On remarque très clairement que les tétraèdres ont une orientation basale commune avec les structures provenant de la croissance latérale sur les nanofils (pyramides ou hexagones). Cela indique que les tétraèdres, tout comme les nanofils initiaux, sont en relation d'épitaxie avec le substrat de graphène.

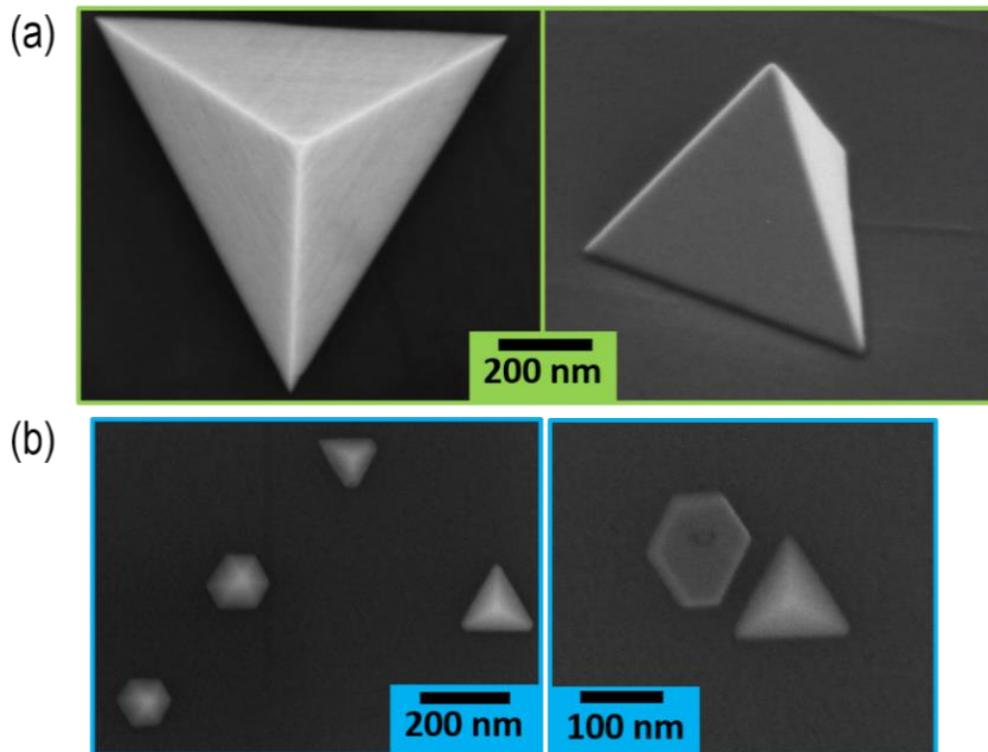


Figure IV- 19 : Images MEB (a) en vue de dessus et tilté à 45° d'une structure tétraèdre élaboré par croissance MOVPE sur graphène et (b) d'un ensemble d'objets obtenus lors d'une reprise d'épitaxie sur un template de nanofils de GaN sur graphène. Les observations en (b) montrent une orientation basale commune entre les tétraèdres et les structures provenant de la croissance latérale sur les nanofils.

Des structures similaires ont été obtenues, par Journot et al.¹²⁷, en croissance de GaN MOVPE sur un substrat de graphène épitaxié sur SiC. Les auteurs rapportent que ces structures sont de phase wurtzite entièrement relaxée. Ils observent également une orientation basale commune entre elles. Ils proposent que ces structures soient issues d'une épitaxie à distance avec le substrat monocristallin à travers la monocouche de graphène, vérifiant le concept de « remote epitaxy » introduit par Kim et al.¹²⁴ Ils montrent également que des interactions faibles (de type van der Waals) existent à l'interface entre le tétraèdre de GaN et le substrat. Dans notre cas, l'influence d'un substrat monocristallin sous-jacent est exclue puisque le graphène est transféré sur une couche de SiO₂ amorphe. Ainsi, la croissance de ces structures pourrait se faire par une véritable épitaxie de van der Waals sur le graphène, ce que nous testerons plus loin en sondant les forces d'interaction à l'interface.

D'après les observations STEM-HAADF, d'une coupe perpendiculaire à l'un des côtés du tétraèdre (Figure IV- 20-a et b), cette structure cristallise principalement en phase cubique. L'axe de zone a été déterminé comme une direction de type $\langle 110 \rangle$, indiquant que les facettes de la pyramide sont des plans de type $\{111\}$. La direction de croissance est $[111]$. Quelques fautes d'empilement sont présentes (flèches violettes) ainsi que des portions de 2 à 8 plans d'empilement wurtzite (rectangle en surbrillance bleu), suivant la direction de croissance $[111]$. Il y a donc compétition entre la stabilité du matériau massif, favorable à la phase wurtzite^{14,15} et la stabilité des facettes de ces tétraèdres qui doit privilégier l'empilement cubique. On remarque que les premiers plans de GaN, à l'interface graphène/GaN, correspondent à la phase wurtzite (Figure IV- 20-a et observée également sur un autre tétraèdre). Cela suggère que la nucléation de ces structures sur le substrat de graphène se fait préférentiellement en phase wurtzite.

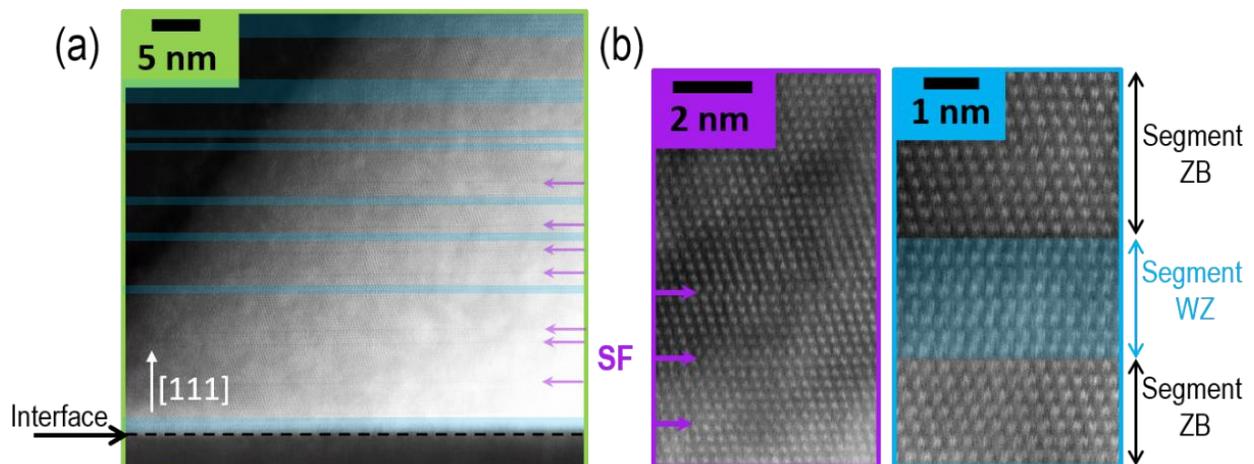


Figure IV- 20 : Images STEM-HAADF d'une coupe transverse réalisée à la FIB d'un tétraèdre, en axe de zone $\langle 110 \rangle$ (a) en vue large et (b) de deux zones particulières présentant des défauts d'empilement (SF) repérés par des flèches violettes. Les rectangles bleus en surbrillances correspondent aux segments de phase wurtzite (WZ).

Ces structures ne sont pas celles correspondant à nos objectifs, mais nous les avons trouvées dignes d'intérêt et nous présentons leurs propriétés optiques mesurées en CL à basse température sur deux tétraèdres obtenus par MOVPE sur un substrat de graphène transféré (Figure IV- 21). Leur émission est comprise entre 3.0 et 3.3 eV sans contribution à 3.47 eV correspondant au NBE du GaN en phase wurtzite. Sur ces spectres, on remarque une faible émission autour de 3.28 eV et de nombreuses émissions à plus basse énergie. Dans la littérature, le pic NBE du GaN cubique est rapporté entre 3.26 eV et 3.302 eV à basse température²⁹¹⁻²⁹⁴. Suivant les études, des contributions associées aux DAP sont aussi observées mais à des énergies différentes variant entre 3.132 eV et 3.178 eV. Le Tableau IV- 2 donne les différentes valeurs rapportées dans ces études du NBE et du DAP mesurées par photoluminescence (PL) à basse température.

Tableau IV- 2 : Valeurs rapportées dans la littérature du pic NBE et DAP mesurée en PL à basse température sur du GaN cubique. Des remarques sur la température de mesure et la présence de GaN en phase wurtzite sont données suivant les études.

Référence	NBE ZB (eV)	DAP (eV)	Remarques
<i>Ramirez-Flores et al.</i> ²⁹¹	3.291	3.173	PL à 10 K, faible contribution du GaN WZ
<i>As et al.</i> ²⁹²	3.26	3.15	PL à 2 K, présence de GaN WZ non précisée
<i>Wu et al.</i> ²⁹³	3.274	3.178	PL à 6 K, pas de contribution du GaN WZ
<i>Daudin et al.</i> ²⁹⁴	3.260	3.132	PL à 8 K, faible contribution du GaN WZ

Ainsi, on peut attribuer le pic autour de 3.28 eV au NBE du GaN en phase cubique et il est probable que des transitions liées aux DAP contribuent au spectre. Cependant, il y a de multiples contributions à basse énergie. Jacopin et al.²⁹⁵ ont observé des émissions similaires dans des nanofils de GaN en phase wurtzite présentant des insertions de segments cubiques. Les auteurs attribuent ces émissions aux transitions de type-II entre la matrice wurtzite et les différentes épaisseurs des insertions cubiques. Une autre étude attribue une émission à 3.17 eV à de telles transitions de type-II²⁹⁶. Les auteurs ont observé une dépendance avec la puissance d'excitation de la position du pic. Ainsi, des transitions de type-II entre les segments de wurtzite de diverses épaisseurs et la matrice cubique de nos structures, contribuent certainement au spectre dans la gamme d'énergie au-dessous de 3.26 eV.

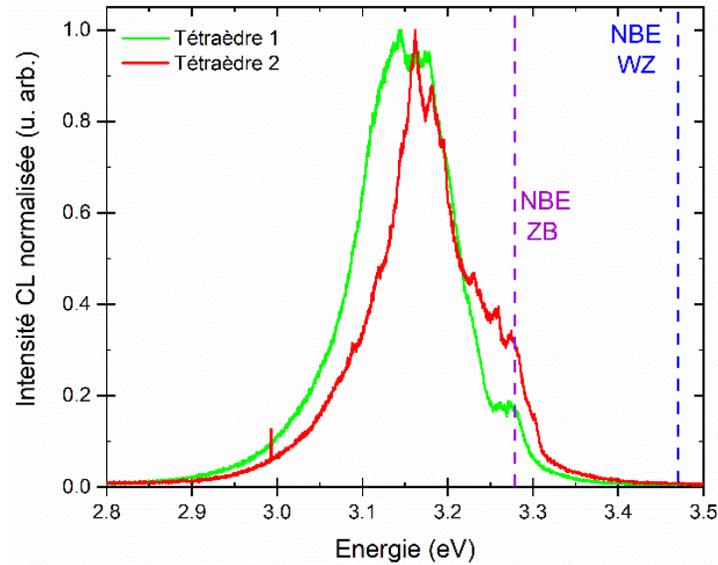


Figure IV- 21 : (a) Spectres CL de deux tétraèdres crus par MOVPE sur un substrat de graphène transféré. Les mesures CL sont réalisées à 5 K avec une tension d'accélération de 5 kV.

Dans cette partie, nous avons corrélié les caractérisations structurales et optiques des différentes structures obtenues par reprise de croissance latérale MOVPE sur les nanofils PAMBE ou bien par croissance directe sur graphène.

Les deux catégories de structures hexagonales, symétriques et asymétriques, sont très semblables du point de vue de leurs origines (croissance latérale sur un nanofil PAMBE initial) et de leurs propriétés optiques (CL dominée par un pic D^0X_A assez large probablement lié à un dopage Si non-intentionnel élevé et parfois, contribution importante d'une transition DAP). La morphologie des hexagones asymétriques est le signe qu'une IDB est présente dans l'objet. Les hexagones symétriques peuvent être parfaitement exempts de défauts étendus, mais la plupart d'entre eux contiennent tout de même des défauts qui sont probablement d'origine extrinsèque (cavités, fautes d'empilements, domaines d'inversion de polarité). Une préparation de surface optimisée devrait permettre de s'affranchir de ces défauts. Certaines des cavités proviennent de la coalescence de deux objets lors de la croissance latérale.

Les structures en pyramides hexagonales ont une polarité Ga qui est présente dans les nanofils PAMBE initiaux ou bien qui se développe en tout début de reprise de croissance MOVPE. Leurs caractéristiques optiques sont assez semblables à celles des précédentes structures.

Enfin des tétraèdres bien réguliers se forment par croissance MOVPE directe sur la surface de graphène. Ces derniers objets ne correspondent pas à notre objectif mais ils sont surprenants à deux points de vue : leur phase cristalline est majoritairement cubique et ils nucléent sur le graphène par un mécanisme

certainement différent de celui qui conduit à la formation des nanofils PAMBE. Nous comparerons plus loin les interactions à l'interface graphène/GaN pour ces deux grandes catégories d'objets MOVPE : épitaxiés sur les nanofils PAMBE ou directement sur le graphène transféré. Les observations MEB ont révélé une orientation basale commune pour l'ensemble des structures étudiées. Cela indique que les tétraèdres sont bien en épitaxie avec le graphène.

L'objectif de cette étude est de réaliser des micro-domaines de GaN pouvant servir à la réalisation de dispositif à base de III-N. Il est primordial que ceux-ci ne présentent aucun défaut cristallin. D'après ces différentes caractérisations, seuls les hexagones symétriques peuvent présenter les caractéristiques morphologiques souhaitées. De plus, certains d'entre eux ne présentent aucun défaut étendu et leur luminescence est satisfaisante, même si elle traduit un dopage non-intentionnel élevé. Il est donc intéressant d'étudier plus en détail leur cinétique de croissance afin de pouvoir contrôler leur formation.

4.2.2. Mécanisme de croissance

De nombreuses études sont publiées sur la morphologie de structures de GaN obtenues en épitaxie sélective, surtout par des méthodes en phase vapeur (VPE). En effet, avec ces dernières la sélectivité (pas de dépôt sur le masque diélectrique) est obtenue pour une large gamme de conditions. Plusieurs types de facettes peuvent se développer^{270,297,298}. La forme des objets obtenus dépend très fortement des nombreux paramètres de croissance : le gaz vecteur, la pression, le rapport V/III, la température... Les bords du masque influencent également la morphologie en début de croissance sélective. Notamment, la cinétique des facettes en contact avec le masque peut être ralentie²⁹⁸. Sans cette perturbation, la morphologie des objets peut être décrite et/ou prédite par des diagrammes de Wulff²⁹⁹⁻³⁰¹.

Le diagramme d'équilibre (γ -plot) est basé sur les énergies de surface des différentes facettes et la minimisation de l'énergie libre du cristal. Le diagramme cinétique (v -plot), lui, repose sur la connaissance des vitesses de croissance de chaque type de facette. Beaucoup d'expériences sont réalisées avec la direction [0001] normale au substrat. La forme de pyramide hexagonale (de polarité Ga) est très bien décrite et très souvent observée, avec six facettes $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ et parfois une troncature (0001) de polarité Ga au sommet^{287,302}. Moins de données sont disponibles pour des structures se développant selon l'axe $[000\bar{1}]$, c'est à dire avec la polarité N de la structure qui nous intéresse.

On peut citer les travaux de thèse de G. Laval²⁸⁸ portant sur l'élargissement en MOVPE de plots de GaN, obtenus par épitaxie sélective dans la direction $[000\bar{1}]$. La morphologie finale des objets, présentée en Figure IV- 22-a, est très similaire à celle des hexagones symétriques que nous obtenons sur notre système.

D'autres travaux expérimentaux de croissance sélective en MOVPE²⁹⁸, présentés en Figure IV- 22-b, ont conduit à la construction d'un diagramme v-plot. Il s'agit d'une croissance sur un substrat orienté $(11\bar{2}0)$ qui permet de révéler les anisotropies de croissance des diverses facettes d'intérêt pour nous. En effet, la forme obtenue est assez similaire à celle des objets qui nous intéressent : la facette $(000\bar{1})$ est large ; perpendiculairement à celle-ci, des facettes $\{10\bar{1}0\}$ se sont développées ; plus bas des facettes inclinées de type $\{10\bar{1}1\}$ font la jonction avec la facette (0001) opposée. Une facette $\{11\bar{2}0\}$ est encore présente car elle correspond à l'orientation du substrat, mais une croissance plus longue la ferait probablement disparaître. On retrouve donc les principales facettes qui se sont développées sur nos « hexagones symétriques », représentées schématiquement en Figure IV- 22-c. Une autre étude³⁰¹ estime les rapports de vitesses des principales facettes, faisant apparaître que les facettes les plus lentes (celles qui vont se développer) sont $(000\bar{1})$ avec une vitesse proche de 0, puis celles du type $\{10\bar{1}1\}$ avec la polarité N, puis les $\{10\bar{1}0\}$. Encore une fois, ce sont celles que nous observons sur nos objets.

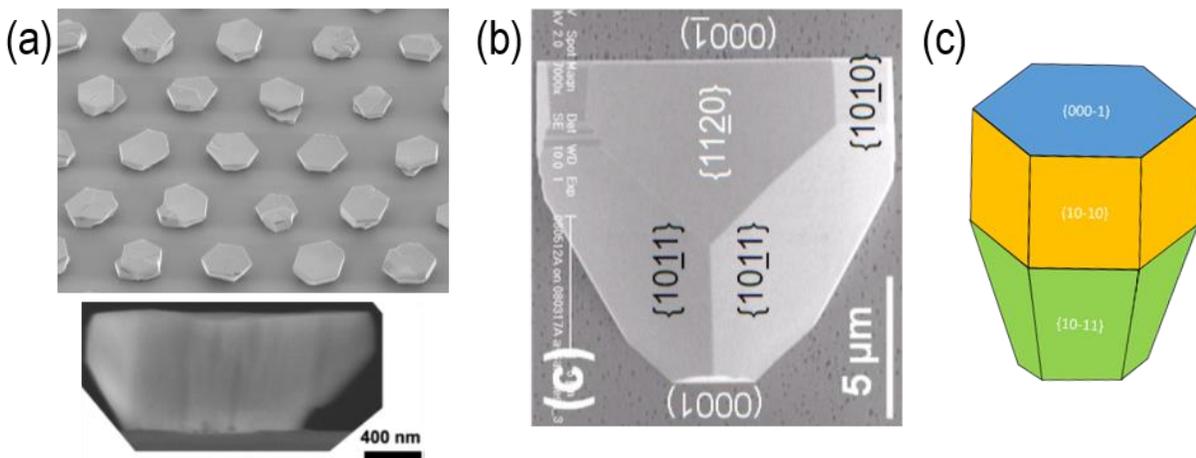


Figure IV- 22 : Images MEB (a) des structures obtenues par croissance latérale sur des plots de GaN en polarité N. L'image du bas est issue d'une coupe en section transverse d'une des structures²⁹⁸, (b) de la structure obtenue par croissance sélective sur un substrat orienté $(11\bar{2}0)$ ²⁹⁸. (c) Représentation schématique de la forme de la structure « hexagone symétrique ».

L'introduction de marqueurs AlN pendant la reprise de croissance nous a permis de détailler la formation de ces structures. Dans ces expériences, le graphène entre les nanofils PAMBE initiaux a été conservé. Les dimensions typiques de ces nanofils initiaux sont un diamètre de 30 nm et une hauteur de 200 nm. Le premier marqueur n'est pas introduit trop tôt pour éviter de perturber le début de la reprise. Pour cela, la première phase de la reprise de croissance latérale sur les nanofils est réalisée pendant 280 s à 950 °C avec une pression de 150 mbar dans le réacteur et des flux de NH_3 et TEGa de 5000 sccm et 25 sccm respectivement. Puis, avec ces mêmes flux de NH_3 et de TEGa, dix cycles de croissance latérale alternant 40 s d'AlN (avec un flux de 20 sccm de TMAI) et 280 s de GaN ont été réalisés. Les conditions de croissance

restent fixes pendant toute la procédure. La Figure IV- 23-a montre un « hexagone symétrique » avec marqueurs. Les dimensions présumées du nanofil initial sont représentées par le rectangle vert.

D'une façon remarquable, pendant la phase de croissance avant le premier marqueur, les facettes $\{10\bar{1}1\}$ se développent considérablement et la croissance selon $(000\bar{1})$ est loin d'être nulle. Pour en savoir plus sur cette phase initiale, il faudrait introduire des marqueurs plus tôt. On peut présumer que l'interface GaN/graphène joue un rôle important dans la compétition entre le développement des facettes verticales $\{10\bar{1}0\}$ et obliques $\{10\bar{1}1\}$: la formation de cette interface n'est certainement pas favorisée puisqu'on utilise des conditions de croissance MOCVD qui ne conduisent pas (ou très peu) au dépôt de nouvelles structures de GaN sur le graphène. Au début de la reprise de croissance, développer les plans $\{10\bar{1}1\}$ au détriment des plans $\{10\bar{1}0\}$ permet, de ne pas augmenter l'aire de l'interface avec le graphène.

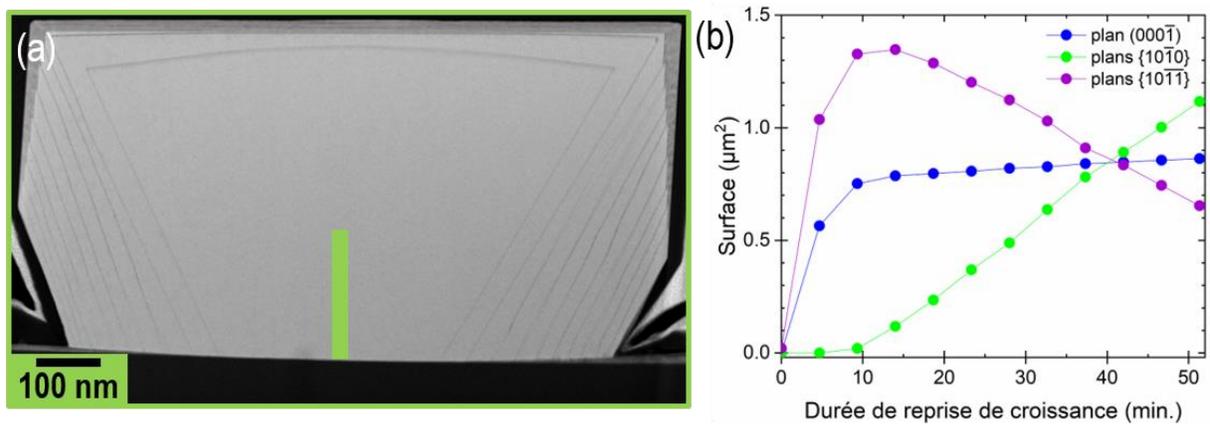


Figure IV- 23 : (a) Image STEM-HAADF d'une structure hexagonale symétriques en axe de zone $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Le rectangle vert représente le nanofil PAMBE initial. Les contrastes sombres correspondent aux marqueurs d'AlN introduit pour suivre l'évolution de la croissance latérale. (b) Evolution temporelle de la surface des différentes facettes de la structure en (a).

On note également que dans cette phase, le sommet de la structure n'est pas un plan $(000\bar{1})$ bien plat. Le premier marqueur est nettement bombé, la facette au sommet doit donc présenter de nombreuses marches atomiques favorables à l'incorporation des espèces incidentes. Cela peut expliquer la forte croissance selon $(000\bar{1})$ pendant la première phase de la reprise, alors que plusieurs travaux l'estiment négligeable. A partir du 3^{ème} marqueur, la facette au sommet s'est lissée, elle est proche d'un plan $(000\bar{1})$ idéal. C'est à ce moment que la croissance verticale de GaN devient quasiment nulle, comme attendu dans les v-plots.

Arrivé à ce stade, les facettes verticales $\{10\bar{1}0\}$ réapparaissent. Leur vitesse est également proche de 0 dans cette phase de la reprise et leur surface augmente rapidement (Figure IV- 23-b). Il est important de noter que l'introduction de marqueurs présente l'inconvénient de conduire à un dépôt relativement uniforme sur le substrat. Ce dépôt en surface est visible sur la Figure IV- 23-a et son épaisseur augmente avec le nombre de marqueurs introduits. Dès les premiers marqueurs, la surface entourant les objets n'est donc plus du

graphène et l'argument sur l'énergie de l'interface substrat/GaN n'est plus valable. C'est sans doute pour cette raison que les plans $\{10\bar{1}0\}$ se développent à nouveau.

Pour étudier les étapes suivantes, nous nous focalisons sur un autre objet qui résulte sans doute d'une coalescence, présenté en Figure IV- 24. Il a la particularité de présenter à sa droite (Figure IV- 24-c) une morphologie typique de l'étape décrite juste au-dessus, tandis que la morphologie à gauche (Figure IV- 24-b) témoigne d'une évolution plus avancée des facettes.

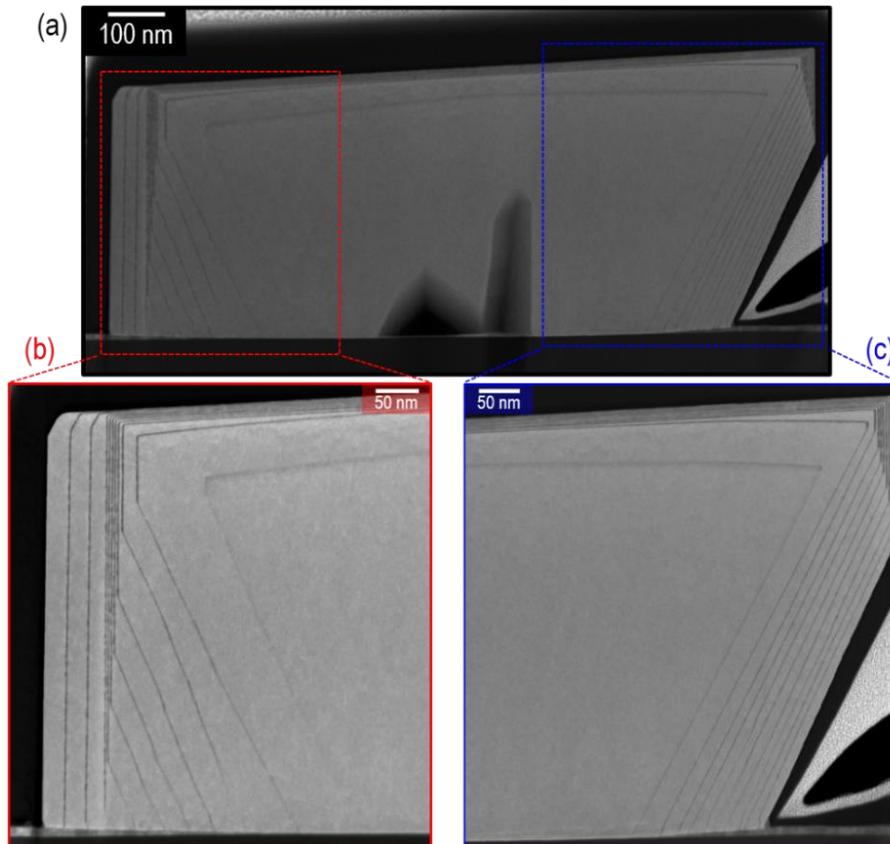


Figure IV- 24 : (a) Images STEM-HAADF de deux structures hexagonales symétriques coalescées en axe de zone $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. (b) Agrandissement de la partie gauche de la structure où un changement de vitesse de croissance des facettes, associées au plan m, est observé. (c) Agrandissement de la partie droite de la structure où la vitesse de croissance des facettes, associées au plan m, est bloquée et la croissance s'effectue principalement sur les facettes inclinées, associées au plan r.

A partir de ces images (Figure IV- 24) et de la position des marqueurs, nous avons estimé les volumes des deux parties ainsi que leur évolution dans le temps, présentée en Figure IV- 25. Pour ces estimations, l'objet est supposé avoir une symétrie hexagonale. Cette hypothèse se fonde sur les observations SEM présentées plus haut : les vues planes d'objets similaires révèlent des objets assez symétriques. Il y a cependant des écarts à des formes hexagonales régulières. Dans le plan de coupe des objets, nos mesures sont précises à 3%. En prenant un écart possible de 10 % des dimensions des parties non-visibles par rapport celles

mesurées, on estime une incertitude d'environ $\pm 23\%$ sur les valeurs de volumes rapportées. Le volume de la partie droite augmente linéairement dans le temps (courbe bleue en Figure IV- 25-a). Cette partie capte donc depuis la phase gazeuse, une quantité de matière constante par unité de temps, indépendamment de l'aire que développe l'objet (Figure IV- 25-b). Ceci suggère que dans la partie droite, la croissance est limitée par le transport de masse (diffusion des espèces en phase gazeuse puis diffusion des espèces adsorbées sur la surface de l'objet). Il n'y a pas de limitation par la cinétique d'incorporation des espèces à la surface de l'objet.

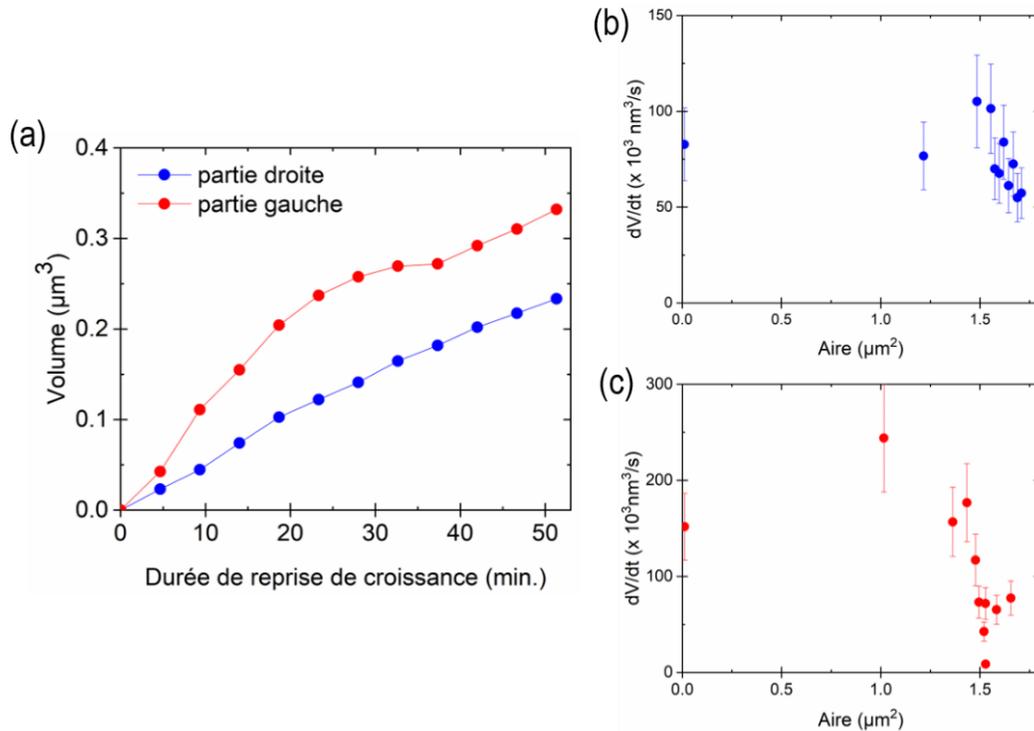


Figure IV- 25 : (a) Evolution temporelle du volume pour la partie droite et la partie gauche de la structure. Variation de la quantité de matière par unité de temps en fonction de l'aire de la structure pour la partie droite (b) et la partie gauche (c).

En revanche l'augmentation du volume de la partie gauche n'est pas constante (courbe rouge en Figure IV- 25-a). On est proche d'un régime linéaire jusqu'à 20 min, mais l'augmentation de volume ralentit beaucoup jusqu'à être quasiment nulle vers 35 min (Figure IV- 25-c). Au-delà de 40 min, on retrouve un régime linéaire. Ce comportement est singulier : pendant un laps de temps, la croissance est quasiment inhibée sur cette partie. Ce comportement ne peut être expliqué par un manque d'espèce incidentes : les conditions de croissance sont fixes et la densité des objets est suffisamment faible pour exclure un effet de compétition entre des objets voisins ; par ailleurs la croissance reprend un rythme régulier ensuite. Ce comportement n'est pas non plus lié à une diffusion des espèces vers la partie opposée de l'objet : on n'observe aucune corrélation entre l'évolution des volumes des deux parties.

L'observation des marqueurs de la partie gauche révèle que cette inhibition de croissance presque complète, correspond à la disparition des facettes inclinées $\{10\bar{1}1\}$ au profit des facettes verticales $\{10\bar{1}0\}$. Lorsque que ce processus est achevé, c'est-à-dire que l'aire de la facette $\{10\bar{1}1\}$ tend vers zéro, la croissance selon $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ est réactivée. La Figure IV- 26 illustre ce basculement des vitesses de croissance des deux types de facettes après 35 min.

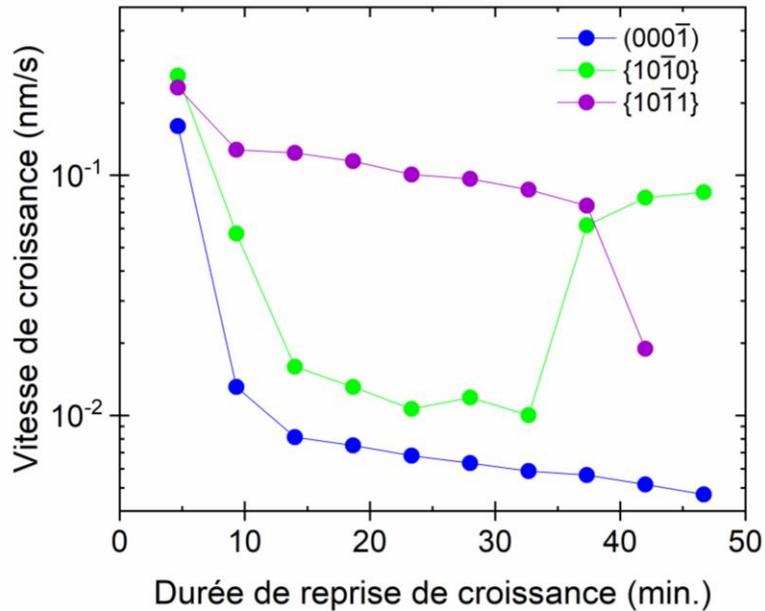


Figure IV- 26 : Evolution temporelle des vitesses de croissance des différentes facettes de la structure.

Notons que dans cette étape de la reprise, nous relevons le même phénomène sur plusieurs objets observés. Il ne peut pas s'agir non plus d'une diffusion des espèces incidentes d'une facette à l'autre car la quantité totale de matière incorporée (i.e. variation du volume) est quasi nulle au moment du basculement vers 35 min. Nous concluons qu'il existe une limitation de la croissance par la cinétique d'incorporation des espèces incidentes. D'une part, l'aire des surfaces $\{10\bar{1}1\}$ devient très faible, les sites d'incorporation sur ces facettes sont donc en nombre limité. D'autre part, la progression des facettes verticales $\{10\bar{1}0\}$ est inhibée, alors que leur aire augmente. C'est donc qu'une forte barrière énergétique doit s'opposer à la nucléation de nouveaux plans atomiques sur ces facettes.

Il est remarquable que cet obstacle soit levé dès que ces facettes $\{10\bar{1}0\}$ atteignent la surface du substrat. En effet, dès le moment qu'une arête se forme entre ces deux surfaces, la progression des facettes $\{10\bar{1}0\}$ reprend. Cette arête est probablement un lieu favorable pour initier la croissance de nouveaux plans atomiques $\{10\bar{1}0\}$. Cette hypothèse rejoint des observations sur la croissance radiale de nanofils de GaN par MBE¹⁷². Les auteurs ont montré que cette croissance radiale procède par l'ascension de plusieurs plans atomiques qui partent de la base du nanofil en contact avec le substrat. Rappelons toutefois que pendant

l'étape que nous venons d'analyser, la surface du substrat qui entoure le domaine est déjà recouverte de fines couches de III-N, l'introduction des marqueurs d'AlN ayant permis leur nucléation sur le graphène. Il n'est donc pas garanti que les mécanismes que nous venons de décrire opèrent pour une croissance de GaN sans marqueurs. Dans ce cas, on retrouverait une arête entre facettes $\{10\bar{1}0\}$ et graphène. Celle-ci, comme nous l'avons constaté pour la première étape de reprise, ne semble pas favorable à initier la progression des facettes verticales. Néanmoins, cette dernière phase de développement des microdomaines de GaN pendant la reprise MOVPE est particulièrement adaptée à nos objectifs : leur morphologie est proche d'un cylindre à base hexagonale, la croissance axiale est quasiment stoppée et les facettes verticales progressent latéralement.

4.2.3. Caractérisation des forces de liaison à l'interface

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux forces de liaison à l'interface entre les structures épitaxiées et le substrat de graphène. Précédemment, nous avons identifié les structures provenant de la reprise de croissance latérale sur les nanofils PAMBE et celles issues de la croissance MOVPE directement sur graphène. L'orientation basale commune de ces quatre structures (hexagone symétrique, hexagone tronqué, pyramide et tétraèdre) démontre une relation d'épitaxie entre celles-ci et le graphène. D'après les études des chapitres précédents, on suppose que des liaisons fortes existent à l'interface entre les nanofils PAMBE et le graphène. Journot et al.¹²⁷ ont démontré que les structures de type tétraèdre pouvaient être déplacées sur la surface du graphène à l'aide d'une pointe sans endommagement. De plus, ils observent une séparation d'environ 3.7 Å à l'interface entre le tétraèdre et le graphène, qu'ils associent au « gap de van der Waals ». Les auteurs concluent que ces structures sont obtenues par épitaxie à distance avec le SiC à travers la couche de graphène et que des liaisons faibles sont présentes à l'interface entre le GaN et le graphène. Nous avons reproduit cette expérience pour les tétraèdres mais également pour les nanofils PAMBE, en comparant la force de friction nécessaire à leur déplacement. Ces expériences ont été menées par C. David sur l'AFM utilisé pour la caractérisation de surface du graphène présenté en section 3.1.1. L'expérience consiste à balayer la pointe en mode contact, sur la surface du graphène en passant par la position de la structure à déplacer. Pendant ce déplacement, la distance entre la pointe et la surface de l'échantillon est gardée constante et une courbe de friction est enregistrée. Celle-ci s'obtient à partir de la déflexion du cantilever, Δf en mV, et permet de caractériser la force de liaison, F , d'après la formule $F = \Delta f \times s \times k$, où s et k correspondent à la sensibilité du détecteur et à la raideur de la pointe.

Le déplacement d'un tétraèdre épitaxié par MOVPE (voir Figure IV- 27-a) est réalisé avec une pointe de raideur $k = 46 \text{ N/m}$ et une sensibilité de 59 nm/V . L'image AFM en Figure IV- 27-b permet de déterminer la position initiale du tétraèdre. La flèche bleue représente la distance de 50 nm balayée par la pointe AFM à la surface du graphène. Le tétraèdre a été déplacé en translation et a effectué également une légère rotation (Figure IV- 27-c). Cette première expérience reproduit donc le résultat de Journot. La Figure IV- 27-d présente la courbe de friction mesurée lors du déplacement du tétraèdre. Nous avons divisé cette force de friction par la surface de de contact entre le tétraèdre et le graphène et réalisé 5 déplacements successifs du même objet (Figure IV- 27-e). la force nécessaire au premier déplacement est de $1.1 \mu\text{N}/\mu\text{m}^2$ alors qu'elle est deux fois moins élevée et reste constante pour les déplacements ultérieurs (autour de $0.45 \mu\text{N}/\mu\text{m}^2$).

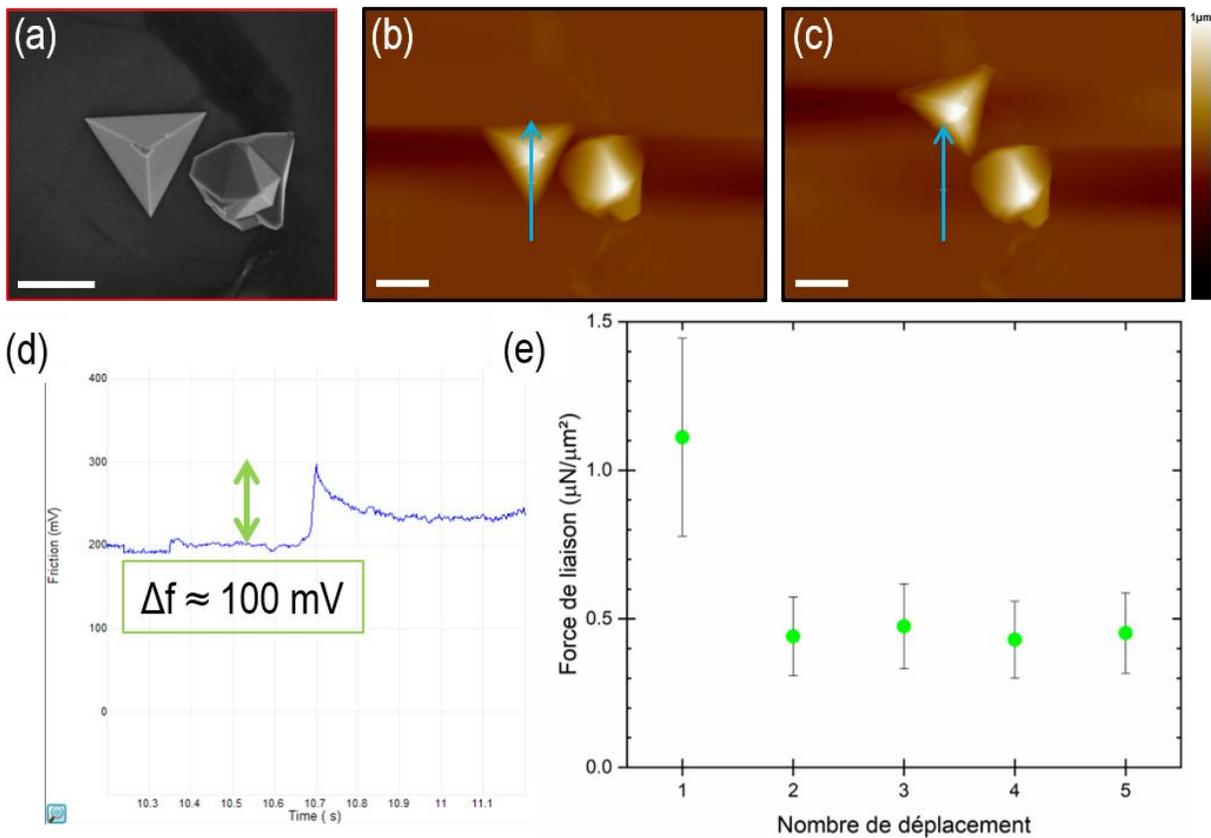


Figure IV- 27 : (a) Images MEB du tétraèdre utilisé pour l'expérience de déplacement par la pointe AFM. (b) Image AFM de la position initiale du tétraèdre et (c) après balayage de la pointe sur la surface du graphène en mode contact. La flèche bleue correspond à la distance parcourue par la pointe AFM de 50 nm . Sur l'image (c) le tétraèdre a été déplacé selon la trajectoire de la pointe en translation et en effectuant une rotation à la surface du graphène. Les barres d'échelle sur les images (a)-(c) correspondent à 500 nm . (d) Courbe de friction mesurée lors du déplacement d'un tétraèdre. (e) Variation de la force exercée normalisée par la surface de contact pour les déplacements successifs réalisés. La barre d'erreur correspond à 30% d'erreur sur la mesure de friction.

Cette même expérience a été menée sur plusieurs nanofils élaborés par PAMBE. La Figure IV- 28 présente les premiers essais de déplacement sur trois nanofils différents avec une pointe de raideur $k = 26 \text{ N/m}$ et une sensibilité de 100 nm/V . La Figure IV- 28-a permet de déterminer la position initiale des nanofils. Pour commencer, un déplacement de 50 nm avec une force identique à celle appliquée sur les tétraèdres est produit sur une trajectoire qui passe par le nanofil (Figure IV- 28-a). Comme on peut le voir, la position du nanofil reste inchangée (Figure IV- 28-b). De plus, l'image des nanofils présents sur la surface sondée, acquise après le déplacement, les fait tous apparaître plus gros qu'auparavant. Ceci suggère que la pointe a été endommagée. Deux autres déplacements de la pointe ont été effectués, avec des forces appliquées plus importantes (Figure IV- 28-c et e) sur des nanofils voisins. Une fois encore, le nanofil visé n'a pas changé de position après ces essais (Figure IV- 28-d et f). De plus, l'image des objets sondés après la tentative de déplacement traduit de nouvelles dégradations de la pointe. Celle-ci s'est probablement cassée sous l'effort. Lors du dernier déplacement, la force mesurée, normalisée par la surface de contact d'un nanofil de 30 nm de diamètre, correspond à $1100 \mu\text{N}/\mu\text{m}^2$. Cette valeur est bien plus grande que celle qui a permis de déplacer le tétraèdre ($F = 1.1 \mu\text{N}/\mu\text{m}^2$) mais n'est pourtant pas suffisante pour déplacer les nanofils.

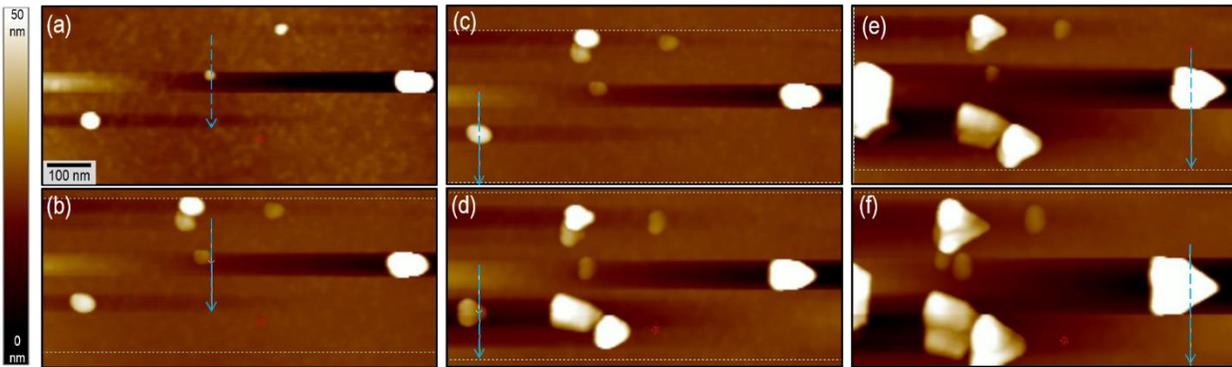


Figure IV- 28 : Image AFM, en haut (a, c, e), de la position initiale des nanofils et en bas (b, d, f), après la tentative de déplacement suivant la flèche bleue avec une force exercée de plus en plus forte. Le dédoublement des nanofils et le changement de morphologie sont dus à l'endommagement de la pointe AFM lors de l'effort pendant déplacement. Les échelles de dimension et de topographie sont identiques pour toutes les images.

Un autre essai de déplacement a été réalisé avec une pointe plus raide ($k = 42 \text{ N/m}$) et une sensibilité de 60 nm/V . Comme on peut le voir sur la Figure IV- 29, une fois encore, la pointe est endommagée et le nanofil n'a pas été déplacé.

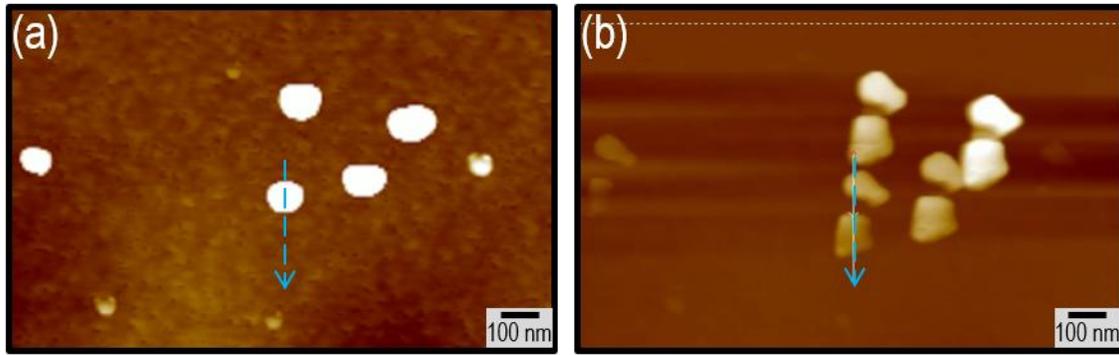


Figure IV- 29 : Images AFM (a) de la position initiale du nanofil et (b) après la tentative de déplacement. Le dédoublement de l'image des nanofils est dû à l'endommagement de la pointe AFM lors de l'effort.

Ces expériences confirment que les interactions à l'interface tétraèdre-graphène et nanofil-graphène ne sont pas de même nature. Pour aller plus loin, nous comparons les énergies mises en jeu à l'interface pour les deux objets. Pour cela, on considère que pour briser une liaison d'interface, le travail correspond à la force nécessaire au déplacement des atomes d'une demi-maille dans le plan de l'interface (d'un site atomique à son plus proche voisin). Considérons le paramètre de maille dans le plan du GaN 3.189 Å et une valeur calculée par DFT de l'énergie des liaisons C-N qui pourraient se former à l'interface avec le graphène (6.37 eV par maille élémentaire)²⁰⁶.

Pour les tétraèdres, une force de $1.1 \mu\text{N}/\mu\text{m}^2$ suffit à déplacer les objets. Le travail correspondant à cette force sur un déplacement d'une demi-maille est de $1.75 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2$, soit 1.1 meV/nm^2 , ou encore environ 0.1 meV par maille élémentaire de GaN. C'est donc plus de 4 ordres de grandeur plus faible que la liaison C-N considérée. Cette valeur est bien plus en accord avec les énergies mises en jeu dans les interactions de van der Waals. Nous concluons donc que la formation par MOVPE des tétraèdres directement sur le graphène est bien régie par une épitaxie de van der Waals.

Quant aux nanofils, la force appliquée la plus importante, de $1100 \mu\text{N}/\mu\text{m}^2$ n'a pas suffi à les déplacer. La même démarche que précédemment conduit à une énergie de liaison minimale de 0.1 eV par maille élémentaire, à leur interface avec le graphène. Cette valeur qui est une moyenne par maille se rapproche de l'ordre de grandeur des énergies de liaisons chimiques, surtout si l'on considère que les atomes de part et d'autre de l'interface ne sont pas forcément tous liés entre eux. Cette dernière hypothèse est compatible avec l'idée d'une supercellule de coïncidence entre les réseaux graphène et GaN proposée par Kumaresan et al.¹³³ Cette supercellule qui correspond à l'orientation basale de nos épitaxies de GaN sur graphène, a la superficie de 9 mailles élémentaires de GaN. Notre valeur d'énergie de liaison serait consistante avec l'existence d'au moins une liaison chimique toutes les 60 mailles élémentaires de GaN. Mais nous n'irons pas plus loin dans cette comparaison. En effet, il faut aussi noter que l'énergie pour cliver un cristal est bien plus faible que la somme des liaisons chimiques qui sont brisées au final. Des phénomènes que nous n'avons pas considérés

ici seraient donc à prendre en compte pour comparer les forces que nous avons utilisées avec celle nécessaire pour briser un nanofil. La conclusion importante est la différence flagrante des interactions d'interface des tétraèdres et des nanofils de GaN.

4.3. Perspectives

4.3.1. Vers des dispositifs luminescents dans l'ultraviolet

L'objectif de cette partie est de tester le potentiel applicatif des structures hexagonales symétriques obtenues par reprise de croissance latérale MOVPE sur les nanofils PAMBE. Pour cela, nous avons élaboré cinq puits quantiques GaN/AlGaN après l'étape de reprise de croissance. La température de croissance est fixée à 900 °C pendant toute la procédure. Une première reprise de croissance latérale sur les nanofils est réalisée avec une pression de 150 mbar dans le réacteur pendant 500 s avec un flux de NH₃ et TEGa de 5000 sccm et 25 sccm respectivement. Puis, avec ces mêmes flux de NH₃ et de TEGa, cinq cycles de croissance latérale alternant 76 s d'AlGaN (avec un flux de 30 sccm de TMAI) et 120 s de GaN ont été réalisées. La Figure IV- 30 présente une structure hexagonale symétrique observée en STEM-HAADF et analysée par EDX. On retrouve la morphologie décrite précédemment (section 4.2.1.a) sans défaut étendu. Sur ces deux images, les barrières d'AlGaN apparaissent très nettement, en sombre sur Figure IV- 30-a, et en rouge Figure IV- 30-b. On remarque cependant que les épaisseurs des puits et des barrières ne sont pas homogènes. Il serait certainement souhaitable d'attendre la formation des facettes verticales, avant de réaliser les puits quantiques. Nous avons toutefois caractérisé les propriétés optiques de ces structures en CL à basse température (5 K).

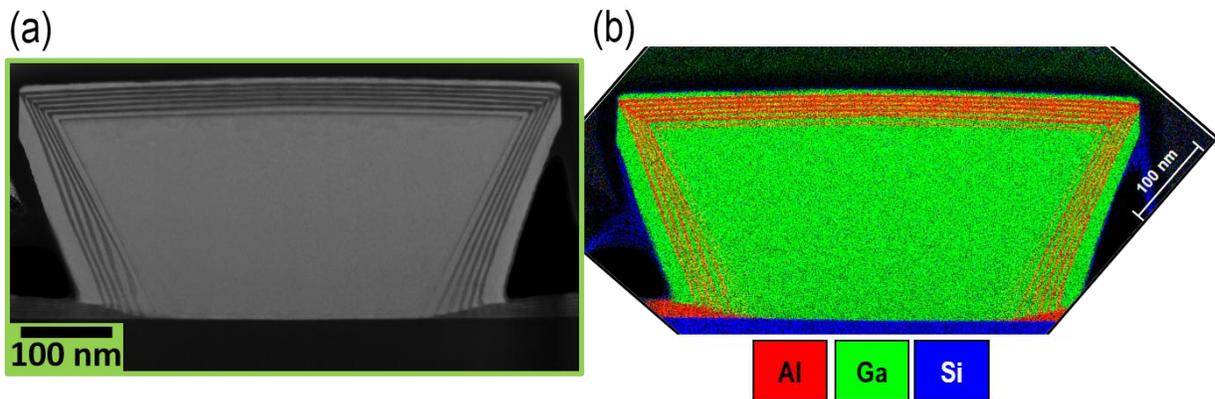


Figure IV- 30 : (a) Images STEM-HAADF d'une structure hexagonale symétrique avec cinq puits quantiques de GaN. (b) Analyses EDX de cette même structure. Les barrières en AlGaN apparaissent distinctement (en rouge).

La Figure IV- 31 présente les mesures réalisées sur l'une des structures hexagonales symétriques repérées au MEB (Figure IV- 31-a). Comme on peut le voir sur les cartographies d'intensité de CL pour plusieurs énergies, deux zones peuvent être identifiées. La première zone, au centre de la structure, émet principalement dans la gamme d'énergie proche du NBE GaN (3.4-3.5 eV). Tandis que la deuxième zone, à la périphérie de la structure, émet à plus haute énergie, 3.6 eV et au-delà. D'après les observations TEM,

on peut associer cette dernière à l'émission des puits quantiques GaN. La première zone correspond probablement à la reprise de croissance latérale de GaN autour du nanofils PAMBE puisqu'à 30 keV, on sonde l'objet dans toute sa profondeur. Pour une tension d'accélération de 10 keV, d'après des simulations de Monte-Carlo, l'épaisseur sondée dans le matériau de GaN est estimée à plusieurs centaines de nm³⁰³. D'après le spectre (Figure IV- 31-g), l'émission est dominée par la contribution des puits quantiques. La largeur importante de ce pic peut être expliquée par l'inhomogénéité d'épaisseur des puits quantiques. Il est possible aussi que des contributions des puits quantiques sur le plan c interviennent aussi dans cette gamme d'énergie

Ces résultats préliminaires sont encourageants pour la réalisation de dispositifs sur les micro-domaines de GaN constitués par ces objets de morphologie hexagonale symétrique et obtenus par reprise de croissance latérale MOVPE sur des nanofils PAMBE.

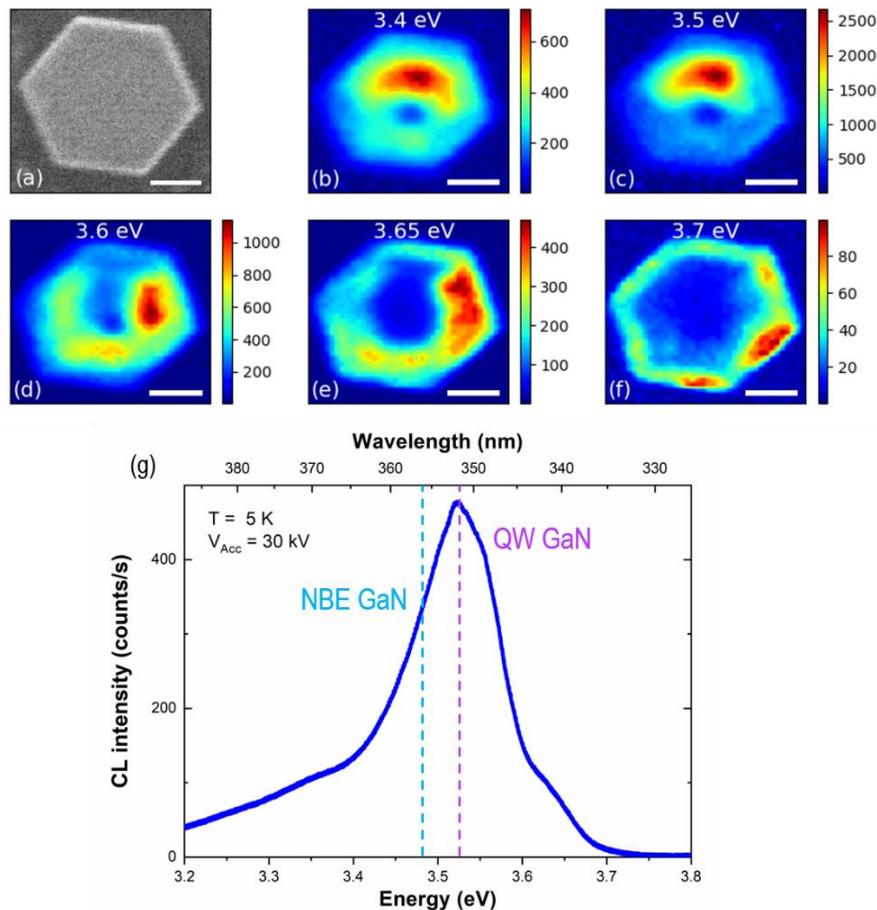


Figure IV- 31 : (a) Image MEB de la structure caractérisée en CL à 5 K et 30 kV. (b)-(f) Cartographie de la variation d'intensité pour différentes énergies, proche du NBE du GaN (b) et (c) et à plus haute énergie (d)-(f) associée à l'émission des puits quantiques. (g) Spectre CL moyen de la structure.

4.3.2. Homogénéisation du template

Pour la réalisation de dispositifs sur les micro-domaines de GaN, nous avons déjà mentionné qu'il est important que les nanofils initiaux, représentant la brique de base de cette approche, soient homogènes en taille. Il faut également contrôler la position des nanofils. Une approche prometteuse est de réaliser une croissance sélective et organisée de nanofil sur des motifs de graphène (pattern en anglais). Si le diamètre du motif de graphène est de l'ordre de celui du nanofils, on peut espérer obtenir un nanofil unique isolé sur chacun des motifs. Des travaux préliminaires, réalisés avec M. Morassi, ont montré la faisabilité de cette approche³⁰⁴. Pour cette première étude, la préparation du substrat de graphène « patterné » a été réalisée par N. Guan et J-R. Coudevylle. En Figure IV- 32 sont présentées les étapes nécessaires à la préparation des échantillons. Le transfert du graphène suit la même procédure que celle présentée en chapitre II (section 2.1.2.b). Les motifs de graphène de taille nanométrique (45 à 400 nm de rayon) sont réalisés par lithographie électronique. Pour cela, une résine (ici Ma-N, résine négative) est déposée sur la surface du graphène. Les motifs souhaités sont protégés par la résine après écriture au faisceau électronique. Les étapes de développement puis de gravure par plasma oxygène permettent de définir les motifs de graphène. Pour finir, la résine réticulée qui protège les motifs est enlevée par des bains successifs de solvants (acétone, isopropanol).

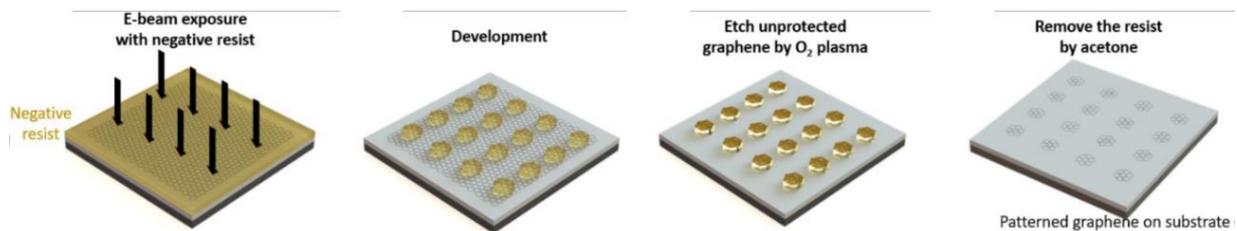


Figure IV- 32 : Représentation schématique des différentes étapes du procédé réalisés pour la réalisation de substrat de graphène organisé.

La croissance de nanofils sur ces échantillons de graphène « patterné » a été effectuée dans les conditions de sélectivité, à 815 °C, pour une durée de croissance totale de 3, 4 et 6 heures. La sélectivité est confirmée par la présence de zones micrométriques de graphène sur la surface de l'échantillon. Dans ces grandes zones, les caractéristiques des nanofils sont comparables à ceux réalisés sur graphène continu. Les meilleurs résultats ont été obtenus après une croissance de 3h. Pour un diamètre nominal de 100 nm (2 fois supérieur au diamètre des nanofils), un nanofil vertical unique pousse sur la majorité des motifs. Cependant, certains motifs (~ 5%) présentent 2 ou 3 nanofils (Figure IV- 33-a) alors que d'autres (~ 30%) sont vides (indiqués

par une flèche sur la Figure IV- 33-b). Par ailleurs, la longueur moyenne des nanofils se réduit à 600 nm sur les motifs de graphène micrométriques à environ 250 nm pour les motifs de 100 nm de diamètre.

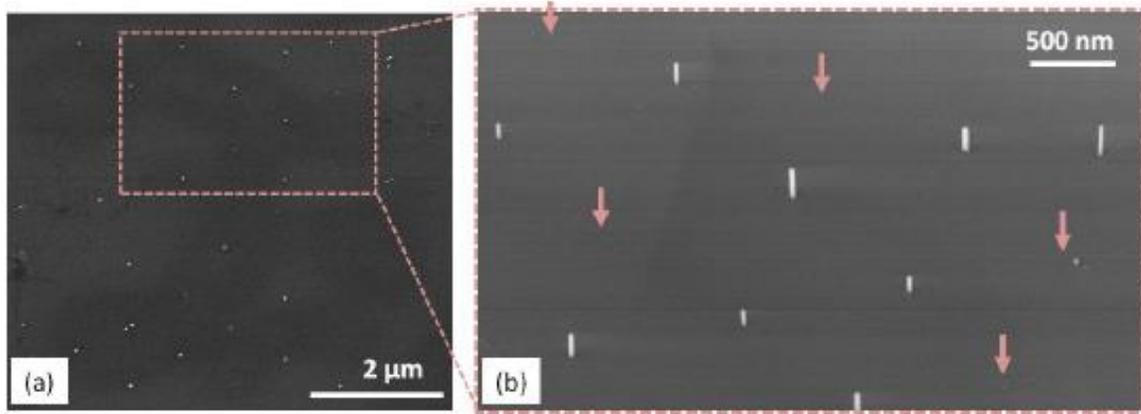


Figure IV- 33 : Croissance sélective de nanofils de GaN sur des motifs de graphène de 100 nm de diamètre. (a) Vue générale du motif où on observe une inhomogénéité du nombre de nanofils sur les motifs de graphène. (b) Un agrandissement où des motifs n'ont pas permis la croissance de nanofils de GaN, indiqués par les flèches rouges.

Pour les croissances plus longues (4 et 6 heures), le taux de remplissage des motifs, dont le diamètre est égal ou supérieur à 100 nm, est quasi parfait. Les zones non occupées par des nanofils peuvent être associées à des défauts liés à la préparation du substrat (transfert et/ou étape de lithographie). Comme précédemment, une distribution de la longueur des nanofils est observée suivant la dimension du motif. Plus le diamètre du motif est petit, plus la longueur des nanofils est faible. Cela s'explique par l'augmentation du temps d'incubation lorsque la taille des motifs diminue. Ce phénomène est lié à la réduction de la densité des sites de nucléation et donc de la probabilité de nucléer les nanofils de GaN, avec la diminution de la taille des motifs. Pour un motif de 100 nm de diamètre, le temps d'incubation est estimé à 2 heures. Sur un motif de diamètre comparable à celui des nanofils, c'est-à-dire 20-50 nm, le temps d'incubation devient déraisonnablement trop long. Même après 6h de croissance, aucun nanofil n'a été observé pour des motifs de diamètre inférieur à 90 nm.

D'après les études de l'évolution du temps d'incubation avec les flux de matière (chapitre II, section 2.2.2.c), nous avons démontré que des conditions optimisées permettent d'accélérer la nucléation, jusqu'à 35 min, sur un substrat de graphène continu. La Figure IV- 34 présente les images MEB d'un échantillon réalisé dans de telles conditions : forts flux ($\Phi_N = 13.4$ nm/min et $\Phi_{Ga} = 18.8$ nm/min) à 815 °C pour une durée de croissance totale de 90 min. Cela correspond sur un graphène continu à un temps d'incubation de 35 min et 55 min de croissance.

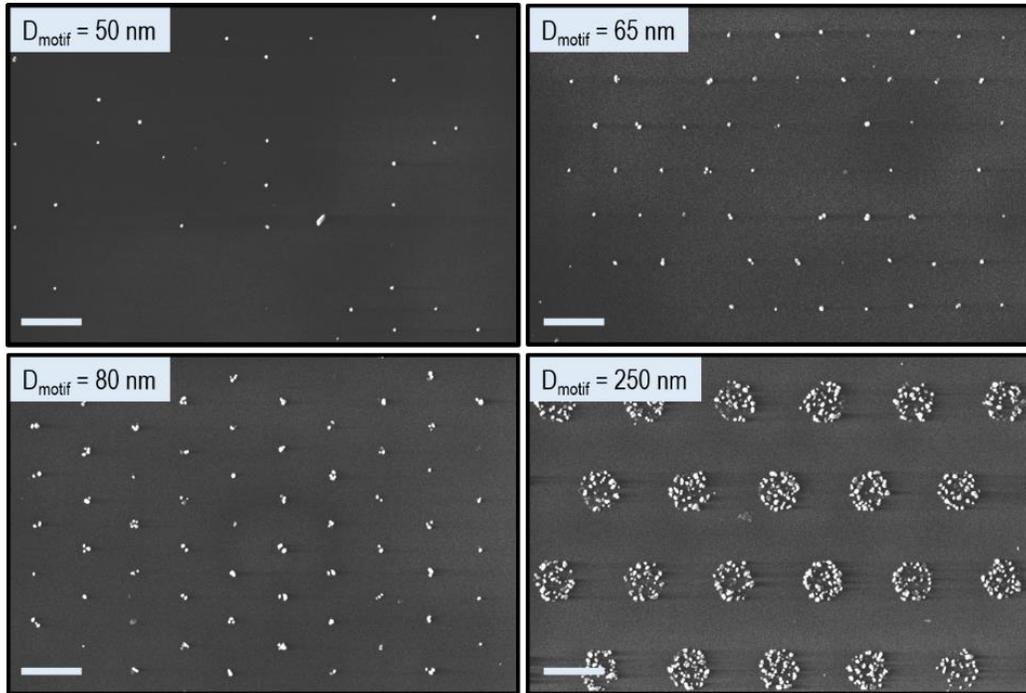


Figure IV- 34 : Images MEB de la croissance de nanofils réalisée dans les conditions de nucléation accéléré pour différentes tailles de motifs de graphène (diamètre : D_{motif} de 50 à 250 nm).

Comme on peut le voir sur ces images, la sélectivité de croissance est bonne. Pour les motifs de diamètre de 50 nm, proche du diamètre nominal d'un nanofil, nous observons la présence d'1 ou 0 nanofil par motif. L'utilisation de ces conditions de croissance a donc permis la nucléation sur des motifs de très faibles dimensions. Néanmoins, le taux de remplissage n'est pas parfait. Pour les diamètres supérieurs (65 à 250 nm), le taux de remplissage s'améliore jusqu'à devenir idéal, mais on observe alors plusieurs nanofils par motif. De plus, nous n'avons pas observé de nanofils sur les motifs de diamètre inférieur à 50 nm. Cela peut s'expliquer par un temps de croissance trop court pour que la nucléation soit possible sur ces motifs. Il est également possible que d'adhérence des petits motifs sur SiO_2 soit mauvaise et qu'ils se détachent de la surface pendant les étapes de développement et de nettoyage.

En conclusion, des conditions de croissance adaptées permettent de réduire le temps d'incubation sur les petits motifs (diamètre inférieur à 100 nm), lesquels sont nécessaires pour avoir un nanofil unique par motif. Ce résultat est très encourageant. Des optimisations restent à apporter sur la préparation du substrat et sur les conditions de croissance pour améliorer l'homogénéité de la hauteur des nanofils sur graphène patterné. L'utilisation de ces templates organisés pour la reprise de croissance latérale par MOVPE devrait permettre d'améliorer grandement l'homogénéité des micro-domaines épitaxiés et de supprimer une grande partie de leurs défauts cristallins.

4.4. Conclusion générale du chapitre IV

Dans ce chapitre, nous avons présenté une approche innovante pour élaborer des micro-domaines de GaN sans défaut. Dans un premier temps, nous avons décrit le procédé de reprise de croissance latérale par MOVPE sur les nanofils épitaxiés sur graphène par PAMBE. Nous avons identifié les différentes morphologies des structures issues de cette reprise de croissance latérale sur les nanofils : les hexagones symétriques, les hexagones tronqués et des pyramides et celles de la croissance MOVPE qui a lieu directement sur le graphène : les tétraèdres. Pour ces derniers objets, nous avons mis en évidence à l'aide d'une pointe AFM, la nature de leur interface avec le graphène. Ces tétraèdres sont liés au graphène par des interactions de type van der Waals. L'interaction entre le graphène et les nanofils PAMBE initiaux est beaucoup plus forte et implique très probablement des liaisons chimiques, comme pressenti dans le chapitre III.

Plusieurs optimisations de préparation du substrat et des conditions de croissance MOVPE nous ont permis d'améliorer d'une part la sélectivité de la croissance latérale sur les nanofils et d'autre part la proportion d'hexagones symétriques parmi les autres morphologies.

Les analyses structurales et optiques sur les hexagones symétriques ont démontré que ces objets pouvaient être obtenus avec une bonne qualité cristalline (sans défaut étendu) et avec des propriétés optiques satisfaisantes (émission dominée par le NBE du GaN et pas de contribution DAP). Ces objets remplissent donc les critères pour leur utilisation en tant que micro-templates de GaN pour la réalisation de dispositifs à base de III-N. L'étude de leur mécanisme de croissance a révélé des fortes anisotropies de vitesse de croissance, avec un changement de régime qui ne peut pas s'expliquer dans le cadre d'un diagramme de Wulff cinétique. Avec le changement de régime, la morphologie de ces structures de section hexagonale évolue d'une forme de cône inversé à celle d'un cylindre. La deuxième est idéale pour notre objectif de micro-template de GaN.

Néanmoins, une partie importante de ces structures présentent des défauts (cavités, fautes d'empilement) et des asymétries qui indiquent la présence d'IDB. Ces défauts semblent d'origine extrinsèque à la reprise de croissance latérale et proviennent probablement d'impuretés ou de défauts en surface du substrat. En luminescence, nous avons observé des contributions associées à un fort dopage résiduel dans la plupart des structures. Nous associons ce dopage à l'incorporation de Si qui peut provenir d'effets mémoire de campagnes de croissance précédentes et/ou du substrat de Si/SiO₂. Des optimisations de préparation du substrat et une attention particulière à la propreté du réacteur devraient permettre de réduire ces contaminations.

Une croissance préliminaire avec des puits quantiques GaN/AlGaN, visant le potentiel applicatif des structures hexagonales symétriques, a montré des résultats encourageants. En effet, l'émission de ces structures est dominée par la contribution des puits quantiques localisés à la périphérie de l'objet.

Une approche prometteuse a été proposée afin de contrôler de la position des nanofils et d'améliorer l'homogénéité de leurs dimensions. Des premiers résultats démontrent la croissance sélective de nanofils sur des motifs de graphène organisés. L'optimisation des conditions de croissance, pour accélérer la nucléation, a permis notamment d'obtenir des nanofils uniques sur des motifs de diamètre de 50 nm, proche du diamètre nominal des nanofils.

Conclusion générale du manuscrit

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été consacrés à l'étude de la croissance de GaN sur un substrat de graphène. L'utilisation d'un substrat ultimement mince pour l'épitaxie de matériaux est très récente. Les mécanismes de croissance et la nature des liaisons à l'interface entre les deux matériaux restent mal compris jusqu'à aujourd'hui. Ainsi, du point de vue fondamental, il apparaît très intéressant, d'étudier l'hybridation entre un matériau sp^2 , le graphène, et un matériau sp^3 , le GaN. De plus, une meilleure compréhension de la croissance permettrait de mieux la contrôler. Cela est d'autant plus pertinent que la croissance sur graphène est très prometteuse pour l'obtention de cristaux parfaits de GaN. L'un des objectifs de ces travaux vise la réalisation de micro-templates de GaN sans défaut pour la fabrication de dispositifs à base de composés III-N. Nous avons proposé une approche innovante basée sur la reprise d'épitaxie MOVPE sur des nanofils élaborés en PAMBE sur graphène reporté sur un support amorphe.

Dans ce contexte, nous avons tout d'abord étudié l'épitaxie de nanofils par PAMBE sur un substrat de graphène transféré sur un support de Si/SiO₂. Une première étape a été de définir un protocole de préparation des substrats adapté à la croissance par PAMBE et garantissant une bonne reproductibilité. Ces points sont primordiaux pour pouvoir caractériser le système, étudier ses mécanismes de croissance et les utiliser dans un but applicatif.

Le procédé de transfert utilisé a permis d'obtenir de larges zones d'une monocouche de graphène CVD, de bonne qualité cristalline, sur un support amorphe. Ce procédé a l'avantage d'être simple à mettre en œuvre et donc de pouvoir être reproduit dans divers environnements de travail. Nous avons montré que la monocouche de graphène ainsi reportée était non contrainte thermiquement par le substrat sous-jacent. De plus, son ondulation par rapport à la surface, d'un angle d'environ 6°, liée aux corrugations du graphène, a pu être mesurée par GIXRD et confirmée en STM.

La croissance de nanofils de GaN sur ce support peut être réalisée de manière très sélective, c'est-à-dire sans dépôt sur le SiO₂. Une orientation basale commune entre les nanofils, précédemment observée, est démontrée sur un même grain de graphène. Les caractérisations optiques des nanofils épitaxiés sur graphène démontrent leur excellente qualité cristalline et leur grande pureté. Cela confirme le grand intérêt pour leur utilisation pour diverses applications.

La reproductibilité de ces croissances et plus particulièrement la préservation de la sélectivité dépendent fortement de la température de croissance. Le contrôle précis de ce paramètre apparaît comme le plus important. Une fenêtre très étroite de température permet la sélectivité du dépôt entre graphène et oxyde, grâce à la différence du temps d'incubation avant la nucléation des nanofils sur ces deux surfaces. Dans ces

conditions, le temps d'incubation, défini in situ par l'apparition du premier spot RHEED, est de 90 min sur la surface de graphène. Après cette durée caractéristique, une modélisation de l'évolution temporelle de la densité des nanofils nous a renseigné sur la distribution temporelle des événements de nucléation. Dans nos conditions standards, la densité de nanofils met environ 38 min pour atteindre la moitié de sa valeur maximale après le temps d'incubation. Cette distribution se répercute sur une distribution des dimensions (hauteur, diamètre) des nanofils.

Finalement, on peut soulever plusieurs points critiques qui sont indispensables à améliorer pour utiliser ce système industriellement. Premièrement, il faut diminuer le temps d'incubation qui représente un temps qui ne produit pas de croissance et qui représente donc une perte de la matière envoyée sous forme de jets moléculaires. Deuxièmement, il faut resserrer la distribution temporelle de nucléation qui amène à une inhomogénéité des dimensions des nanofils. Troisièmement, il faut contrôler la position des nanofils sur la surface du substrat. Ce dernier point s'est révélé important pour l'étape de reprise de croissance latérale pour éviter la coalescence entre plusieurs micro-domaines issus de nanofils proches.

Nous nous sommes donc intéressés à la nucléation et à ce long moment qui la précède (i.e. le temps d'incubation). L'intérêt de ces études est de diminuer ce temps d'incubation mais aussi de comprendre son origine.

Tout d'abord, nous avons étudié l'effet des conditions de croissance sur le temps d'incubation. La diminution de la température permet d'accélérer la nucléation (temps d'incubation à 785 °C d'environ 35 min sur le graphène), mais cela entraîne une perte de sélectivité. Cela n'est donc pas compatible avec notre objectif final. Finalement, l'augmentation des flux de gallium et d'azote nous a permis d'atteindre un temps d'incubation de 35 min seulement tout en préservant une sélectivité (pour un temps de croissance minimum de 60 min). Cela représente un gain de 55 min sur le temps d'incubation. De plus, nous avons mis en évidence que l'effet du flux de Ga est limité tandis que l'augmentation du flux d'azote est plus efficace pour diminuer le temps d'incubation.

En modélisant les variations du temps d'incubation en fonction des deux flux incidents et de la température, nous avons mis en évidence l'existence d'un temps que nous avons qualifié d'incompressible, mais dépendant toutefois de ces paramètres. Nous associons ce phénomène spécifique à la croissance sur graphène, à la création de centres de nucléation. Sa durée est d'environ 50 min dans nos conditions standards. Des caractérisations de surface (AFM, STM et XPS) ont été successivement réalisées sur des échantillons extraits du bâti de croissance à divers instants de la période d'incubation. Les analyses sur l'exposition du graphène à l'azote seul révèle que des atomes d'azote s'incorporent rapidement (moins de 30 min) dans le réseau du graphène sur des sites pyridiniques. Pour une exposition de 60 et 90 min, le graphène est gravé localement. Ainsi, une exposition longue seulement au plasma est néfaste. Les analyses

pour l'exposition aux deux flux (N+Ga) montrent que des premiers îlots, de typiquement une monocouche de GaN, sont formés après 60 min sur la surface du graphène. La présence d'atomes d'azote en site pyridinique est toujours détectée après la formation de ces premiers îlots de GaN. Il est bien établi que ce dopage de N pyridinique déforme localement la maille du graphène et modifie sa structure électronique. Nos analyses Raman et STM révèlent également d'importantes modifications structurales du graphène par effet de dopage et/ou de déformation. Ainsi, nos observations suggèrent que la formation de GaN est initiée à partir des centres d'incorporation de l'azote dans le réseau du graphène.

L'étude in situ par GIXRD de la variation des paramètres de maille dans le plan du graphène et du GaN, a démontré que les germes de GaN sont en tension au moment de la nucléation. A cette étape clef, leur paramètre de maille est mesuré 0.8% plus grand que le paramètre de maille du GaN relaxé. Ce résultat inédit suggère qu'une forte cohésion existe à l'interface entre les nanofils de GaN et la monocouche de graphène. Pour tester la force des interactions à l'interface, nous avons essayé de déplacer ces objets avec une pointe AFM. Aucun nanofil n'a pu être déplacé sur la surface du graphène. A l'inverse, d'autres structures de GaN obtenues par croissance MOVPE directement sur le graphène, ont pu être déplacées avec une force (rapportée à la surface de contact des objets) 10^3 fois moins intense que celle appliquée aux nanofils. Cette expérience confirme que ces dernières structures, des tétraèdres réguliers, se forment par épitaxie de van der Waals sur le graphène, avec des interactions faibles à l'interface. L'adhérence des nanofils sur le graphène est beaucoup plus importante, ce qui suggère encore une fois la présence de liaisons chimiques à l'interface pour ces derniers.

Avec l'ensemble de ces résultats, nous avons proposé un modèle de croissance des nanofils sur graphène. La première étape est spécifique à la croissance sur graphène en PAMBE. Pendant un temps incompressible, les atomes d'azote réactifs issus de la source plasma, s'incorporent en site pyridinique dans le réseau du graphène. Les adatoms de Ga en surface du graphène peuvent rapidement se lier chimiquement avec ces atomes d'azote préalablement incorporés. De proche en proche, des petits îlots d'une monocouche de GaN se forment à partir de ces sites. Ce mécanisme semble limiter la gravure du graphène par l'effet du plasma d'azote. Les îlots vont constituer des centres de nucléation pour les nanofils. Tandis qu'à ce stade la diffraction RHEED dans le bâti de croissance n'est pas assez sensible pour détecter ces îlots, il est probable que les expériences menées à l'ESRF sondent ces îlots précurseurs, révélant leur mise en contrainte élastique par le graphène. La durée typique de cette première étape serait caractérisée par le temps t_0 extrait de notre modélisation du temps d'incubation. L'étape suivante est la croissance de nanofils sur ces sites spécifiques. Une barrière d'énergie significative s'oppose encore à leur formation (la modélisation donne une valeur de 7.8 eV) puisqu'un délai important, de 40 min, est mesuré avant de pouvoir les détecter en RHEED (environ

la moitié du temps d'incubation). La durée de cette deuxième étape pourrait provenir d'une phase transitoire entre la formation des premiers îlots en tension et la croissance axiale des nanofils.

Une piste pour pouvoir diminuer le temps d'incubation, consisterait à favoriser la formation de ces centres de nucléation constitués de dimères N-Ga dans le réseau de graphène. Un autre effet bénéfique serait d'homogénéiser les dimensions des nanofils en fin de croissance. Une préparation du graphène serait nécessaire. La fabrication de petits motifs de graphène est une voie possible qui a été testée. En effet, on pouvait espérer que les bords des motifs soient un lieu privilégié pour incorporer de l'azote pyridinique, mais la réduction du temps d'incubation n'a pas été observée, il est allongé au contraire. On peut aussi envisager que la création de ces sites permettrait la croissance de GaN avec d'autres techniques d'épitaxie (MOVPE, HVPE...) n'utilisant pas de plasma comme source d'azote.

Toutefois, la croissance sélective de nanofils sur des petits motifs de graphène organisés est une approche prometteuse pour contrôler la position des nanofils. Nous avons cherché à obtenir un nanofil par motif de graphène, les motifs étant espacés de plusieurs micromètres. Des essais ont été réalisés avec des diamètres variables de motifs (40 à 500 nm). Nous avons démontré la croissance de nanofils sur ce type de substrat avec une parfaite sélectivité. Cependant, comme nous venons de le mentionner, ces expériences ont révélé que le temps d'incubation augmente considérablement et que la distribution temporelle de nucléation s'élargit avec la diminution des dimensions du motif. Aucun nanofil n'a pu être observé pour des motifs de dimension inférieure à 90 nm.

Nous avons donc mis à profit les études sur les conditions de croissance pour accélérer la nucléation. Les croissances réalisées avec un fort flux d'azote sur un substrat de graphène patterné ont permis de diminuer le temps d'incubation et le temps de croissance. Cette fois, des nanofils isolés sur des motifs de 50 nm de diamètre, proche du diamètre final des nanofils, ont pu être obtenus. Cependant, le taux de remplissage des motifs montre que nous sommes toujours limités par la distribution temporelle des événements de nucléation. Ces résultats sont toutefois très encourageants pour la réalisation de micro-domaines de GaN. Des templates de nanofils PAMBE peuvent être fabriqués avec un contrôle de leur position et de leur espacement.

Pour finir, nous avons initié l'étude de la fabrication de ces micro-domaines par reprise de croissance latérale par MOVPE sur des nanofils PAMBE, afin de les utiliser ultérieurement comme micro-substrat de GaN sans défauts étendus.

Tout d'abord, la détermination d'une température de croissance MOVPE compatible avec le système Si/SiO₂/graphène/GaN s'est avérée nécessaire afin de préserver les nanofils et le substrat. Les reprises de croissance sur ce système ont abouti à plusieurs structures avec des morphologies différentes. Nous avons

identifié trois structures provenant de la reprise de croissance latérale sur les nanofils : des hexagones symétriques, des hexagones tronqués et des pyramides. De plus, nous avons aussi identifié des structures intéressantes, des tétraèdres réguliers issus d'une croissance directe par MOVPE sur le graphène. Des croissances parasites, dont la morphologie suggère une structure polycristalline, sont aussi présentes. Ces deux derniers types d'objets ne correspondent pas à l'objectif de cette étude. Afin d'empêcher leur formation, la gravure du graphène autour des nanofils s'est avérée bénéfique. En changeant également le précurseur TMGa pour le TEGa), nous avons obtenu une sélectivité de la reprise de croissance sur les nanofils PAMBE quasi-parfaite.

D'après des analyses structurales (TEM) et optiques (CL), nous avons identifié la présence de domaines d'inversion de polarité. Ces inversions de polarité semblent être d'origine extrinsèque et pourraient provenir de contamination à la surface du graphène. Finalement, seuls les hexagones symétriques apparaissent comme des candidats compatibles avec la réalisation de micro-substrats de GaN. En effet, nous avons montré que ces objets pouvaient être exempts de défauts étendus. Leur polarité N permet d'avoir un sommet plan et lisse et leurs propriétés optiques sont satisfaisantes. Nous avons exploré leur cinétique de croissance et mis en évidence le rôle important de la surface de substrat environnante sur leur morphologie finale.

Afin d'obtenir exclusivement ce type d'objets après la reprise MOVPE et d'éviter la formation de cavités en leur sein, il apparaît indispensable d'améliorer la préparation du substrat, de mettre en place un protocole efficace de nettoyage avant la reprise d'épitaxie et d'utiliser les conditions de croissance favorables que nous avons identifiées. En effet, les contaminations de surface peuvent perturber la progression des facettes latérales. Il est également nécessaire de positionner les nanofils initiaux avec un espacement suffisant pour éviter des coalescences entre micro-domaines.

Notre travail a donc jeté les bases d'un procédé novateur dont les perspectives sont prometteuses pour réaliser des domaines isolés de GaN sans défauts étendus et de dimensions micrométriques. Ces domaines pourraient servir de micro-substrats à la croissance ultérieure d'empilements de couches pour réaliser des composants unitaires et facilement transférables sur de multiples supports.

Les études présentées contribuent également à une meilleure compréhension de l'interface épitaxiale entre le GaN et le graphène. Ce système peut être vu comme un modèle d'hybridation d'un matériau 3D avec un matériau 2D. Avec l'essor des matériaux 2D, cette thématique est amenée à se développer dans les prochaines années.

ANNEXES

Annexe A : Spectroscopie Raman du graphène

La spectroscopie Raman est la technique de choix pour analyser les propriétés structurales du graphène de manière rapide, sans contact et de façon non destructive. La technique consiste à illuminer par un faisceau laser l'échantillon et analyser la lumière diffusée inélastiquement. Ce processus est appelé diffusion Raman (voir Figure A- 1). Les spectres Raman correspondent au décalage en fréquence, ou en nombre d'onde, de l'énergie des photons diffusés par un processus Raman stock, plus favorable a celui anti-stock.

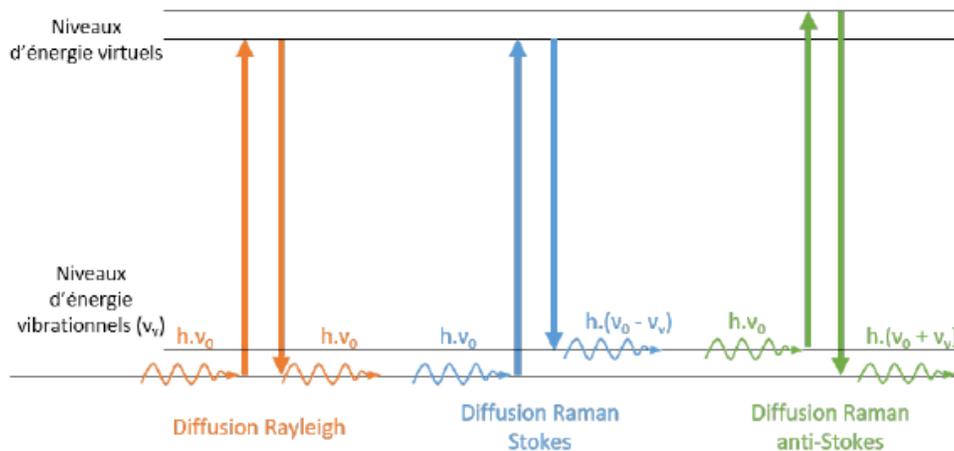


Figure A- 1: Représentation schématique des processus de diffusion Rayleigh, Stokes et anti-stokes.

Les différents modes vibrationnels du graphène³⁰⁵ donnent naissance à plusieurs bandes caractéristiques présentes sur le spectre Raman. Dans le cas d'un cristal de graphène pur, seulement deux pics, nommé G et 2D sont présents. Tandis que pour un graphène défectueux, des pics supplémentaires apparaissent, comme on peut le voir en en Figure A- 2-a. Le pic G (ou pic graphitique) apparaît vers 1580 cm^{-1} . Ce processus simplement résonnant met en jeu un seul phonon au centre de la zone de Brillouin. Le pic 2D apparaît vers 2700 cm^{-1} . Ce processus doublement résonnant met en jeu deux phonons proches des points K et K'. Le pic D (ou pic de défaut) apparaît vers 1350 cm^{-1} . Ce processus doublement résonnant met en jeu un seul phonon autour des points K et K'. Un défaut est nécessaire à l'activation de ce mode.

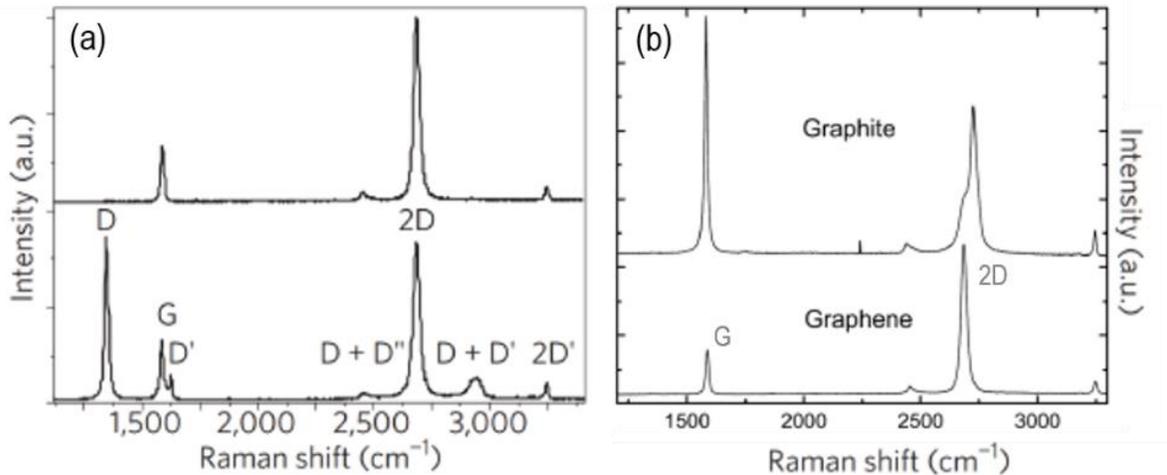


Figure A- 2 : Spectres Raman (a) d'un graphène « parfait » (en haut) et d'un graphène défectueux (en bas) et (b) d'un graphène parfait (en bas) et du graphite (en haut).

L'analyse des pics G et 2D renseigne sur le nombre de feuillets du graphène. D'une part, l'intensité du pic G augmente proportionnellement avec le nombre de liaison C-C sp^2 dans le volume sondé³⁰⁶. D'autre part la forme du pic 2D évolue en fonction de la structure électronique suivant le nombre de couches de graphène^{307,308}. Cette variation peut être observée entre le spectre Raman du graphène et du graphite en Figure A- 2-b. Cependant, le nombre de couches de graphène présentes ne peut être connu précisément avec cette méthode³⁰⁹⁻³¹¹. De plus, le dopage ainsi que la contrainte modifient la position ainsi que la forme des pics G et 2D^{196,197,312,313}. Une contrainte uniaxiale déforme la zone de Brillouin de manière asymétrique tandis qu'une contrainte biaxiale de manière symétrique. Ainsi les pics G et 2D sont dédoublés dans le premier cas, ou élargis dans le deuxième cas en plus du décalage en fréquence. Plusieurs travaux proposent des méthodes afin de quantifier ces paramètres suivant le type de dopage et de contrainte^{196,314}. Dans un matériau bi-dimensionnel, les défauts peuvent être ponctuels (0D) comme les lacunes, impuretés ou dopages ainsi que linéaire (1D) comme les dislocations ou joints de grains¹²¹. L'analyse du pic D renseigne sur le nombre et la nature des défauts dans le graphène. En effet, l'intensité du pic D dépend de la densité de défauts. Ainsi, le ratio des intensités (ou de l'aire) des pics D et G permet d'estimer la densité de défauts dans le réseau du graphène^{306,315,316}. Une méthode³¹⁷ basée sur l'analyse combinée de ce ratio d'intensités et de la largeur à mi-hauteur du pic D permet d'identifier la nature du défaut majoritaire dans le réseau du graphène

Annexe B : Diffraction des rayons X

Cette partie introduit les principaux concepts utiles à l'analyse des données expérimentales de diffraction exposées dans le chapitre III. Cette description de la physique des rayons X et plus particulièrement dans un environnement synchrotron s'appuie sur l'ouvrage de Als-Nielsen et al.³¹⁸. La technique de diffraction des rayons X (DRX) est basée sur l'interaction entre une onde électromagnétique avec le cortège électronique de chaque atome du matériau. La longueur d'onde caractéristique, comprise entre 10^{-8} et 10^{-11} m, permet de résoudre les distances interatomiques qui sont de l'ordre de l'Angström. Ces caractéristiques font de la diffraction X, une technique d'analyse non destructive de la matière à l'échelle atomique. Le champ électrique qui compose l'onde électromagnétique est diffusé de manière élastique par les particules chargées de la matière. L'amplitude étant inversement proportionnelle à la masse de la particule chargée, le rayonnement est diffusé essentiellement par les électrons. On considère généralement que les diffusions multiples et inélastiques par la matière peuvent être négligées. Dans ce formalisme, les ondes incidentes et diffusées sont considérées planes où E_i et E_d représentent leur amplitude et \vec{k}_i et \vec{k}_d leur vecteur d'onde respectivement (Figure B- 1). Cette approximation peut être faite lorsque la détection du processus de diffusion est loin de l'objet en question. En négligeant la polarisation et d'après le modèle de Thomson, l'amplitude de l'onde diffusée, E_d , par un électron libre dans le vide est décrit par $E_d = \frac{E_i r_0}{R_0} f(\vec{Q}) e^{i\vec{k}_d \cdot \vec{r}_e} e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_e}$, où r_0 est la longueur de diffusion de Thomson, égale à $2,82 \cdot 10^{-5}$ Å et $1/R_0$ la distance objet/détecteur.

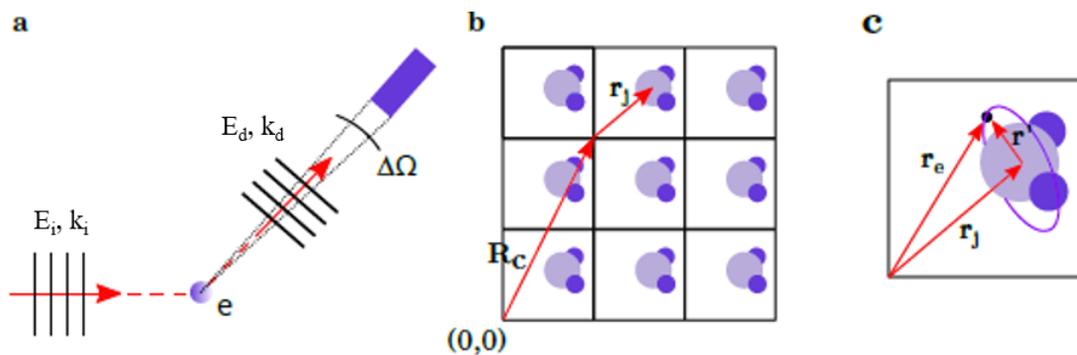


Figure B- 1 : (a) Schéma représentatif de la diffusion élastique par un électron libre d'une onde plane électromagnétique. E_i , k_i et E_d , k_d représentent l'amplitude et le vecteur d'onde de l'onde incidente et diffusée, respectivement. L'onde ainsi diffusée peut être interceptée en balayant un détecteur sous un angle solide ($\Delta\Omega$) le long de k_d . (b) Schéma d'un cristal où l'arrangement périodique des mailles élémentaires est défini par un vecteur de translation R_c . La position des atomes dans chaque maille élémentaire est définie par r_j . (c) La position des électrons pour chaque atome est définie par r_e (par rapport à l'origine de la maille élémentaire et r_j (par rapport à la position de l'atome dans la maille.

Dans le cas d'un cristal, il existe un arrangement périodique de mailles élémentaires constituées d'un ou plusieurs atomes dont chacun des atomes comprend un ou plusieurs électrons. On peut donc définir \vec{r}_j , les coordonnées d'un atome dans la maille et \vec{R}_c , le vecteur de translation de l'arrangement périodique (voir Figure B- 1-b). Pour simplifier l'expression de la diffusion pour plusieurs électrons autour d'un noyau atomique, on introduit la fonction de distribution de densité électronique $\rho(\vec{r}')$ avec $\vec{r}' = \vec{r}_e - \vec{r}_j$ (voir Figure B- 1-c). L'amplitude de diffusion pour plusieurs électrons peut s'écrire par l'intégrale de différents éléments de volume localisés à une distance r' du noyau atomique d'après l'expression :

$$E_d = E_i r_0 f(\vec{Q}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j}, \text{ avec } f(\vec{Q}) = \int \rho(\vec{r}') e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}'} \quad \text{Eq. 14}$$

Où $\vec{Q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$ représente le vecteur de diffusion et $f(\vec{Q})$, appelé le facteur de diffusion atomique, représente la transformée de Fourier de la densité électronique d'un atome.

Ainsi, l'amplitude totale diffusée par un cristal peut être définie par la somme de toutes les contributions des atomes dans une maille et la somme sur toutes les mailles élémentaires dans le cristal. Son expression devient :

$$E_d = E_i r_0 F(\vec{Q}) \sum_{\vec{R}_c} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_c}, \text{ avec } F(\vec{Q}) = \sum_{\vec{r}_j} f_j(\vec{Q}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j} \quad \text{Eq. 15}$$

La première somme, correspond à la transformée de Fourier de la densité électronique d'une maille élémentaire. Elle est nommée le facteur de structure de la maille cristalline, $F(\vec{Q})$. La deuxième somme est réalisée sur toutes les mailles élémentaires du réseau qui constitue le cristal. Celle-ci permet de définir la position des pics de diffraction dans le réseau réciproque qui correspond à l'interférence constructive des ondes diffusées par tout le cristal. En effet, cette somme sera non nulle, si et seulement si, tous les termes sont en phase. C'est-à-dire que la condition $\vec{Q} \cdot \vec{R}_c = 2\pi n$ (avec n un entier) est remplie. Ainsi, l'intensité diffusée sera grande pour certaines directions, ce qui correspond aux conditions de Laue ou conditions de diffraction. Il existe donc une solution pour les vecteurs du réseau réciproque défini par $\vec{Q} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ où (h, k, l) représentent les indices de Miller. Cela définit les points du réseau réciproque pour lesquelles les conditions de Laue sont satisfaites. Ces conditions de diffraction conduisent à la loi de Bragg dans le réseau cristallin :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{Eq. 16}$$

où θ (appelé angle de Bragg) est l'angle incident et réfléchi du faisceau de rayons X par rapport à une famille de plans parallèles définie par la distance inter-réticulaire d_{hk} , λ est la longueur d'onde des rayons X

considérée et n l'ordre de diffraction. Cette loi interprète la diffraction des rayons X d'un cristal par l'interférence constructive des ondes réfléchies par les plans atomiques (Figure B- 2).

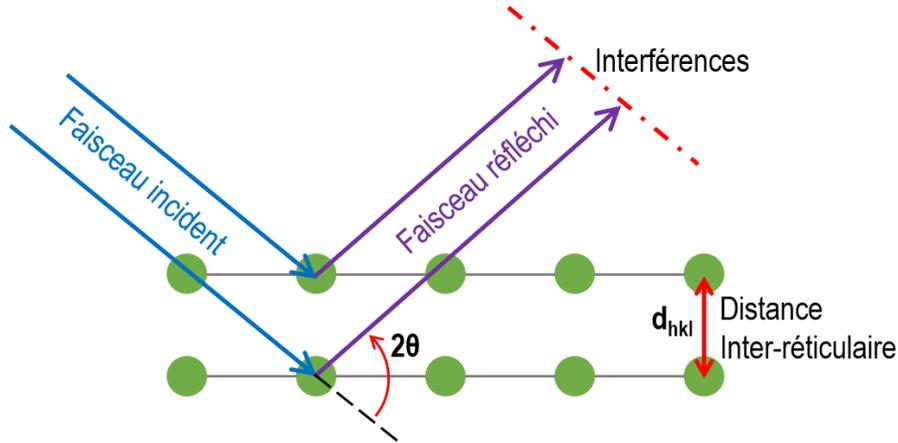


Figure B- 2 : Schéma de principe illustrant la loi de Bragg. Le faisceau incident est réfléchi, d'après un angle 2θ , par une famille de plans réticulaires séparés d'une distance d_{hkl} .

Finalement le moment de transfert, \mathbf{q} , représente le réseau du matériau dans l'espace réciproque. La norme de \mathbf{q} est inversement proportionnelle à la distance inter-réticulaire, modulo 2π . Ainsi, il est possible de retrouver le paramètre de maille du matériau dans le plan, a , et hors du plan, c , dans l'espace réel. Pour un réseau hexagonal, ces expressions sont définies par :

$$|\mathbf{q}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad \text{Eq. 17}$$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{(h^2 + k^2 + hk) \frac{4}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad \text{Eq. 18}$$

En plus de la détermination des paramètres de maille, l'analyse des pics de diffraction peut donner des informations très intéressantes sur le matériau analysé. En effet, la largeur d'un pic de diffraction peut avoir plusieurs raisons physiques. Tout d'abord, l'élongation du pic dans la direction du vecteur \mathbf{q} peut avoir deux origines. Cette élongation peut être due à la taille finie des cristallites car la largeur du pic est inversement proportionnelle à la longueur de cohérence cristalline. Il est à noter que les micro-distorsions (i.e. déformation du réseau) au sein des cristallites peuvent également conduire à un élargissement des pics de diffraction dans la direction du vecteur \mathbf{q} . Par ailleurs, s'il existe des domaines cristallins de structure identique mais désorientés les uns par rapport aux autres, les pics de diffraction seront élargis dans la direction normale au vecteur \mathbf{q} . Les désorientations entre domaines de même nature conduisent à ce que l'on définit usuellement comme la mosaïcité.

Plusieurs types de mesures dans des géométries différentes peuvent être réalisés pour analyser les largeurs des pics de diffraction :

- ◆ Les balayages radiaux ou hkl-scans correspondent à l'exploration dans la direction du vecteur q de l'espace réciproque. Les scans effectués en conditions symétriques (lorsque l'angle formé par le faisceau incident avec la surface de l'échantillon est égal à l'angle formé par le faisceau diffusé avec la surface de l'échantillon) permettent de sonder les plans parallèles à la surface.
- ◆ Les balayages dits tournants (omega scan ou rocking scan en anglais) permettent d'explorer l'espace réciproque perpendiculairement au vecteur q . Cette mesure permet de caractériser la déviation angulaire d'une couche mince par rapport à son substrat et de caractériser la mosaïcité du matériau. On en déduit la qualité structurale du matériau.
- ◆ La cartographie de l'espace réciproque combine les deux types de balayage et permet d'imager les taches de diffraction dans les 3 directions (h, k, l) de l'espace réciproque. Avec une résolution adaptée, la cartographie de l'espace réciproque permet de collecter l'ensemble des informations : position et élongation des taches de diffraction dans les trois directions.

Suivant les types de mesures, on peut estimer la mosaïcité $\Delta\omega$, la modification des distances inter-réticulaire Δd et la taille des cristaux T , en considérant des contributions gaussiennes, à partir des largeurs à mi-hauteur dans l'espace réciproque (Δq) d'après les expressions suivantes :

$$\text{Scan radial} : \Delta q \propto \sqrt{\left(\frac{2\pi}{T}\right)^2 + \left(\frac{\Delta d}{d} q\right)^2}, \quad \text{Eq. 19}$$

$$\text{Scan rocking} : \Delta q \propto \sqrt{\left(\frac{2\pi}{T}\right)^2 + (\Delta\omega \cdot q)^2} \quad \text{Eq. 20}$$

Bibliographie du manuscrit

- (1) W.C. Johnson, J.B. Parsons, M.C. Crew, Nitrogen compounds of gallium: III. Gallic nitride, *J. Phys. Chem.* 36 (1932) 2651–2654. <https://doi.org/10.1021/j150340a015>.
- (2) H. Amano, A. Usui, Y. Mori, M. Yamaguchi, Y. Honda, M. Iwaya, T. Tanigawa, T. Sugiyama, T. Sano, Y. Kuwahara, T. Makino, A. Mishima, Progress and prospect of the growth of wide-band-gap group III nitrides: Development of the growth method for single-crystal bulk GaN, *Jpn. J. Appl. Phys.* 52 (2013). <https://doi.org/10.7567/JJAP.52.050001>.
- (3) H.P. Maruska, J.J. Tietjen, The preparation and properties of vapor-deposited single-crystal-line GaN, *Appl. Phys. Lett.* 15 (1969) 327–329. <https://doi.org/10.1063/1.1652845>.
- (4) H.M. Manasevit, The use of metalorganics in the preparation of semiconductor materials: Growth on insulating substrates, *J. Cryst. Growth.* 13–14 (1972) 306–314. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(72\)90175-3](https://doi.org/10.1016/0022-0248(72)90175-3).
- (5) E. Ejder, Growth and morphology of GaN, *J. Cryst. Growth.* 22 (1974) 44–46. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(74\)90057-8](https://doi.org/10.1016/0022-0248(74)90057-8).
- (6) R. Madar, D. Michel, G. Jacob, M. Boulou, Growth anisotropy in the GaN/Al₂O₃ system, *J. Cryst. Growth.* 40 (1977) 239–252. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(77\)90011-2](https://doi.org/10.1016/0022-0248(77)90011-2).
- (7) H.P. Maruska, D.A. Stevenson, J.I. Pankove, Violet luminescence of Mg-doped GaN, *Appl. Phys. Lett.* 22 (1973) 303–305. <https://doi.org/10.1063/1.1654648>.
- (8) S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh, T. Mukai, Hole Compensation Mechanism of P-Type GaN Films, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (1992) 1258–1266. <https://doi.org/10.1143/JJAP.31.1258>.
- (9) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda, Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer, *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986) 353–355. <https://doi.org/10.1063/1.96549>.
- (10) S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai, T. Makimoto, T. Kido, Y. Guangrui, F. Guanghan, K. Hayashi, M. Takemura, W. Wang, J. Gong, X. Interference, M. Tabuchi, Y. Takeda, M. Epitaxy, M. Higashiwaki, T. Matsui, Z. Xiaoying, R. Yujiao, GaN Growth Using GaN Buffer Layer, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, No. 10 (1991).
- (11) S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, N. Iwasa, Thermal annealing effects on P-type Mg-doped GaN films, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (1992) 139–142. <https://doi.org/10.1143/JJAP.31.L139>.
- (12) H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki, P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI), *Jpn. J. Appl. Phys.* 28 (1989) L2112–L2114. <https://doi.org/10.1143/JJAP.28.L2112>.
- (13) S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S.I. Nagahama, High-brightness InGaN blue, green and yellow light-emitting diodes with quantum well structures, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) L797–L799. <https://doi.org/10.1143/JJAP.34.L797>.
- (14) C.Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, Zinc-blendewurtzite polytypism in semiconductors, *Phys. Rev. B.* 46 (1992) 10086–10097. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.10086>.
- (15) A.F. Wright, Basal-plane stacking faults and polymorphism in AlN, GaN, and InN, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 5259–5261. <https://doi.org/10.1063/1.366393>.
- (16) T. Lei, T.D. Moustakas, R.J. Graham, Y. He, S.J. Berkowitz, Epitaxial growth and characterization of zinc-blende gallium nitride on (001) silicon, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 4933–4943. <https://doi.org/10.1063/1.350642>.

- (17) S. Strite, GaN, AlN, and InN: A review, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 10 (1992) 1237. <https://doi.org/10.1116/1.585897>.
- (18) S.F. Li, S. Fuending, X. Wang, S. Merzsch, M.A.M. Al-Suleiman, J.D. Wei, H.H. Wehmann, A. Waag, W. Bergbauer, M. Strassburg, Polarity and its influence on growth mechanism during MOVPE growth of GaN sub-micrometer rods, *Cryst. Growth Des.* 11 (2011) 1573–1577. <https://doi.org/10.1021/cg101537m>.
- (19) J. Wu, When group-III nitrides go infrared: New properties and perspectives, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 11101. <https://doi.org/10.1063/1.3155798>.
- (20) H. Morkoç, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*, 2009. <https://doi.org/10.1002/9783527628438>.
- (21) I. Vurgaftman, J.R. Meyer, Band parameters for nitrogen-containing semiconductors, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 3675–3696. <https://doi.org/10.1063/1.1600519>.
- (22) L. Royer, *Recherches expérimentales sur l'épitaxie ou orientation mutuelle de cristaux d'espèces différentes*, Sté. Génér. d'Imprimerie et d'Édition. Sens, 1928. <https://doi.org/10.3406/bulmi.1928.4034>.
- (23) J. Karpiński, J. Jun, S. Porowski, Equilibrium pressure of N₂ over GaN and high pressure solution growth of GaN, *J. Cryst. Growth.* 66 (1984) 1–10. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(84\)90070-8](https://doi.org/10.1016/0022-0248(84)90070-8).
- (24) R. Dwiliński, R. Doradziński, J. Garczyński, L. Sierzputowski, R. Kucharski, M. Zajac, M. Rudziński, R. Kudrawiec, W. Strupiński, J. Misiewicz, Ammonothermal GaN substrates: Growth accomplishments and applications, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 208 (2011) 1489–1493. <https://doi.org/10.1002/pssa.201001196>.
- (25) M. Imade, K. Murakami, D. Matsuo, H. Imabayashi, H. Takazawa, Y. Todoroki, A. Kitamoto, M. Maruyama, M. Yoshimura, Y. Mori, Centimeter-sized bulk GaN single crystals grown by the Na-flux method with a necking technique, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 3799–3805. <https://doi.org/10.1021/cg300643r>.
- (26) S.T. Kim, Y.J. Lee, D.C. Moon, C.H. Hong, T.K. Yoo, Preparation and properties of free-standing HVPE grown GaN substrates, *J. Cryst. Growth.* 194 (1998) 37–42. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00551-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00551-X).
- (27) S.S. Park, I.W. Park, S.H. Choh, Free-standing GaN substrates by hydride vapor phase epitaxy, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) L1141. <https://doi.org/10.1143/jjap.39.1141>.
- (28) P. Visconti, K.M. Jones, M.A. Reshchikov, F. Yun, R. Cingolani, H. Morkoç, S.S. Park, K.Y. Lee, Characteristics of free-standing hydride-vapor-phase-epitaxy-grown GaN with very low defect concentration, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 3743–3745. <https://doi.org/10.1063/1.1330563>.
- (29) L. Liu, J.H. Edgar, Substrates for gallium nitride epitaxy, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 37 (2002) 61–127. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00008-6](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00008-6).
- (30) IOFFE Inst., NSM Archive - Physical Properties of Semiconductors, NK Database. (2015) PbS. <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/> (accessed October 1, 2020).
- (31) F. Kwong, L. Li, S. Ann, Z. Hass, Gallium Nitride: An Overview of Structural Defects, 2011. <https://doi.org/10.5772/19878>.
- (32) J.E. Northrup, J. Neugebauer, L.T. Romano, Inversion domain and stacking mismatch boundaries in GaN, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 103–106. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.103>.
- (33) T. Hossain, M.J. Rashid, E. Frayssinet, N. Baron, B. Damilano, F. Semond, J. Wang, L. Durand, A. Ponchet, F. Demangeot, Y. Cordier, Crack Statistics and Stress Analysis of Thick GaN on Patterned Silicon Substrate, *Phys. Status Solidi Basic Res.* 255 (2018) 2–6. <https://doi.org/10.1002/pssb.201700399>.
- (34) R. Jothilingam, M.W. Koch, J.B. Posthill, G.W. Wicks, A study cracking in GaN grown on silicon by molecular beam epitaxy, *J. Electron. Mater.* 30 (2001) 821–824. <https://doi.org/10.1007/s11664-001-0064-5>.

- (35) A.B. Yankovich, A. V. Kvit, X. Li, F. Zhang, V. Avrutin, H.Y. Liu, N. Izyumskaya, Ü. Özgür, H. Morkoç, P.M. Voyles, Hexagonal-based pyramid void defects in GaN and InGaN, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 23517. <https://doi.org/10.1063/1.3679540>.
- (36) C. Liu, H. Wang, H. Sodabanlu, M. Sugiyama, Y. Nakano, Void formation during GaN MOVPE on Si (111) employing low temperature AlN interlayers, *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* 11 (2014) 293–296. <https://doi.org/10.1002/pssc.201300309>.
- (37) D. Cherns, S.J. Henley, F.A. Ponce, Edge and screw dislocations as nonradiative centers in InGaN/GaN quantum well luminescence, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 2691–2693. <https://doi.org/10.1063/1.1369610>.
- (38) M. Hao, S. Mahanty, T. Sugahara, Y. Morishima, H. Takenaka, J. Wang, S. Tottori, K. Nishino, Y. Naoi, S. Sakai, Configuration of dislocations in lateral overgrowth GaN films, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 6497–6501. <https://doi.org/10.1063/1.370110>.
- (39) S.K. Mathis, A.E. Romanov, L.F. Chen, G.E. Beltz, W. Pompe, J.S. Speck, Modeling of threading dislocation reduction in growing GaN layers, in: *J. Cryst. Growth*, North-Holland, 2001: pp. 371–390. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01468-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01468-3).
- (40) D. Hanser, L. Liu, E.A. Preble, D. Thomas, M. Williams, Growth and fabrication of 2 inch free-standing GaN substrates via the boule growth method, *Mater. Res. Soc. Symp. - Proc.* 798 (2003) 257–262. <https://doi.org/10.1557/proc-798-y2.1>.
- (41) T. Paskova, D.A. Hanser, K.R. Evans, GaN substrates for III-nitride devices, in: *Proc. IEEE, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc.*, 2010: pp. 1324–1338. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2009.2030699>.
- (42) W.W. Bi, H.C.H. Kuo, P.C. Ku, B. Shen, *Handbook of GaN semiconductor materials and devices*, 2017. <https://doi.org/10.1201/9781315152011>.
- (43) H. Amano, M. Iwaya, T. Kashima, M. Katsuragawa, I. Akasaki, J. Han, S. Hearne, J.A. Floro, E. Chason, J. Figiel, Stress and defect control in GaN using low temperature interlayers, *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* 37 (1998) 1540. <https://doi.org/10.1143/jjap.37.11540>.
- (44) D.D. Koleske, M.E. Twigg, A.E. Wickenden, R.L. Henry, R.J. Gorman, J.A. Freitas, M. Fatemi, Properties of Si-doped GaN films grown using multiple AlN interlayers, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 3141–3143. <https://doi.org/10.1063/1.125257>.
- (45) M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Yamaguchi, C. Wetzel, H. Amano, I. Akasaki, Reduction of etch pit density in organometallic vapor phase epitaxy-grown GaN on sapphire by insertion of a low-temperature-deposited buffer layer between high-temperature-grown GaN, *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* 37 (1998) L316. <https://doi.org/10.1143/jjap.37.1316>.
- (46) T. Lang, M. Odnoblyudov, V. Bougrov, M. Sopanen, MOCVD growth of GaN islands by multistep nucleation layer technique, *J. Cryst. Growth.* 277 (2005) 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.01.055>.
- (47) S.D. Hersee, J. Ramer, K. Zheng, C. Kranenberg, K. Malloy, M. Banas, M. Goorsky, The role of the low temperature buffer layer and layer thickness in the optimization of OMVPE growth of GaN on sapphire, *J. Electron. Mater.* 24 (1995) 1519–1523. <https://doi.org/10.1007/BF02676804>.
- (48) D. Byun, G. Kim, D. Lim, D. Lee, I.H. Choi, D. Park, D.W. Kum, Optimization of the GaN-buffer growth on 6H-SiC (0001), *Thin Solid Films.* 289 (1996) 256–260. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)08999-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)08999-7).
- (49) O. Briot, J.P. Alexis, M. Tchounkeu, R.L. Aulombard, Optimization of the MOVPE growth of GaN on sapphire, *Mater. Sci. Eng. B.* 43 (1997) 147–153. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(96\)01852-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(96)01852-1).
- (50) H. Ishikawa, G.Y. Zhao, N. Nakada, T. Egawa, T. Jimbo, M. Umeno, GaN on Si Substrate with AlGaN/AlN Intermediate Layer, *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* 38 (1999) 492–494. <https://doi.org/10.1143/jjap.38.1492>.

- (51) J. Hertkorn, P. Brückner, S.B. Thapa, T. Wunderer, F. Scholz, M. Feneberg, K. Thonke, R. Sauer, M. Beer, J. Zweck, Optimization of nucleation and buffer layer growth for improved GaN quality, *J. Cryst. Growth*. 308 (2007) 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.07.056>.
- (52) C. Hemmingsson, G. Pozina, Optimization of low temperature GaN buffer layers for halide vapor phase epitaxy growth of bulk GaN, *J. Cryst. Growth*. 366 (2013) 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.12.016>.
- (53) D. Kapolnek, S. Keller, R. Vetry, R.D. Underwood, P. Kozodoy, S.P. Den Baars, U.K. Mishra, Anisotropic epitaxial lateral growth in GaN selective area epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 1204–1206. <https://doi.org/10.1063/1.119626>.
- (54) O.H. Nam, M.D. Bremser, T.S. Zheleva, R.F. Davis, Lateral epitaxy of low defect density GaN layers via organometallic vapor phase epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 2638–2640. <https://doi.org/10.1063/1.120164>.
- (55) H. Marchand, X.H. Wu, J.P. Ibbetson, P.T. Fini, P. Kozodoy, S. Keller, J.S. Speck, S.P. DenBaars, U.K. Mishra, Microstructure of GaN laterally overgrown by metalorganic chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 747–749. <https://doi.org/10.1063/1.121988>.
- (56) A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai, A.A. Yamaguchi, Thick GaN epitaxial growth with low dislocation density by hydride vapor phase epitaxy, *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* 36 (1997). <https://doi.org/10.1143/jjap.36.1899>.
- (57) A. Sakai, H. Sunakawa, A. Usui, Defect structure in selectively grown GaN films with low threading dislocation density, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 2259–2261. <https://doi.org/10.1063/1.120044>.
- (58) T.S. Zheleva, O.H. Nam, W.M. Ashmawi, J.D. Griffin, R.F. Davis, Lateral epitaxy and dislocation density reduction in selectively grown GaN structures, *J. Cryst. Growth*. 222 (2001) 706–718. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00832-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00832-0).
- (59) R.F. Davis, T. Gehrke, K.J. Linthicum, E. Preble, P. Rajagopal, C. Ronning, C. Zorman, M. Mehregany, Conventional and pendeo-epitaxial growth of GaN(0 0 1) thin films on Si(1 1 1) substrates, in: *J. Cryst. Growth*, North-Holland, 2001: pp. 335–341. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01462-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01462-2).
- (60) H. Marchand, J.P. Ibbetson, P.T. Fini, X.H. Wu, S. Keller, S.P. Denbaars, J.S. Speck, U.K. Mishra, Fast lateral epitaxial overgrowth of gallium nitride by metalorganic chemical vapor deposition using a two-step process, in: *Mater. Res. Soc. Symp. - Proc.*, Materials Research Society, 1999. <https://doi.org/10.1557/PROC-537-G4.5>.
- (61) B. Beaumont, P. Gibart, M. Vaille, S. Haffouz, G. Nataf, A. Bouillé, Lateral overgrowth of GaN on patterned GaN/sapphire substrate via selective metal organic vapour phase epitaxy: A route to produce self supported GaN substrates, *J. Cryst. Growth*. 189–190 (1998) 97–102. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00180-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00180-8).
- (62) S. ichi Nagahama, N. Iwasa, M. Senoh, T. Matsushita, Y. Sugimoto, H. Kiyoku, T. Kozaki, M. Sano, H. Matsumura, H. Umemoto, K. Chocho, T. Mukai, High-power and long-lifetime InGaN multi-quantum-well laser diodes grown on low-dislocation-density GaN substrates, *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* 39 (2000) L647. <https://doi.org/10.1143/jjap.39.l647>.
- (63) K. Hiramatsu, K. Nishiyama, M. Onishi, H. Mizutani, M. Narukawa, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, T. Maeda, Fabrication and characterization of low defect density GaN using facet-controlled epitaxial lateral overgrowth (FACELO), *J. Cryst. Growth*. 221 (2000) 316–326. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00707-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00707-7).
- (64) P. Gibart, Metal organic vapour phase epitaxy of GaN and lateral overgrowth, *Reports Prog. Phys.* 67 (2004) 667–715. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/67/5/R02>.
- (65) A. Kikuchi, M. Kawai, M. Tada, K. Kishino, InGaN/GaN multiple quantum disk nanocolumn light-emitting diodes grown on (111) Si substrate, *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* 43 (2004) L1524. <https://doi.org/10.1143/JJAP.43.L1524>.

- (66) H. Sekiguchi, K. Kishino, A. Kikuchi, GaN/AlGaN nanocolumn ultraviolet light-emitting diodes grown on n-(111) Si by RF-plasma-assisted molecular beam epitaxy, *Electron. Lett.* 44 (2008) 151–152. <https://doi.org/10.1049/el:20082930>.
- (67) K. Kishino, J. Kamimura, K. Kamiyama, Near-infrared InGaN nanocolumn light-emitting diodes operated at 1.46 μm, *Appl. Phys. Express.* 5 (2012) 031001. <https://doi.org/10.1143/APEX.5.031001>.
- (68) L. Rigutti, M. Tchernycheva, A. De Luna Bugallo, G. Jacopin, F.H. Julien, L.F. Zagonel, K. March, O. Stephan, M. Kociak, R. Songmuang, Ultraviolet photodetector based on GaN/AlN quantum disks in a single nanowire, *Nano Lett.* 10 (2010) 2939–2943. <https://doi.org/10.1021/nl1010977>.
- (69) R.S. Chen, H.Y. Chen, C.Y. Lu, K.H. Chen, C.P. Chen, L.C. Chen, Y.J. Yang, Ultrahigh photocurrent gain in m⁻axial GaN nanowires, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 223106. <https://doi.org/10.1063/1.2817595>.
- (70) S. Gradečak, F. Qian, Y. Li, H.G. Park, C.M. Lieber, GaN nanowire lasers with low lasing thresholds, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 1–3. <https://doi.org/10.1063/1.2115087>.
- (71) J.C. Johnson, H.J. Choi, K.P. Knutsen, R.D. Schaller, P. Yang, R.J. Saykally, Single gallium nitride nanowire lasers, *Nat. Mater.* 1 (2002) 106–110. <https://doi.org/10.1038/nmat728>.
- (72) V. Consonni, Self-induced growth of GaN nanowires by molecular beam epitaxy: A critical review of the formation mechanisms, *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* 7 (2013) 699–712. <https://doi.org/10.1002/pssr.201307237>.
- (73) F. Glas, Strain in nanowires and nanowire heterostructures, in: *Semicond. Semimetals*, Academic Press Inc., 2015: pp. 79–123. <https://doi.org/10.1016/bs.semsem.2015.09.004>.
- (74) A. Urban, J. Malindretos, J.H. Klein-Wiele, P. Simon, A. Rizzi, Ga-polar GaN nanocolumn arrays with semipolar faceted tips, *New J. Phys.* 16 (2014). <https://doi.org/10.1088/1367-2630/16/1/019501>.
- (75) J.K. Zettler, C. Hauswald, P. Corfdir, M. Musolino, L. Geelhaar, H. Riechert, O. Brandt, S. Fernández-Garrido, High-Temperature Growth of GaN Nanowires by Molecular Beam Epitaxy: Toward the Material Quality of Bulk GaN, *Cryst. Growth Des.* 15 (2015) 4104–4109. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00690>.
- (76) H. Sekiguchi, K. Kishino, A. Kikuchi, Ti-mask selective-area growth of GaN by RF-plasma-assisted molecular-beam epitaxy for fabricating regularly arranged InGaN/GaN nanocolumns, *Appl. Phys. Express.* 1 (2008) 1240021–1240023. <https://doi.org/10.1143/APEX.1.124002>.
- (77) K. Kishino, T. Hoshino, S. Ishizawa, A. Kikuchi, Selective-area growth of GaN nanocolumns on titanium-mask-patterned silicon (111) substrates by RF-plasma-assisted molecular-beam epitaxy, *Electron. Lett.* 44 (2008) 819–821. <https://doi.org/10.1049/el:20081323>.
- (78) S. Ishizawa, K. Kishino, A. Kikuchi, Selective-area growth of GaN nanocolumns on Si(111) substrates using nitrided Al nanopatterns by rf-plasma-assisted molecular-beam epitaxy, *Appl. Phys. Express.* 1 (2008). <https://doi.org/10.1143/APEX.1.015006>.
- (79) K. Kishino, S. Ishizawa, Selective-area growth of GaN nanocolumns on Si(111) substrates for application to nanocolumn emitters with systematic analysis of dislocation filtering effect of nanocolumns, *Nanotechnology.* 26 (2015) 225602–13. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/22/225602>.
- (80) T. Schumann, T. Gotschke, F. Limbach, T. Stoica, R. Calarco, Selective-area catalyst-free MBE growth of GaN nanowires using a patterned oxide layer, *Nanotechnology.* 22 (2011). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/9/095603>.
- (81) J.E. Kruse, L. Lymperakis, S. Eftychis, A. Adikimenakis, G. Doundoulakis, K. Tsagaraki, M. Androulidaki, A. Olziersky, P. Dimitrakakis, V. Ioannou-Sougleridis, P. Normand, T. Koukoula, T. Kehagias, P. Kominou, G. Konstantinidis, A. Georgakilas, Selective-area growth of GaN nanowires on SiO₂-masked Si (111) substrates by molecular beam epitaxy, *J. Appl. Phys.* 119 (2016) 224305. <https://doi.org/10.1063/1.4953594>.
- (82) N. Tamaki, A. Sonoda, A. Onodera, J. Motohisa, Influences of mask materials in selective-area RF-MBE growth for GaN nanowires, in: *Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE)*, 2016: pp. 1–1.

- <https://doi.org/10.1109/iciprm.2016.7528757>.
- (83) P. Aseev, Z. Gačević, A. Torres-Pardo, J.M. González-Calbet, E. Calleja, Improving optical performance of GaN nanowires grown by selective area growth homoepitaxy: Influence of substrate and nanowire dimensions, *Appl. Phys. Lett.* 108 (2016) 253109. <https://doi.org/10.1063/1.4954742>.
- (84) P. Frajtag, J.P. Samberg, N.A. El-Masry, N. Nepal, S.M. Bedair, Embedded voids formation by overgrowth on GaN nanowires for high-quality GaN films, *J. Cryst. Growth.* 322 (2011) 27–32. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.02.032>.
- (85) A. Koma, K. Sunouchi, T. Miyajima, Fabrication and characterization of heterostructures with subnanometer thickness, *Microelectron. Eng.* 2 (1984) 129–136. [https://doi.org/10.1016/0167-9317\(84\)90057-1](https://doi.org/10.1016/0167-9317(84)90057-1).
- (86) Y. Bitla, Y.H. Chu, MICAtronics: A new platform for flexible X-tronics, *FlatChem.* 3 (2017) 26–42. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2017.06.003>.
- (87) D. Liang, T. Wei, J. Wang, J. Li, Quasi van der Waals epitaxy nitride materials and devices on two dimension materials, *Nano Energy.* 69 (2020) 104463. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104463>.
- (88) A. Koma, K. Saiki, Y. Sato, Heteroepitaxy of a two-dimensional material on a three-dimensional material, *Appl. Surf. Sci.* 41–42 (1990) 451–456. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(89\)90102-5](https://doi.org/10.1016/0169-4332(89)90102-5).
- (89) T. Löher, Y. Tomm, C. Pettenkofer, W. Jaegermann, Van der Waals epitaxy of three-dimensional CdS on the two-dimensional layered substrate MoTe₂(0001), *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 555–557. <https://doi.org/10.1063/1.112294>.
- (90) M.I. Bakti Utama, Q. Zhang, J. Zhang, Y. Yuan, F.J. Belarre, J. Arbiol, Q. Xiong, Recent developments and future directions in the growth of nanostructures by van der Waals epitaxy, *Nanoscale.* 5 (2013) 3570–3588. <https://doi.org/10.1039/c3nr34011b>.
- (91) H. Boehm, R. Setton, E. Stumpp, Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds, W.-L. Ng, 1994.
- (92) P.R. Wallace, The band theory of graphite, *Phys. Rev.* 71 (1947) 622–634. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.622>.
- (93) A.J. Van Bommel, J.E. Crombeen, A. Van Tooren, LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface, *Surf. Sci.* 48 (1975) 463–472. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(75\)90419-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(75)90419-7).
- (94) K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field in atomically thin carbon films, *Science* (80-.). 306 (2004) 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
- (95) K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A.A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature.* 438 (2005) 197–200. <https://doi.org/10.1038/nature04233>.
- (96) J. Hass, W.A. De Heer, E.H. Conrad, The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene, *J. Phys. Condens. Matter.* 20 (2008). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/32/323202>.
- (97) M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, Graphene: New bridge between condensed matter physics and quantum electrodynamics, *Solid State Commun.* 143 (2007) 3–13. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.02.043>.
- (98) S. Latil, L. Henrard, Charge carriers in few-layer graphene films, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 036803. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.036803>.
- (99) S. V Morozov, K.S. Novoselov, M.I. Katsnelson, F. Schedin, D.C. Elias, J.A. Jaszczak, A.K. Geim, Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.016602>.
- (100) X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff, Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils,

Science (80-). 324 (2009) 1312–1314. <https://doi.org/10.1126/science.1171245>.

- (101) Z. Han, A. Kimouche, D. Kalita, A. Allain, H. Arjmandi-Tash, A. Reserbat-Plantey, L. Marty, S. Pairis, V. Reita, N. Bendiab, J. Coraux, V. Bouchiat, Homogeneous optical and electronic properties of graphene due to the suppression of multilayer patches during CVD on copper foils, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 964–970. <https://doi.org/10.1002/adfm.201301732>.
- (102) K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G.L. Kellogg, L. Ley, J.L. McChesney, T. Ohta, S.A. Reshanov, J. Röhrl, E. Rotenberg, A.K. Schmid, D. Waldmann, H.B. Weber, T. Seyller, Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide, *Nat. Mater.* 8 (2009) 203–207. <https://doi.org/10.1038/nmat2382>.
- (103) W. Cai, A.L. Moore, Y. Zhu, X. Li, S. Chen, L. Shi, R.S. Ruoff, Thermal transport in suspended and supported monolayer graphene grown by chemical vapor deposition, *Nano Lett.* 10 (2010) 1645–1651. <https://doi.org/10.1021/nl9041966>.
- (104) C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science (80-).* 321 (2008) 385–388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>.
- (105) C. Si, Z. Sun, F. Liu, Strain engineering of graphene: A review, *Nanoscale.* 8 (2016) 3207–3217. <https://doi.org/10.1039/c5nr07755a>.
- (106) T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim, Optical conductivity of graphene in the visible region of the spectrum, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 78 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.085432>.
- (107) R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim, Fine structure constant defines visual transparency of graphene, *Science (80-).* 320 (2008) 1308. <https://doi.org/10.1126/science.1156965>.
- (108) K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A.K. Geim, Two-dimensional atomic crystals, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 102 (2005) 10451–10453. <https://doi.org/10.1073/pnas.0502848102>.
- (109) I. Forbeaux, J. Themlin, J. Debever, Heteroepitaxial graphite on Interface formation through conduction-band electronic structure, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 58 (1998) 16396–16406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.16396>.
- (110) W. Chen, H. Xu, L. Liu, X. Gao, D. Qi, G. Peng, S.C. Tan, Y. Feng, K.P. Loh, A.T.S. Wee, Atomic structure of the 6H-SiC(0 0 1), *Surf. Sci.* 596 (2005) 176–186. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.09.013>.
- (111) C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A.Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, N. Alexei, M.E.H. Conrad, P.N. First, W.A. De Heer, Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 19912–19916. <https://doi.org/10.1021/jp040650f>.
- (112) S. Mou, J.J. Boeckl, L. Grazulis, B. Claflin, W. Lu, J.H. Park, W.C. Mitchel, Comparison of epitaxial graphene on Si-face and C-face 6H-SiC, in: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Cambridge University Press, 2011: pp. 51–58. <https://doi.org/10.1557/opl.2011.643>.
- (113) L.I. Johansson, C. Virojanadara, Properties of epitaxial graphene grown on C-face SiC compared to Si-face, *J. Mater. Res.* 29 (2014) 426–438. <https://doi.org/10.1557/jmr.2013.261>.
- (114) G.G. Jernigan, B.L. VanMil, J.L. Tedesco, J.G. Tischler, E.R. Glaser, A. Davidson, P.M. Campbell, D.K. Gaskill, Comparison of epitaxial graphene on si-face and C-face 4H SiC formed by ultrahigh vacuum and RF furnace production, *Nano Lett.* 9 (2009) 2605–2609. <https://doi.org/10.1021/nl900803z>.
- (115) X. Li, W. Cai, L. Colombo, R.S. Ruoff, Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling, *Nano Lett.* 9 (2009) 4268–4272. <https://doi.org/10.1021/nl902515k>.
- (116) J. Coraux, A.T. N'Diaye, C. Busse, T. Michely, Structural coherency of graphene on Ir(111), *Nano Lett.* 8 (2008) 565–570. <https://doi.org/10.1021/nl0728874>.

- (117) T. Oznuluer, E. Pince, E.O. Polat, O. Balci, O. Salihoglu, C. Kocabas, Synthesis of graphene on gold, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 183101. <https://doi.org/10.1063/1.3584006>.
- (118) R. Muñoz, C. Gómez-Aleixandre, Review of CVD Synthesis of Graphene, *Chem. Vap. Depos.* 19 (2013) 297–322. <https://doi.org/10.1002/cvde.201300051>.
- (119) Y. Chen, X.L. Gong, J.G. Gai, Progress and Challenges in Transfer of Large-Area Graphene Films, *Adv. Sci.* 3 (2016) 1–15. <https://doi.org/10.1002/advs.201500343>.
- (120) G.B. Barin, Y. Song, I.D.F. Gimenez, A.G.S. Filho, L.S. Barreto, J. Kong, Optimized graphene transfer: Influence of polymethylmethacrylate (PMMA) layer concentration and baking time on grapheme final performance, *Carbon N. Y.* 84 (2015) 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.11.040>.
- (121) G. Yang, L. Li, W.B. Lee, M.C. Ng, Structure of graphene and its disorders: a review, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 19 (2018) 613–648. <https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1494493>.
- (122) Z.Y. Al Balushi, T. Miyagi, Y.C. Lin, K. Wang, L. Calderin, G. Bhimanapati, J.M. Redwing, J.A. Robinson, The impact of graphene properties on GaN and AlN nucleation, *Surf. Sci.* 634 (2015) 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2014.11.020>.
- (123) J. Kim, C. Bayram, H. Park, C.W. Cheng, C. Dimitrakopoulos, J.A. Ott, K.B. Reuter, S.W. Bedell, D.K. Sadana, Principle of direct van der Waals epitaxy of single-crystalline films on epitaxial graphene, *Nat. Commun.* 5 (2014) 4836. <https://doi.org/10.1038/ncomms5836>.
- (124) Y. Kim, S.S. Cruz, K. Lee, B.O. Alawode, C. Choi, Y. Song, J.M. Johnson, C. Heidelberger, W. Kong, S. Choi, K. Qiao, I. Almansouri, E.A. Fitzgerald, J. Kong, A.M. Kolpak, J. Hwang, J. Kim, Remote epitaxy through graphene enables two-dimensional material-based layer transfer, *Nature.* 544 (2017) 340–343. <https://doi.org/10.1038/nature22053>.
- (125) S.N. Ā, T. Tabata, Y. Honda, M. Yamaguchi, H. Amano, GaN Nanowires Grown on a Graphite Substrate by Radio Frequency Molecular Beam Epitaxy (b) 500 nm, 52 (2013) 1–4.
- (126) S. Fernández-Garrido, M. Ramsteiner, G. Gao, L.A. Galves, B. Sharma, P. Corfdir, G. Calabrese, Z. De Souza Schiaber, C. Pfuller, A. Trampert, J.M.J. Lopes, O. Brandt, L. Geelhaar, Molecular Beam Epitaxy of GaN Nanowires on Epitaxial Graphene, *Nano Lett.* 17 (2017) 5213–5221. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b01196>.
- (127) T. Journot, H. Okuno, N. Mollard, A. Michon, R. Dagher, P. Gergaud, J. Dijon, A. V. Kolobov, B. Hyot, Remote epitaxy using graphene enables growth of stress-free GaN, *Nanotechnology.* 30 (2019). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab4501>.
- (128) T. Araki, S. Uchimura, J. Sakaguchi, Y. Nanishi, T. Fujishima, A. Hsu, K.K. Kim, T. Palacios, A. Pesquera, A. Centeno, A. Zurutuza, B.Z. Wang, X.L.Y. Wang, X.L.Y. Wang, RF-MBE growth of GaN on graphene/Si(100) substrates, 071001 (2014).
- (129) M. Heilmann, G. Sarau, M. Göbelt, M. Latzel, S. Sadhujan, C. Tessarek, S. Christiansen, Growth of GaN micro- and nanorods on graphene-covered sapphire: Enabling conductivity to semiconductor nanostructures on insulating substrates, *Cryst. Growth Des.* 15 (2015) 2079–2086. <https://doi.org/10.1021/cg5015219>.
- (130) M. Heilmann, A.M. Munshi, G. Sarau, M. Göbelt, C. Tessarek, V.T. Fauske, A.T.J. Van Helvoort, J. Yang, M. Latzel, B. Hoffmann, G. Conibeer, H. Weman, S. Christiansen, Vertically Oriented Growth of GaN Nanorods on Si Using Graphene as an Atomically Thin Buffer Layer, *Nano Lett.* 16 (2016) 3524–3532. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00484>.
- (131) T. Journot, V. Bouchiat, B. Gayral, J. Dijon, B. Hyot, Self-Assembled UV Photodetector Made by Direct Epitaxial GaN Growth on Graphene, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 18857–18862. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b01194>.
- (132) K. Chung, H. Beak, Y. Tchoe, H. Oh, H. Yoo, M. Kim, G.C. Yi, Growth and characterizations of GaN micro-rods on graphene films for flexible light emitting diodes, *APL Mater.* 2 (2014) 92512. <https://doi.org/10.1063/1.4894780>.

- (133) V. Kumaresan, L. Largeau, A. Madouri, F. Glas, H. Zhang, F. Oehler, A. Cavanna, A. Babichev, L. Travers, N. Gogneau, M. Tchernycheva, J.C. Harmand, Epitaxy of GaN Nanowires on Graphene, *Nano Lett.* 16 (2016) 4895–4902. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01453>.
- (134) Z. Luo, S. Kim, N. Kawamoto, A.M. Rappe, a T.C. Johnson, Growth Mechanism of Hexagonal Shape Graphene Flakes with Zigzag Edges Growth Mechanism of Hexagonal Shape Graphene Flakes with Zigzag Edges, *Growth (Lakeland)*. (2011) 9154–9160. <https://doi.org/10.1021/nn203381k>.
- (135) W. Yang, G. Chen, Z. Shi, C.C. Liu, L. Zhang, G. Xie, M. Cheng, D. Wang, R. Yang, D. Shi, K. Watanabe, T. Taniguchi, Y. Yao, Y. Zhang, G. Zhang, Epitaxial growth of single-domain graphene on hexagonal boron nitride, *Nat. Mater.* 12 (2013) 792–797. <https://doi.org/10.1038/nmat3695>.
- (136) D. Geng, H. Wang, G. Yu, Graphene single crystals: Size and morphology engineering, *Adv. Mater.* 27 (2015) 2821–2837. <https://doi.org/10.1002/adma.201405887>.
- (137) A. Ishii, T. Tatani, H. Asano, K. Nakada, Computational study for growth of GaN on graphite as 3D growth on 2D material, *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* 7 (2010) 347–350. <https://doi.org/10.1002/pssc.200982430>.
- (138) Y. Gohda, S. Tsuneyuki, Structural phase transition of graphene caused by GaN epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 053111–4. <https://doi.org/10.1063/1.3680100>.
- (139) X. Wu, G. Zhong, L. D'Arسيé, H. Sugime, S. Esconjauregui, A.W. Robertson, J. Robertson, Growth of Continuous Monolayer Graphene with Millimeter-sized Domains Using Industrially Safe Conditions, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep21152>.
- (140) C. Wang, W. Chen, C. Han, G. Wang, B. Tang, C. Tang, Y. Wang, W. Zou, X.-A. Zhang, S. Qin, S. Chang, L. Wang, Growth of Millimeter-Size Single Crystal Graphene on Cu Foils by Circumfluence Chemical Vapor Deposition, (n.d.). <https://doi.org/10.1038/srep04537>.
- (141) Y.H. Zhang, Z.Y. Chen, B. Wang, Y.W. Wu, Z. Jin, X.Y. Liu, G.H. Yu, Controllable growth of millimeter-size graphene domains on Cufoil, *Mater. Lett.* 96 (2013) 149–151. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.01.024>.
- (142) A. Mohsin, L. Liu, P. Liu, W. Deng, I.N. Ivanov, G. Li, O.E. Dyck, G. Duscher, J.R. Dunlap, K. Xiao, G. Gu, Synthesis of millimeter-size hexagon-shaped graphene single crystals on resolidified copper, *ACS Nano*. 7 (2013) 8924–8931. <https://doi.org/10.1021/nn4034019>.
- (143) D. Geng, B. Wu, Y. Guo, L. Huang, Y. Xue, J. Chen, G. Yu, L. Jiang, W. Hu, Y. Liu, Uniform hexagonal graphene flakes and films grown on liquid copper surface, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 109 (2012) 7992–7996. <https://doi.org/10.1073/pnas.1200339109>.
- (144) Y.A. Wu, Y. Fan, S. Speller, G.L. Creeth, J.T. Sadowski, K. He, A.W. Robertson, C.S. Allen, J.H. Warner, Large single crystals of graphene on melted copper using chemical vapor deposition, *ACS Nano*. 6 (2012) 5010–5017. <https://doi.org/10.1021/nn3016629>.
- (145) T. Liang, C. Luan, H. Chen, M. Xu, Exploring oxygen in graphene chemical vapor deposition synthesis, *Nanoscale*. 9 (2017) 3719–3735. <https://doi.org/10.1039/c7nr00188f>.
- (146) R.J. Chang, C.H. Lee, M.K. Lee, C.W. Chen, C.Y. Wen, Effects of surface oxidation of Cu substrates on the growth kinetics of graphene by chemical vapor deposition, *Nanoscale*. 9 (2017) 2324–2329. <https://doi.org/10.1039/c6nr09341h>.
- (147) V.E. Calado, G.F. Schneider, A.M.M.G. Theulings, C. Dekker, L.M.K. Vandersypen, Formation and control of wrinkles in graphene by the wedging transfer method, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 103116. <https://doi.org/10.1063/1.4751982>.
- (148) V. Kumaresan, Novel substrates for growth of III-Nitride materials Novel substrates for growth of III-Nitride materials Présentée par Vishnuvarthan KUMARESAN, (2017).
- (149) Y. Zhu, H. Ji, H.M. Cheng, R.S. Ruoff, Mass production and industrial applications of graphene materials,

- Natl. Sci. Rev. 5 (2018) 90–101. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwx055>.
- (150) S. Deng, V. Berry, Wrinkled, rippled and crumpled graphene: An overview of formation mechanism, electronic properties, and applications, *Mater. Today*. 19 (2016) 197–212. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.10.002>.
- (151) O. Frank, J. Vejpravova, V. Holy, L. Kavan, M. Kalbac, Interaction between graphene and copper substrate: The role of lattice orientation, *Carbon N. Y.* 68 (2014) 440–451. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.11.020>.
- (152) A. V. Blant, O.H. Hughes, T.S. Cheng, S. V Novikov, C.T. Foxon, Nitrogen species from radio frequency plasma sources used for molecular beam epitaxy growth of GaN, *Plasma Sources Sci. Technol.* 9 (2000) 12–17. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/9/1/303>.
- (153) L. Largeau, E. Galopin, N. Gogneau, L. Travers, F. Glas, J.C. Harmand, N-polar GaN nanowires seeded by Al droplets on Si(111), *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 2724–2729. <https://doi.org/10.1021/cg300212d>.
- (154) R. Calarco, R.J. Meijers, R.K. Debnath, T. Stoical, E. Sutter, H. Lüth, Nucleation and growth of GaN nanowires on Si(111) performed by molecular beam epitaxy, *Nano Lett.* 7 (2007) 2248–2251. <https://doi.org/10.1021/nl0707398>.
- (155) V. Consonni, M. Knelangen, L. Geelhaar, A. Trampert, H. Riechert, Nucleation mechanisms of epitaxial GaN nanowires: Origin of their self-induced formation and initial radius, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 81 (2010). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.085310>.
- (156) K. Hestroffer, C. Leclere, V. Cantelli, C. Bougerol, H. Renevier, B. Daudin, In situ study of self-assembled GaN nanowires nucleation on Si(111) by plasma-assisted molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 212107. <https://doi.org/10.1063/1.4721521>.
- (157) M. Sobanska, V.G. Dubrovskii, G. Tchutchulashvili, K. Klosek, Z.R. Zytewicz, Analysis of Incubation Times for the Self-Induced Formation of GaN Nanowires: Influence of the Substrate on the Nucleation Mechanism, *Cryst. Growth Des.* 16 (2016) 7205–7211. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b01396>.
- (158) C. Chèze, L. Geelhaar, A. Trampert, H. Riechert, In situ investigation of self-induced GaN nanowire nucleation on Si, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 043101. <https://doi.org/10.1063/1.3464956>.
- (159) M. Sobanska, S. Fernández-Garrido, Z.R. Zytewicz, G. Tchutchulashvili, S. Gieraltowska, O. Brandt, L. Geelhaar, Self-assembled growth of GaN nanowires on amorphous Al_xO_y: from nucleation to the formation of dense nanowire ensembles, *Nanotechnology*. 27 (2016). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/32/325601>.
- (160) S. Fernández-Garrido, J.K. Zettler, L. Geelhaar, O. Brandt, Monitoring the formation of nanowires by line-of-sight quadrupole mass spectrometry: A comprehensive description of the temporal evolution of GaN nanowire ensembles, *Nano Lett.* 15 (2015) 1930–1937. <https://doi.org/10.1021/nl504778s>.
- (161) M. Sobanska, K. Klosek, J. Borysiuk, S. Kret, G. Tchutchulasvili, S. Gieraltowska, Z.R. Zytewicz, Enhanced catalyst-free nucleation of GaN nanowires on amorphous Al₂O₃ by plasma-assisted molecular beam epitaxy, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 043517. <https://doi.org/10.1063/1.4863456>.
- (162) T. Stoica, E. Sutter, R.J. Meijers, R.K. Debnath, R. Calarco, H. Lüth, D. Grützmacher, Interface and wetting layer effect on the catalyst-free nucleation and growth of GaN nanowires, *Small*. 4 (2008) 751–754. <https://doi.org/10.1002/sml.200700936>.
- (163) V. Consonni, A. Trampert, L. Geelhaar, H. Riechert, Physical origin of the incubation time of self-induced GaN nanowires, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3610964>.
- (164) V. Kumaresan, L. Largeau, F. Oehler, H. Zhang, O. Mauguin, F. Glas, N. Gogneau, M. Tchernycheva, J.-C. Harmand, Self-induced growth of vertical GaN nanowires on silica., *Nanotechnology*. 27 (2016) 135602. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/13/135602>.
- (165) O. Landré, C. Bougerol, H. Renevier, B. Daudin, Nucleation mechanism of GaN nanowires grown on (111) Si by molecular beam epitaxy, *Nanotechnology*. 20 (2009) 415602. <https://doi.org/10.1088/0957->

4484/20/41/415602.

- (166) R.K. Debnath, R. Meijers, T. Richter, T. Stoica, R. Calarco, H. Lüth, Mechanism of molecular beam epitaxy growth of GaN nanowires on Si(111), *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 123117. <https://doi.org/10.1063/1.2715119>.
- (167) K.A. Bertness, A. Roshko, L.M. Mansfield, T.E. Harvey, N.A. Sanford, Mechanism for spontaneous growth of GaN nanowires with molecular beam epitaxy, *J. Cryst. Growth.* 310 (2008) 3154–3158. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.03.033>.
- (168) J. Ristić, E. Calleja, S. Fernández-Garrido, L. Cerutti, A. Trampert, U. Jahn, K.H. Ploog, On the mechanisms of spontaneous growth of III-nitride nanocolumns by plasma-assisted molecular beam epitaxy, *J. Cryst. Growth.* 310 (2008) 4035–4045. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.05.057>.
- (169) R. Songmuang, T. Ben, B. Daudin, D. Gonzalez, E. Monroy, Identification of III-N nanowire growth kinetics via a marker technique, *Nanotechnology.* 21 (2010) 295605. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/29/295605>.
- (170) R. Mata, K. Hestroffer, J. Budagosky, A. Cros, C. Bougerol, H. Renevier, B. Daudin, Nucleation of GaN nanowires grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy: The effect of temperature, *J. Cryst. Growth.* 334 (2011) 177–180. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.08.015>.
- (171) M. Tchernycheva, C. Sartel, G. Cirlin, L. Travers, G. Patriarche, J.C. Harmand, L.S. Dang, J. Renard, B. Gayral, L. Nevou, F. Julien, Growth of GaN free-standing nanowires by plasma-assisted molecular beam epitaxy: Structural and optical characterization, *Nanotechnology.* 18 (2007) 385306–385313. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/38/385306>.
- (172) E. Galopin, L. Largeau, G. Patriarche, L. Travers, F. Glas, J.C. Harmand, Morphology of self-catalyzed GaN nanowires and chronology of their formation by molecular beam epitaxy, *Nanotechnology.* 22 (2011) 245606. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/24/245606>.
- (173) L. Lymperakis, J. Neugebauer, Large anisotropic adatom kinetics on nonpolar GaN surfaces: Consequences for surface morphologies and nanowire growth, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 79 (2009). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.241308>.
- (174) R. Songmuang, O. Landré, B. Daudin, From nucleation to growth of catalyst-free GaN nanowires on thin AlN buffer layer, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 10–13. <https://doi.org/10.1063/1.2817941>.
- (175) V. Consonni, V.G. Dubrovskii, A. Trampert, L. Geelhaar, H. Riechert, Quantitative description for the growth rate of self-induced GaN nanowires, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 85 (2012) 155313. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.155313>.
- (176) S. Fernández-Garrido, V.M. Kaganer, K.K. Sabelfeld, T. Gotschke, J. Grandal, E. Calleja, L. Geelhaar, O. Brandt, Self-regulated radius of spontaneously formed GaN nanowires in molecular beam epitaxy, *Nano Lett.* 13 (2013) 3274–3280. <https://doi.org/10.1021/nl401483e>.
- (177) E. Iliopoulos, A. Adikimenakis, E. Dimakis, K. Tsagaraki, G. Konstantinidis, A. Georgakilas, Active nitrogen species dependence on radiofrequency plasma source operating parameters and their role in GaN growth, in: *J. Cryst. Growth, North-Holland, 2005*: pp. 426–430. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.01.013>.
- (178) J. Osaka, M.S. Kumar, H. Toyoda, T. Ishijima, H. Sugai, T. Mizutani, Role of atomic nitrogen during GaN growth by plasma-assisted molecular beam epitaxy revealed by appearance mass spectrometry, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 172114. <https://doi.org/10.1063/1.2734390>.
- (179) J. Wei, R. Neumann, X. Wang, S. Li, S. Fündling, S. Merzsch, M.A.M. Al-Suleiman, Ü. Sökmen, H.H. Wehmann, A. Waag, Polarity analysis of GaN nanorods by photo-assisted Kelvin probe force microscopy, *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* 8 (2011) 2157–2159. <https://doi.org/10.1002/pssc.201000982>.
- (180) D. Li, M. Sumiya, K. Yoshimura, Y. Suzuki, Y. Fukuda, S. Fuke, Characteristics of the GaN polar surface

- during an etching process in KOH solution, *Phys. Status Solidi Appl. Res.* 180 (2000) 357–362. [https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200007\)180:1<357::AID-PSSA357>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200007)180:1<357::AID-PSSA357>3.0.CO;2-F).
- (181) T. Auzelle, B. Haas, A. Minj, C. Bougerol, J.-L. Rouvière, A. Cros, J. Colchero, B. Daudin, The influence of AlN buffer over the polarity and the nucleation of self-organized GaN nanowires, *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 245303. <https://doi.org/10.1063/1.4923024>.
- (182) D. Li, M. Sumiya, S. Fuke, D. Yang, D. Que, Y. Suzuki, Y. Fukuda, Selective etching of GaN polar surface in potassium hydroxide solution studied by x-ray photoelectron spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 4219–4223. <https://doi.org/10.1063/1.1402966>.
- (183) S.-C. Han, J.-K. Kim, J.Y. Kim, K.-K. Kim, H. Tampo, S. Niki, J.-M. Lee, Formation of Hexagonal Pyramids and Pits on V-/VI-Polar and III-/II-Polar GaN/ZnO Surfaces by Wet Etching, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) D60. <https://doi.org/10.1149/1.3253564>.
- (184) L. Mancini, M. Morassi, C. Sinito, O. Brandt, L. Geelhaar, H.G. Song, Y.H. Cho, N. Guan, A. Cavanna, J. Njeim, A. Madouri, C. Barbier, L. Largeau, A. Babichev, F.H. Julien, L. Travers, F. Oehler, N. Gogneau, J.C. Harmand, M. Tchernycheva, Optical properties of GaN nanowires grown on chemical vapor deposited-graphene, *Nanotechnology.* 30 (2019). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab0570>.
- (185) E. Calleja, M.A. Sánchez-García, F.J. Sánchez, F. Calle, F.B. Naranjo, E. Muñoz, U. Jahn, K. Ploog, Luminescence properties and defects in GaN nanocolumns grown by molecular beam epitaxy, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 62 (2000) 16826–16834. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.16826>.
- (186) J.K. Zettler, P. Corfdir, L. Geelhaar, H. Riechert, O. Brandt, S. Fernández-Garrido, Improved control over spontaneously formed GaN nanowires in molecular beam epitaxy using a two-step growth process, *Nanotechnology.* 26 (2015) 445604. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/44/445604>.
- (187) B. Jenichen, O. Brandt, C. Pfüller, P. Dogan, M. Knelangen, A. Trampert, Macro-and micro-strain in GaN nanowires on Si(111), *Nanotechnology.* 22 (2011) 4–9. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/29/295714>.
- (188) J.E. Van Nostrand, K.L. Averett, R. Cortez, J. Boeckl, C.E. Stutz, N.A. Sanford, A. V Davydov, J.D. Albrecht, Molecular beam epitaxial growth of high-quality GaN nanocolumns, in: *J. Cryst. Growth*, 2006: pp. 500–503. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.11.073>.
- (189) M. Morassi, Croissance de nanofils InGa_N pour les dispositifs de récupération d'énergie photovoltaïques et piézoélectriques, (2018). <http://www.theses.fr/2018SACLS249/document>.
- (190) R. Dwilinski, R. Doradzinski, J. Garczynski, L.P. Sierzputowski, M. Zajac, M. Rudzinski, Homoepitaxy on bulk ammonothermal GaN, *J. Cryst. Growth.* 311 (2009) 3058–3062. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.01.078>.
- (191) J. Lähnemann, U. Jahn, O. Brandt, T. Flissikowski, P. Dogan, H.T. Grahn, Luminescence associated with stacking faults in GaN, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 47 (2014). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/42/423001>.
- (192) T. Auzelle, B. Haas, M. Den Hertog, J.-L.L. Rouvière, B. Daudin, B. Gayral, Attribution of the 3.45eV GaN nanowires luminescence to inversion domain boundaries, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 051904. <https://doi.org/10.1063/1.4927826>.
- (193) A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S.K. Saha, U. V. Waghmare, K.S. Novoselov, H.R. Krishnamurthy, A.K. Geim, A.C. Ferrari, A.K. Sood, Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 210–215. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.67>.
- (194) Y.C. Lin, C.C. Lu, C.H. Yeh, C. Jin, K. Suenaga, P.W. Chiu, Graphene annealing: How clean can it be?, *Nano Lett.* 12 (2012) 414–419. <https://doi.org/10.1021/nl203733r>.
- (195) Z.H. Ni, H.M. Wang, Z.Q. Luo, Y.Y. Wang, T. Yu, Y.H. Wu, Z.X. Shen, The effect of vacuum annealing on graphene, *J. Raman Spectrosc.* 41 (2010) 479–483. <https://doi.org/10.1002/jrs.2485>.
- (196) J.E. Lee, G. Ahn, J. Shim, Y.S. Lee, S. Ryu, Optical separation of mechanical strain from charge doping in

- graphene, *Nat. Commun.* 3 (2012) 1–8. <https://doi.org/10.1038/ncomms2022>.
- (197) T.M.G. Mohiuddin, A. Lombardo, R.R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D.M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K.S. Novoselov, A.K. Geim, A.C. Ferrari, Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 79 (2009) 205433. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.205433>.
- (198) M. Huang, H. Yan, C. Chen, D. Song, T.F. Heinz, J. Hone, Phonon softening and crystallographic orientation of strained graphene studied by Raman spectroscopy, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 106 (2009) 7304–7308. <https://doi.org/10.1073/pnas.0811754106>.
- (199) H.G. Kim, K.D. Kihm, W. Lee, G. Lim, S. Cheon, W. Lee, K.R. Pyun, S.H. Ko, S. Shin, Effect of graphene-substrate conformity on the in-plane thermal conductivity of supported graphene, *Carbon N. Y.* 125 (2017) 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.09.033>.
- (200) S. Ryu, L. Liu, S. Berciaud, Y.J. Yu, H. Liu, P. Kim, G.W. Flynn, L.E. Brus, Atmospheric oxygen binding and hole doping in deformed graphene on a SiO₂ substrate, *Nano Lett.* 10 (2010) 4944–4951. <https://doi.org/10.1021/nl1029607>.
- (201) J. Hong, M.K. Park, E.J. Lee, D. Lee, D.S. Hwang, S. Ryu, Origin of new broad raman D and G Peaks in annealed graphene, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1–5. <https://doi.org/10.1038/srep02700>.
- (202) D. Abdula, T. Ozel, K. Kang, D.G. Cahill, M. Shim, Environment-induced effects on the temperature dependence of Raman spectra of single-layer graphene, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 20131–20134. <https://doi.org/10.1021/jp809501e>.
- (203) Y. Shi, X. Dong, P. Chen, J. Wang, L.J. Li, Effective doping of single-layer graphene from underlying SiO₂ substrates, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 79 (2009) 115402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.115402>.
- (204) H. Yan, P.C. Ku, Z.Y. Gan, S. Liu, P. Li, Strain effects in gallium nitride adsorption on defective and doped graphene: First-principles calculations, *Crystals.* 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/cryst8020058>.
- (205) K. Nakada, A. Ishii, Migration of adatom adsorption on graphene using DFT calculation, *Solid State Commun.* 151 (2011) 13–16. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.10.036>.
- (206) A. Ishii, T. Tatani, K. Nakada, Density functional calculation for growth of GaN on graphite as 3D growth on 2D material, *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* 8 (2011) 1585–1588. <https://doi.org/10.1002/pssc.201000918>.
- (207) H.M. Jeong, J.W. Lee, W.H. Shin, Y.J. Choi, H.J. Shin, J.K. Kang, J.W. Choi, Nitrogen-doped graphene for high-performance ultracapacitors and the importance of nitrogen-doped sites at basal planes, *Nano Lett.* 11 (2011) 2472–2477. <https://doi.org/10.1021/nl2009058>.
- (208) F. Joucken, Y. Tison, J. Lagoute, J. Dumont, D. Cabosart, B. Zheng, V. Repain, C. Chacon, Y. Girard, A.R. Botello-Méndez, S. Rousset, R. Sporken, J.C. Charlier, L. Henrard, Localized state and charge transfer in nitrogen-doped graphene, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 85 (2012) 1–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.161408>.
- (209) H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterization, and its potential applications, *ACS Catal.* 2 (2012) 781–794. <https://doi.org/10.1021/cs200652y>.
- (210) Z. Zafar, Z.H. Ni, X. Wu, Z.X. Shi, H.Y. Nan, J. Bai, L.T. Sun, Evolution of Raman spectra in nitrogen doped graphene, *Carbon N. Y.* 61 (2013) 57–62. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.04.065>.
- (211) S. Fernández-Garrido, J. Grandal, E. Calleja, M.A. Sánchez-García, D. López-Romero, A growth diagram for plasma-assisted molecular beam epitaxy of GaN nanocolumns on Si(111), *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 126102. <https://doi.org/10.1063/1.3267151>.
- (212) M. Sobanska, K.P. Korona, Z.R. Zytewicz, K. Klosek, G. Tchutchulashvili, Kinetics of self-induced

- nucleation and optical properties of GaN nanowires grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy on amorphous Al_xO_y, *J. Appl. Phys.* 118 (2015) 184303. <https://doi.org/10.1063/1.4935522>.
- (213) V.G. Dubrovskii, N. V Sibirev, Size distributions, scaling properties, and Bartelt-Evans singularities in irreversible growth with size-dependent capture coefficients, *Phys. Rev. B.* 89 (2014) 54305. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.054305>.
- (214) N. Mounet, N. Marzari, First-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamic properties of diamond, graphite, and derivatives, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 71 (2005) 1–14. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.205214>.
- (215) P.R. Shaina, L. George, V. Yadav, M. Jaiswal, Estimating the thermal expansion coefficient of graphene: The role of graphene-substrate interactions, *J. Phys. Condens. Matter.* 28 (2016). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/8/085301>.
- (216) Y. Magnin, G.D. Förster, F. Rabilloud, F. Calvo, A. Zappelli, C. Bichara, Thermal expansion of free-standing graphene: Benchmarking semi-empirical potentials, *J. Phys. Condens. Matter.* 26 (2014). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/18/185401>.
- (217) J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, S. Roth, The structure of suspended graphene sheets, *Nature.* 446 (2007) 60–63. <https://doi.org/10.1038/nature05545>.
- (218) V. Geringer, M. Liebmann, T. Echtermeyer, S. Runte, M. Schmidt, R. Rückamp, M.C. Lemme, M. Morgenstern, Intrinsic and extrinsic corrugation of monolayer graphene deposited on SiO₂, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.076102>.
- (219) H. Yan, C.C. Liu, K.K. Bai, X. Wang, M. Liu, W. Yan, L. Meng, Y. Zhang, Z. Liu, R.F. Dou, J.C. Nie, Y. Yao, L. He, Electronic structures of graphene layers on a metal foil: The effect of atomic-scale defects, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4824206>.
- (220) L. Zhao, R. He, K.T. Rim, T. Schiros, K.S. Kim, H. Zhou, C. Gutiérrez, S.P. Chockalingam, C.J. Arguello, L. Pálková, D. Nordlund, M.S. Hybertsen, D.R. Reichman, T.F. Heinz, P. Kim, A. Pinczuk, G.W. Flynn, A.N. Pasupathy, Visualizing individual nitrogen dopants in monolayer graphene, *Science* (80-.). 333 (2011) 999–1003. <https://doi.org/10.1126/science.1208759>.
- (221) NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Database, Version 3.5, (n.d.). <https://srdata.nist.gov/xps/> (accessed January 8, 2021).
- (222) W. Xie, L.T. Weng, K.M. Ng, C.K. Chan, C.M. Chan, Clean graphene surface through high temperature annealing, *Carbon N. Y.* 94 (2015) 740–748. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.07.046>.
- (223) Y. Wang, Y. Shao, D.W. Matson, J. Li, Y. Lin, Nitrogen-doped graphene and its application in electrochemical biosensing, *ACS Nano.* 4 (2010) 1790–1798. <https://doi.org/10.1021/nn100315s>.
- (224) B.J. Matsoso, K. Ranganathan, B.K. Mutuma, T. Leretholi, G. Jones, N.J. Coville, Time-dependent evolution of the nitrogen configurations in N-doped graphene films, *RSC Adv.* 6 (2016) 106914–106920. <https://doi.org/10.1039/c6ra24094a>.
- (225) Y.F. Lu, S.T. Lo, J.C. Lin, W. Zhang, J.Y. Lu, F.H. Liu, C.M. Tseng, Y.H. Lee, C. Te Liang, L.J. Li, Nitrogen-doped graphene sheets grown by chemical vapor deposition: Synthesis and influence of nitrogen impurities on carrier transport, *ACS Nano.* 7 (2013) 6522–6532. <https://doi.org/10.1021/nn402102y>.
- (226) M. Scardamaglia, B. Aleman, M. Amati, C. Ewels, P. Pochet, N. Reckinger, J.F. Colomer, T. Skaltsas, N. Tagmatarchis, R. Snyders, L. Gregoratti, C. Bittencourt, Nitrogen implantation of suspended graphene flakes: Annealing effects and selectivity of sp² nitrogen species, *Carbon N. Y.* 73 (2014) 371–381. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.02.078>.
- (227) C.P. Ewels, D. Erbahar, P. Wagner, X. Rocquefelte, R. Arenal, P. Pochet, M. Rayson, M. Scardamaglia, C. Bittencourt, P. Briddon, Nitrogen segregation in nanocarbons, *Faraday Discuss.* 173 (2014) 215–232. <https://doi.org/10.1039/c4fd00111g>.

- (228) N. Soin, S. Sinha Roy, S. Roy, K.S. Hazra, D.S. Misra, T.H. Lim, C.J. Hetherington, J.A. McLaughlin, Enhanced and stable field emission from in situ nitrogen-doped few-layered graphene nanoflakes, *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 5366–5372. <https://doi.org/10.1021/jp110476m>.
- (229) F. Joucken, Y. Tison, P. Le Fèvre, A. Tejada, A. Taleb-Ibrahimi, E. Conrad, V. Repain, C. Chacon, A. Bellec, Y. Girard, S. Rousset, J. Ghijsen, R. Sporken, H. Amara, F. Ducastelle, J. Lagoute, Charge transfer and electronic doping in nitrogen-doped graphene, *Sci. Rep.* 5 (2015) 14564. <https://doi.org/10.1038/srep14564>.
- (230) S.W. King, J.P. Barnak, M.D. Bremser, K.M. Tracy, C. Ronning, R.F. Davis, R.J. Nemanich, Cleaning of AlN and GaN surfaces, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 5248–5260. <https://doi.org/10.1063/1.368814>.
- (231) G. Moldovan, M.J. Roe, I. Harrison, M. Kappers, C.J. Humphreys, P.D. Brown, Effects of KOH etching on the properties of Ga-polar n-GaN surfaces, *Philos. Mag.* 86 (2006) 2315–2327. <https://doi.org/10.1080/14786430500522628>.
- (232) C.H. Schulz, T.H. Schmidt, J.I. Flege, N. Berner, C.H. Tessarek, D. Hommel, J. Falta, Oxide removal from GaN(0001) surfaces, *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* 6 (2009) S305–S308. <https://doi.org/10.1002/pssc.200880845>.
- (233) X. Wang, X. Li, L. Zhang, Y. Yoon, P.K. Weber, H. Wang, J. Guo, H. Dai, N-doping of graphene through electrothermal reactions with ammonia, *Science* (80-.). 324 (2009) 768–771. <https://doi.org/10.1126/science.1170335>.
- (234) T. Zhou, In Situ Synchrotron X-ray Scattering of SiGe NWs : Growth, Strain and Bending, 2015.
- (235) A. V Blant, O.H. Hughes, T.S. Cheng, S. V Novikov, C.T. Foxon, Plasma Sources Science and Technology Nitrogen species from radio frequency plasma sources used for molecular beam epitaxy growth of GaN, 2000.
- (236) M. Pozzo, D. Alfè, P. Lacovig, P. Hofmann, S. Lizzit, A. Baraldi, Thermal expansion of supported and freestanding graphene: Lattice constant versus interatomic distance, *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.135501>.
- (237) K. V. Zakharchenko, M.I. Katsnelson, A. Fasolino, Finite temperature lattice properties of graphene beyond the quasiharmonic approximation, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.046808>.
- (238) T. Schumann, M. Dubsloff, M.H. Oliveira, M. Hanke, J.M.J. Lopes, H. Riechert, Effect of buffer layer coupling on the lattice parameter of epitaxial graphene on SiC(0001), *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 90 (2014) 41403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.041403>.
- (239) N. Ferralis, R. Maboudian, C. Carraro, Determination of substrate pinning in epitaxial and supported graphene layers via Raman scattering, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 83 (2011). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.081410>.
- (240) Y. Okada, Y. Tokumaru, Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K, *J. Appl. Phys.* 56 (1984) 314–320. <https://doi.org/10.1063/1.333965>.
- (241) D. Yoon, Y.W. Son, H. Cheong, Negative thermal expansion coefficient of graphene measured by raman spectroscopy, *Nano Lett.* 11 (2011) 3227–3231. <https://doi.org/10.1021/nl201488g>.
- (242) Y.R. Lee, J.X. Huang, J.C. Lin, J.R. Lee, Study of the Substrate-Induced Strain of As-Grown Graphene on Cu(100) Using Temperature-Dependent Raman Spectroscopy: Estimating the Mode Grüneisen Parameter with Temperature, *J. Phys. Chem. C*. 121 (2017) 27427–27436. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08170>.
- (243) M. Leszczynski, T. Suski, H. Teisseyre, P. Perlin, I. Grzegory, J. Jun, S. Porowski, T.D. Moustakas, Thermal expansion of gallium nitride, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 4909–4911. <https://doi.org/10.1063/1.357273>.
- (244) C. Roder, S. Einfeldt, S. Figge, D. Hommel, Temperature dependence of the thermal expansion of GaN, (n.d.). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.085218>.

- (245) F. Glas, Critical dimensions for the plastic relaxation of strained axial heterostructures in free-standing nanowires, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 74 (2006) 2–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.121302>.
- (246) H. Ye, Z. Yu, Plastic relaxation of mixed dislocation in axial nanowire heterostructures using Peach-Koehler approach, *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* 8 (2014) 445–448. <https://doi.org/10.1002/pssr.201409072>.
- (247) V.G. Dubrovskii, V. Consonni, L. Geelhaar, A. Trampert, H. Riechert, Scaling growth kinetics of self-induced GaN nanowires, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.3701591>.
- (248) S. Besendörfer, E. Meissner, A. Lesnik, J. Friedrich, A. Dadgar, T. Erlbacher, Methodology for the investigation of threading dislocations as a source of vertical leakage in AlGaIn/GaN-HEMT heterostructures for power devices, *J. Appl. Phys.* 125 (2019) 095704. <https://doi.org/10.1063/1.5065442>.
- (249) S.J. Pearton, J.C. Zolper, R.J. Shul, F. Ren, GaN: Processing, defects, and devices, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 1–78. <https://doi.org/10.1063/1.371145>.
- (250) V. Moroz, H.Y. Wong, M. Choi, N. Braga, R. V. Mickevicius, Y. Zhang, T. Palacios, The Impact of Defects on GaN Device Behavior: Modeling Dislocations, Traps, and Pits, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 5 (2016) P3142–P3148. <https://doi.org/10.1149/2.0211604jss>.
- (251) A.P. Zhang, L.B. Rowland, E.B. Kaminsky, V. Tilak, J.C. Grande, J. Teetsov, A. Vertiatchikh, L.F. Eastman, Correlation of device performance and defects in AlGaIn/GaN high-electron mobility transistors, in: *J. Electron. Mater.*, Minerals, Metals and Materials Society, 2003: pp. 388–394. <https://doi.org/10.1007/s11664-003-0163-6>.
- (252) J.W.P. Hsu, M.J. Manfra, D. V Lang, S. Richter, S.N.G. Chu, A.M. Sergent, R.N. Kleiman, L.N. Pfeiffer, R.J. Molnar, Inhomogeneous spatial distribution of reverse bias leakage in GaN Schottky diodes, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1685–1687. <https://doi.org/10.1063/1.1356450>.
- (253) S. Keller, H. Li, M. Laurent, Y. Hu, N. Pfaff, J. Lu, D.F. Brown, N.A. Fichtenbaum, J.S. Speck, S.P. Denbaars, U.K. Mishra, Recent progress in metal-organic chemical vapor deposition of (0001⁻) N-polar group-III nitrides, *Semicond. Sci. Technol.* 29 (2014). <https://doi.org/10.1088/0268-1242/29/11/113001>.
- (254) M.H. Wong, S. Keller, N.S. Dasgupta, D.J. Denninghoff, S. Kolluri, D.F. Brown, J. Lu, N.A. Fichtenbaum, E. Ahmadi, U. Singiseti, A. Chini, S. Rajan, S.P. Denbaars, J.S. Speck, U.K. Mishra, N-polar GaN epitaxy and high electron mobility transistors, *Semicond. Sci. Technol.* 28 (2013) 74009. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/28/7/074009>.
- (255) B. Romanczyk, S. Wienecke, M. Guidry, H. Li, E. Ahmadi, X. Zheng, S. Keller, U.K. Mishra, Demonstration of Constant 8 W/mm Power Density at 10, 30, and 94 GHz in State-of-the-Art Millimeter-Wave N-Polar GaN MISHEMTs, *IEEE Trans. Electron Devices.* 65 (2018) 45–50. <https://doi.org/10.1109/TED.2017.2770087>.
- (256) S.H. Yen, Y.K. Kuo, M.L. Tsai, T.C. Hsu, Investigation of violet InGaIn laser diodes with normal and reversed polarizations, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 201118. <https://doi.org/10.1063/1.2815652>.
- (257) M.L. Reed, E.D. Readinger, H. Shen, M. Wraback, A. Syrkina, A. Usikov, O. V. Kovalenkov, V.A. Dmitriev, N-InGaIn/p-GaN single heterostructure light emitting diode with p -side down, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 133505. <https://doi.org/10.1063/1.2992582>.
- (258) S. Krishnamoorthy, D.N. Nath, F. Akyol, P.S. Park, M. Esposito, S. Rajan, Polarization-engineered GaIn/InGaIn/GaN tunnel diodes, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 203502. <https://doi.org/10.1063/1.3517481>.
- (259) M. Eickhoff, J. Schalwig, G. Steinhoff, O. Weidemann, L. Görgens, R. Neuberger, M. Hermann, B. Baur, G. Müller, O. Ambacher, M. Stutzmann, Electronics and sensors based on pyroelectric AlGaIn/GaN heterostructures: Part B: Sensor applications, in: *Phys. Status Solidi C Conf.*, John Wiley & Sons, Ltd, 2003: pp. 1908–1918. <https://doi.org/10.1002/pssc.200303139>.
- (260) Y.L. Wang, F. Ren, U. Zhang, Q. Sun, C.D. Yerino, T.S. Ko, Y.S. Cho, I.H. Lee, J. Han, S.J. Pearton, Improved hydrogen detection sensitivity in N-polar GaN Schottky diodes, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009)

212108. <https://doi.org/10.1063/1.3148369>.
- (261) Z.Q. Li, M. Lestradet, Y.G. Xiao, S. Li, Effects of polarization charge on the photovoltaic properties of InGaN solar cells, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 208 (2011) 928–931. <https://doi.org/10.1002/pssa.201026489>.
- (262) S. Keller, N.A. Fichtenbaum, F. Wu, D. Brown, A. Rosales, S.P. Denbaars, J.S. Speck, U.K. Mishra, Influence of the substrate misorientation on the properties of N-polar GaN films grown by metal organic chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 83546. <https://doi.org/10.1063/1.2801406>.
- (263) D.N. Nath, E. Gür, S.A. Ringel, S. Rajan, Molecular beam epitaxy of N-polar InGaN, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 071903. <https://doi.org/10.1063/1.3478226>.
- (264) Y.K. Kuo, S.H. Horng, S.H. Yen, M.C. Tsai, M.F. Huang, Effect of polarization state on optical properties of blue-violet InGaN light-emitting diodes, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 98 (2010) 509–515. <https://doi.org/10.1007/s00339-009-5485-7>.
- (265) F. Akyol, D.N. Nath, S. Krishnamoorthy, P.S. Park, S. Rajan, Suppression of electron overflow and efficiency droop in N-polar GaN green light emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 111118. <https://doi.org/10.1063/1.3694967>.
- (266) D. Guerra, M. Saraniti, N. Faralli, D.K. Ferry, S.M. Goodnick, F.A. Marino, Comparison of N- and Ga-face GaN HEMTs through cellular Monte Carlo simulations, *IEEE Trans. Electron Devices.* 57 (2010) 3348–3354. <https://doi.org/10.1109/TED.2010.2076151>.
- (267) P.S. Park, S. Rajan, Simulation of short-channel effects in N- and Ga-polar AlGaIn/GaN HEMTs, *IEEE Trans. Electron Devices.* 58 (2011) 704–708. <https://doi.org/10.1109/TED.2010.2099121>.
- (268) C.F. Tseng, T.Y. Tsai, Y.H. Huang, M.T. Lee, R.H. Horng, Transport phenomena and the effects of reactor geometry for epitaxial GaN growth in a vertical MOCVD reactor, *J. Cryst. Growth.* 432 (2015) 54–63. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.09.003>.
- (269) M. Dauelsberg, R. Talalaev, Progress in Modeling of III-Nitride MOVPE, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 66 (2020) 100486. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2020.100486>.
- (270) J. Park, P.A. Grudowski, C.J. Eiting, R.D. Dupuis, Selective-area and lateral epitaxial overgrowth of III-N materials by metal organic chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 333–335. <https://doi.org/10.1063/1.121825>.
- (271) K. Hiramoto, K. Nishiyama, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, T. Maeda, Recent progress in selective area growth and epitaxial lateral overgrowth of III-nitrides: Effects of reactor pressure in MOVPE growth, *Phys. Status Solidi Appl. Res.* 176 (1999) 535–543. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-396X\(199911\)176:1<535::AID-PSSA535>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-396X(199911)176:1<535::AID-PSSA535>3.0.CO;2-I).
- (272) X. Zhang, P.D. Dapkus, D.H. Rich, Lateral epitaxy overgrowth of GaN with NH₃ flow rate modulation, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 1496–1498. <https://doi.org/10.1063/1.1308055>.
- (273) R.S. Qhalid Fareed, J.W. Yang, J. Zhang, V. Adivarahan, V. Chaturvedi, M. Asif Khan, Vertically faceted lateral overgrowth of GaN on SiC with conducting buffer layers using pulsed metalorganic chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 2343–2345. <https://doi.org/10.1063/1.1316063>.
- (274) A. Saxler, D. Walker, P. Kung, X. Zhang, M. Razeghi, J. Solomon, W.C. Mitchel, H.R. Vydyanath, Comparison of trimethylgallium and triethylgallium for the growth of GaN, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 3272–3274. <https://doi.org/10.1063/1.120310>.
- (275) K.M. Song, D.J. Kim, Y.T. Moon, S.J. Park, Characteristics of GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition using trimethylgallium and triethylgallium, *J. Cryst. Growth.* 233 (2001) 439–445. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01605-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01605-0).
- (276) Z. Liliental-Weber, Y. Chen, S. Ruvimov, J. Washburn, Formation mechanism of nanotubes in GaN, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 2835–2838. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.2835>.

- (277) J. Elsner, R. Jones, M. Haugk, R. Gutierrez, T. Frauenheim, M.I. Heggie, S. Öberg, P.R. Briddon, Effect of oxygen on the growth of (10 $\bar{1}0$) GaN surfaces: The formation of nanopipes, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 3530–3532. <https://doi.org/10.1063/1.122826>.
- (278) S.I. Salah, T.M. Hatem, E.E. Khalil, S.M. Bedair, Embedded void approach effects on intrinsic stresses in laterally grown GaN-on-Si substrate, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 242 (2019) 104–110. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.02.016>.
- (279) P.M. Coulon, M. Mexis, M. Teisseire, M. Jublot, P. Vennéguès, M. Leroux, J. Zuniga-Perez, Dual-polarity GaN micropillars grown by metalorganic vapour phase epitaxy: Cross-correlation between structural and optical properties, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 153504. <https://doi.org/10.1063/1.4870950>.
- (280) T.K. Zywietz, J. Neugebauer, M. Scheffler, The adsorption of oxygen at GaN surfaces, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 1695–1697. <https://doi.org/10.1063/1.123658>.
- (281) M. Sumiya, K. Yoshimura, T. Ito, K. Ohtsuka, S. Fuke, K. Mizuno, M. Yoshimoto, H. Koinuma, A. Ohtomo, M. Kawasaki, Growth mode and surface morphology of a GaN film deposited along the N-face polar direction on c-plane sapphire substrate, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 1158–1165. <https://doi.org/10.1063/1.373791>.
- (282) S.F. Chichibu, A. Setoguchi, A. Uedono, K. Yoshimura, M. Sumiya, Impact of growth polar direction on the optical properties of GaN grown by metalorganic vapor phase epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 28–30. <https://doi.org/10.1063/1.1337641>.
- (283) F. Tuomisto, T. Suski, H. Teisseyre, M. Krysko, M. Leszczynski, B. Lucznik, I. Grzegory, S. Porowski, D. Wasik, A. Witowski, W. Gebicki, P. Hageman, K. Saarinen, Polarity dependent properties of GaN layers grown by hydride vapor phase epitaxy on GaN bulk crystals, in: *Phys. Status Solidi Basic Res.*, John Wiley & Sons, Ltd, 2003: pp. 289–292. <https://doi.org/10.1002/pssb.200303259>.
- (284) D. Salomon, A. Messanvi, J. Eymery, G. Martínez-Criado, Silane-Induced N-Polarity in Wires Probed by a Synchrotron Nanobeam, *Nano Lett.* 17 (2017) 946–952. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b04291>.
- (285) P. Prystawko, M. Leszczynski, B. Beaumont, P. Gibart, E. Frayssinet, W. Knap, P. Wisniewski, M. Bockowski, T. Suski, S. Porowski, Doping of homoepitaxial GaN layers, *Phys. Status Solidi Basic Res.* 210 (1998) 437–443. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3951\(199812\)210:2<437::AID-PSSB437>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3951(199812)210:2<437::AID-PSSB437>3.0.CO;2-L).
- (286) S. Kitamura, K. Hiramatsu, N. Sawaki, Fabrication of GaN Hexagonal Pyramids on Dot-Patterned GaN/Sapphire Substrates Via Selective Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) L1184–L1186. <https://doi.org/10.1143/JJAP.34.L1184>.
- (287) A. Lundskog, C.W. Hsu, D. Nilsson, K.F. Karlsson, U. Forsberg, P.O. Holtz, E. Janzén, Controlled growth of hexagonal GaN pyramids by hot-wall MOCVD, *J. Cryst. Growth.* 363 (2013) 287–293. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.11.014>.
- (288) G. Laval, Croissance sélective de pseudo-substrats de GaN sur silicium pour des applications optoélectroniques, 2017.
- (289) T. Journot, Epitaxie van der Waals de GaN sur graphène pour des applications en photonique Timotee Journot To cite this version : HAL Id : tel-01990542 Epitaxie Van der Waals de GaN sur graphène pour des applications en photonique, 2019.
- (290) C. Pfüller, P. Corfdir, C. Hauswald, T. Flissikowski, X. Kong, J.K. Zettler, S. Fernández-Garrido, P. Doğan, H.T. Grahn, A. Trampert, L. Geelhaar, O. Brandt, Nature of excitons bound to inversion domain boundaries: Origin of the 3.45-eV luminescence lines in spontaneously formed GaN nanowires on Si(111), *Phys. Rev. B.* 94 (2016) 1–11. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.155308>.
- (291) G. Ramírez-Flores, H. Navarro-Contreras, A. Lastras-Martínez, R.C. Powell, J.E. Greene, Temperature-dependent optical band gap of the metastable zinc-blende structure -GaN, *Phys. Rev. B.* 50 (1994) 8433–8438. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.8433>.
- (292) D.J. As, F. Schmilgus, C. Wang, B. Schöttker, D. Schikora, K. Lischka, The near band edge

- photoluminescence of cubic GaN epilayers, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 1311–1313. <https://doi.org/10.1063/1.118521>.
- (293) J. Wu, H. Yaguchi, K. Onabe, R. Ito, Y. Shiraki, Photoluminescence properties of cubic GaN grown on GaAs(100) substrates by metalorganic vapor phase epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 2067–2069. <https://doi.org/10.1063/1.119344>.
- (294) B. Daudin, G. Feuillet, J. Hübner, Y. Samson, F. Widmann, A. Philippe, C. Bru-Chevallier, G. Guillot, E. Bustarret, G. Bentoumi, A. Deneuve, How to grow cubic GaN with low hexagonal phase content on (001) SiC by molecular beam epitaxy, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 2295–2300. <https://doi.org/10.1063/1.368296>.
- (295) G. Jacopin, L. Rigutti, L. Largeau, F. Fortuna, F. Furtmayr, F.H. Julien, M. Eickhoff, M. Tchernycheva, Optical properties of wurtzite/zinc-blende heterostructures in GaN nanowires, *J. Appl. Phys.* 110 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3638698>.
- (296) X.H. Lu, P.Y. Yu, L.X. Zheng, S.J. Xu, M.H. Xie, S.Y. Tong, Evidence for a Type-II band alignment between cubic and hexagonal phases of GaN, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 1033–1035. <https://doi.org/10.1063/1.1541113>.
- (297) T.W. Kim, Y.J. Hong, G.C. Yi, J.H. Kwon, M. Kim, H.N. Han, D.H. Kim, K.H. Oh, K.J. Kong, Y.K. Kwon, Morphology transformation of patterned, uniform and faceted GaN microcrystals, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41 (2008). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/1/015406>.
- (298) Q. Sun, C.D. Yerino, T.S. Ko, Y.S. Cho, I.H. Lee, J. Han, M.E. Coltrin, Understanding nonpolar GaN growth through kinetic Wulff plots, *J. Appl. Phys.* 104 (2008). <https://doi.org/10.1063/1.3009969>.
- (299) D. Du, D.J. Srolovitz, M.E. Coltrin, C.C. Mitchell, Systematic prediction of kinetically limited crystal growth morphologies, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.155503>.
- (300) V. Jindal, F. Shahedipour-Sandvik, Theoretical prediction of GaN nanostructure equilibrium and nonequilibrium shapes, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 83115. <https://doi.org/10.1063/1.3253575>.
- (301) L.K. Aagesen, M.E. Coltrin, J. Han, K. Thornton, Phase-field simulations of GaN growth by selective area epitaxy from complex mask geometries, *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 194302. <https://doi.org/10.1063/1.4921053>.
- (302) S. Kitamura, K. Hiramatsu, N. Sawaki, Fabrication of GaN Hexagonal Pyramids on Dot-Patterned GaN/Sapphire Substrates Via Selective Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) L1184–L1186. <https://doi.org/10.1143/JJAP.34.L1184>.
- (303) P.R. Edwards, R.W. Martin, Cathodoluminescence nano-characterization of semiconductors, *Semicond. Sci. Technol.* 26 (2011) 64005–64013. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/26/6/064005>.
- (304) M. Morassi, N. Guan, V.G. Dubrovskii, Y. Berdnikov, C. Barbier, L. Mancini, L. Largeau, A. V Babichev, V. Kumaresan, F.H. Julien, L. Travers, N. Gogneau, J.C. Harmand, M. Tchernycheva, Selective Area Growth of GaN Nanowires on Graphene Nanodots, *Cryst. Growth Des.* 20 (2020) 552–559. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00556>.
- (305) L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, *Phys. Rep.* 473 (2009) 51–87. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>.
- (306) A.C. Ferrari, D.M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, *Nat. Nanotechnol.* 8 (2013) 235–246. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>.
- (307) A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 187401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>.
- (308) J.S. Park, A. Reina, R. Saito, J. Kong, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, G' band Raman spectra of single, double and triple layer graphene, *Carbon N. Y.* 47 (2009) 1303–1310. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.01.009>.

- (309) A. Tiberj, N. Camara, P. Godignon, J. Camassel, Micro-Raman and micro-transmission imaging of epitaxial graphene grown on the Si and C faces of 6H-SiC, *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 1–9. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-478>.
- (310) S. Latil, V. Meunier, L. Henrard, Massless fermions in multilayer graphitic systems with misoriented layers: Ab initio calculations and experimental fingerprints, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 76 (2007) 201402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.201402>.
- (311) K. Kim, S. Coh, L.Z. Tan, W. Regan, J.M. Yuk, E. Chatterjee, M.F. Crommie, M.L. Cohen, S.G. Louie, A. Zettl, Raman spectroscopy study of rotated double-layer graphene: Misorientation-angle dependence of electronic structure, *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012) 246103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.246103>.
- (312) C. Stampfer, F. Molitor, D. Graf, K. Ensslin, A. Jungen, C. Hierold, L. Wirtz, Raman imaging of doping domains in graphene on SiO₂, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 210–215. <https://doi.org/10.1063/1.2816262>.
- (313) O. Frank, M. Mohr, J. Maultzsch, C. Thomsen, I. Riaz, R. Jalil, K.S. Novoselov, G. Tsoukleri, J. Parthenios, K. Papagelis, L. Kavan, C. Galiotis, Raman 2D-band splitting in graphene: Theory and experiment, *ACS Nano.* 5 (2011) 2231–2239. <https://doi.org/10.1021/nn103493g>.
- (314) N.S. Mueller, S. Heeg, M.P. Alvarez, P. Kusch, S. Wasserroth, N. Clark, F. Schedin, J. Parthenios, K. Papagelis, C. Galiotis, M. Kalbáč, A. Vijayaraghavan, U. Huebner, R. Gorbachev, O. Frank, S. Reich, Evaluating arbitrary strain configurations and doping in graphene with Raman spectroscopy, *2D Mater.* 5 (2018). <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa90b3>.
- (315) Tuinstra F., Koenig J.L., RAMAN SPECTRUM OF GRAPHITE, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126–1130. <https://doi.org/10.1063/1.1674108>.
- (316) L.G. Cançado, A. Jorio, E.H.M. Ferreira, F. Stavale, C.A. Achete, R.B. Capaz, M.V.O. Moutinho, A. Lombardo, T.S. Kulmala, A.C. Ferrari, Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies, *Nano Lett.* 11 (2011) 3190–3196. <https://doi.org/10.1021/nl201432g>.
- (317) L.G. Cançado, M.G. Da Silva, E.H. Martins Ferreira, F. Hof, K. Kampioti, K. Huang, A. Pénicaud, C.A. Achete, R.B. Capaz, A. Jorio, Disentangling contributions of point and line defects in the Raman spectra of graphene-related materials, *2D Mater.* 4 (2017). <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa5e77>.
- (318) J. Als-Nielsen, D. McMorrow, *Elements of Modern X-ray Physics: Second Edition*, 2011. <https://doi.org/10.1002/9781119998365>.

Epitaxie de GaN sur substrat de graphène

Résumé :

De par leurs excellentes propriétés physiques, les nitrures d'éléments III sont des semi-conducteurs très prisés pour la fabrication de dispositifs micro-électroniques et opto-électroniques. Bien que de nombreux dispositifs à base d'alliages III-N soient d'ores et déjà commercialisés, leurs performances peuvent rester impactées par une densité importante de défauts dans les couches actives. Cela est lié à l'absence de substrat natif de III-N, disponible à bas coût. Actuellement, la fabrication de ces couches est réalisée par hétéroépitaxie, c'est-à-dire sur des substrats massifs de nature différente. Il apparaît donc important d'identifier un substrat alternatif pour améliorer la qualité cristalline des couches actives. Dans ce contexte, j'ai cherché à élaborer des domaines de GaN monocristallins et de taille micrométrique, pouvant servir à la fabrication d'un dispositif unique sur chacun d'eux. J'ai utilisé un procédé novateur reposant sur deux étapes importantes : (i) l'épitaxie par jets moléculaires (EJM) de nanostructures d'excellente qualité cristalline sur un substrat ultimement mince et compliant : le graphène transféré sur silice ; (ii) l'élargissement latéral de ces nanostructures par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (EPVOM). Mes résultats ont tout d'abord illustré la problématique de la nucléation du GaN sur le graphène et plus généralement, d'un matériau 3D (d'orbitales sp^3) sur un matériau 2D (d'orbitales sp^2). Une très longue durée d'incubation est notamment observée avant nucléation des premiers germes de GaN. J'ai cherché à expliquer l'origine de ce temps d'incubation et identifié des conditions expérimentales permettant de le raccourcir. J'ai mis en évidence d'importantes modifications structurales du graphène qui surviennent pendant l'incubation. Il est probable que ces modifications représentent des sites d'ancrage pour la nucléation du GaN. Puis l'état de contrainte des premiers germes de GaN a été mesuré *in situ* à l'ESRF. Nous avons mis en évidence une contrainte en tension du GaN de 0.8%, au tout début de la nucléation. Un scénario de croissance reprenant nos divers résultats expérimentaux est proposé. J'ai aussi montré qu'on peut réaliser une épitaxie sélective de nanofils de GaN sur de très petits motifs de graphène structurés sur la silice. Des conditions optimisées ont permis d'obtenir un nanofil unique par motif. Mes résultats préliminaires sur l'étape d'élargissement latéral des nanofils démontrent la possibilité d'obtenir des cristaux micrométriques de GaN sans défauts étendus. J'ai étudié leur cinétique de croissance à l'aide de marqueurs d'AlN. On atteint un régime de croissance fortement anisotrope correspondant à l'avancée de facettes verticales, condition idéale pour développer des micro-templates de GaN. Cette approche par épitaxie sélective sur des motifs de graphène offre des perspectives très prometteuses pour le transfert de micro-dispositifs vers un substrat hôte, différent du matériau support de croissance.

Mots clés : GaN, graphène, croissance cristalline, EJM, EPVOM, nanofils, micro-domaines

Epitaxy of GaN on graphene substrate

Abstract:

Due to their excellent physical properties, III-nitrides are highly prized semiconductors for the fabrication of microelectronic and optoelectronic devices. Although many III-N-based devices are already on the market, their performances can still be impacted by a high density of defects in the active layers. This is due to the lack of a native III-N substrate available at low cost. These III-N layers are currently grown by heteroepitaxy, i.e. on a bulk substrate of different nature. It therefore appears important to identify an alternative substrate to improve the crystalline quality of the active layers. In this context, my PhD work aims at the elaboration of monocrystalline GaN domains of micrometric size that can be used to fabricate a single device on each of them. I used an innovative process based on two important steps: (i) molecular beam epitaxy (MBE) of nanostructures of excellent crystal quality on an ultimately thin and compliant substrate, i.e. a single graphene layer transferred onto silica; (ii) lateral regrowth of these nanostructures by organometallic vapor phase epitaxy (EPVOM). My results first illustrated the problem of GaN nucleation on graphene and, more generally, of a 3D material (with sp^3 orbitals) on a 2D material (with sp^2 orbitals). In particular, a very long incubation period is observed before nucleation of the first GaN seeds. I have tried to explain the origin of this incubation time and identified experimental conditions to shorten it. I have shown that the incubation results in important structural modifications of graphene. It is likely that these modifications create GaN nucleation sites. Then, we measured *in situ* the deformation of the first GaN nuclei at ESRF. At the very beginning of nucleation, GaN is under a tensile strain of 0.8%. A growth scenario based on all these experimental observations is proposed. I also showed that selective epitaxy of GaN nanowires is possible on very small graphene patches on silica. With optimized conditions, I could obtain a single nanowire per patch. My preliminary results on the lateral regrowth step demonstrate the possibility to obtain micrometer-size GaN crystals without extended defects. I studied their growth kinetics using AlN markers. A highly anisotropic growth regime corresponding to the progression of vertical facets can be reached. This represents an ideal condition for developing GaN micro-templates. This approach by selective epitaxy on patterned graphene offers very promising prospects for the transfer of micro-devices to a host substrate, different from the growth support material.

Keywords : GaN, graphene, crystal growth, MBE, MOVPE, nanowires, micro-domains