



HAL
open science

Pseudo substrat InGaN relaxé pour émission à grande longueur d'onde

Benjamin Samuel

► **To cite this version:**

Benjamin Samuel. Pseudo substrat InGaN relaxé pour émission à grande longueur d'onde. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2021. Français. NNT : 2021GRALY028 . tel-03498026

HAL Id: tel-03498026

<https://theses.hal.science/tel-03498026v1>

Submitted on 20 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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Physique des matériaux**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Benjamin SAMUEL

Thèse dirigée par **Bruno GAYRAL** et
encadrée par **Amélie DUSSAIGNE**

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

Pseudo-substrat InGaN relaxé pour émission à grande longueur d'onde

Thèse soutenue publiquement le **26 mars 2021**,
devant le jury composé de :

Monsieur Thierry BARON

Directeur de Recherche, CNRS – LTM, Président

Monsieur Jesús ZUNIGA-PEREZ

Directeur de Recherche, CNRS – CRHEA, Rapporteur

Monsieur Gilles PATRIARCHE

Directeur de Recherche, CNRS – C2N, Rapporteur

Madame Yamina ANDRE

Professeur des Universités, CNRS - Institut Pascal, Examinatrice

Monsieur Gwénolé JACOPIN

Chargé de Recherche, CNRS – Institut Néel, Examinateur

Monsieur Bruno GAYRAL

Chercheur, CEA – IRIG, Directeur de thèse

Madame Amélie DUSSAIGNE

Ingénieur-Chercheur, CEA – LETI, Encadrante de thèse



Remerciements

J'aimerais remercier ici toutes les personnes ayant contribué, de quelque manière que ce soit, à l'enrichissement scientifique et personnel de cette thèse.

Je tiens, en premier lieu, à remercier les membres du jury : son président Thierry Barron, les deux rapporteurs Jesús Zúñiga-Pérez et Gilles Patriarche, ainsi que Yamina Andre et Gwénolé Jacopin pour avoir examiné ce travail.

Cette thèse a été réalisée au CEA LETI, au sein du LMS. Je remercie Lucile Roulet, chef de ce laboratoire, ainsi que Laurent Vandroux, chef du service. Malgré le contexte sanitaire particulier, j'ai pu effectuer cette thèse dans d'excellentes conditions. Merci également pour votre patience et votre diplomatie à toute épreuve.

Ensuite, je tiens à remercier chaleureusement mon encadrante de thèse, Amélie Dussaigne. J'ai énormément appris à tes côtés, en bénéficiant de tes précieux conseils et de la liberté d'action que tu m'as donnée. Merci aussi pour ta motivation dans les moments où ça n'allait pas. J'espère que j'aurai la chance de pouvoir travailler à nouveau avec toi dans les années à venir.

Je souhaiterais remercier Bruno Gayral, mon directeur de thèse. Nous n'avons pas eu l'occasion de travailler ensemble mais j'ai grandement apprécié avoir pu profiter de ta rigueur scientifique, ta grande connaissance des nitrures et ta disponibilité. La soutenance n'aurait pas pu mieux se dérouler sans ton organisation minutieuse.

J'ai eu la chance de travailler pendant trois ans au sein d'une super équipe, la Team GaN, et de profiter de la bonne ambiance qui y régnait. Je dois dire que les repas du midi à H1 puis H3 vont beaucoup me manquer !

Tout d'abord, je tiens à remercier chaleureusement Sofia, avec qui j'ai eu l'honneur de partager mon bureau (et le mur des photomontages !) pendant toute la durée de la thèse. Ton incroyable bonne humeur et ta capacité à connaître tous les potins du CEA ont été une bouffée d'air frais quotidienne. Inchallah on se recroisera en conférence ou séminaire, en première ligne devant les stands de petits fours, évidemment.

Je remercie particulièrement Fred (et sa base de données !), qui a toujours veillé à ce que tout se déroule pour le mieux, quitte à partir (beaucoup) trop tard le soir. Nos grandes discussions sur la MOCVD, l'AFM, la DRX et plein d'autres choses ont sûrement été à l'origine de l'éveil de ma curiosité sur ces sujets.

Merci à Pierre qui a toujours pris le temps de répondre à d'innombrables questions sur la DRX et pour son huile d'olive qui a sublimé mes salades de H1.

Merci à Guillaume, que je n'ai pas eu le temps de côtoyer bien longtemps mais avec qui j'ai

apprécié travailler.

Merci à Matthieu, qui a subi toutes mes blagues durant mon stage au M23 et qui était le seul à partir après moi le soir dans les dernières semaines de rédaction, chapeau !

Merci à mes prédécesseurs Gautier, Armelle, et plus particulièrement Timotée (et son vin de sureau !), qui s'est toujours rendu disponible pour filer un coup de main sur Origin ou LaTeX et empêcher des crises de nerfs certaines.

Je tiens également à remercier Guy pour sa bonne humeur, et ses conseils avisés.

Ce travail de thèse est le fruit de collaborations riches et variées, sans lesquelles je n'aurais jamais pu fournir des résultats pertinents.

Je souhaite remercier grandement David Cooper pour les innombrables images TEM (et EDX (et GPA (et N-PED))) réalisées. Merci pour tout le temps passé sur nos échantillons malgré ton emploi du temps très chargé.

J'aimerais remercier chaleureusement Ilyès Medjahed pour toutes les porosifications réalisées sur nos échantillons communs et les échanges que l'on a pu avoir sur le sujet. Ta grande réactivité a, à coup sûr, contribué à la réussite de ce projet. Je te souhaite bonne chance et bon courage pour le reste de ta thèse sur ce sujet passionnant.

Je tiens aussi à remercier Névine Rochat, pour son aide pour obtenir de belles images cathodo et sa bonne humeur communicative dans la petite salle.

J'aimerais remercier Patrice Gergaud pour son expertise sur la DRX, tous les conseils avisés et le temps passé à nous aider à améliorer nos programmes.

Merci à Denis Mariolle pour ses compétences en AFM, d'avoir pris le temps de répondre à toutes nos questions, même les plus stupides.

Merci à Brigitte Martin, pour le temps consacré à la techno sur nos échantillons et pour sa persévérance sur certaines plaques, ça n'a pas été une mince affaire !

Merci à Roselyne Templier pour tous les petits services rendus en AFM, MEB et EDX ; ça a toujours été un plaisir de travailler avec toi.

Je tiens également remercier Matthew Charles et Catherine Bougerol qui ont constitué mon jury CSI. Leurs points de vue extérieurs et bienveillants sur mes travaux ont été enrichissant et ont grandement contribué à l'évolution de ma manière de travailler.

Je souhaite saluer tous les thésards, post-docs et autres stagiaires avec qui j'ai pu échanger au cours de ces trois années, que ce soit pour parler techniques de caractérisation, résultats, galère, ou bières : Colin, Jules, Can, Sidharth, Tony, Pauline, Sarah, Amaury... Un grand merci à Magic Jean Jottner d'avoir égayé ma semaine à Agay et de me permettre d'écrire ces remerciements sans devenir fou.

Merci à toute l'équipe des II-VI : Jean-Louis, Axel et sa trottinette (j'oublie pas pour le Kangoo !), Rémy, Dom, Nico, Philippe, Antoine, Erik, Samira, Jérémy. Et toute l'équipe du LITP que j'ai eu l'occasion de croiser de temps à autre dans les couloirs ou en salle : Quentin, Antoine, Helge, Sarah..

Merci à mes colocos, les bêtes du Grésivaudan, qui ont dû se retenir de faire trop de bruit

pendant les trop nombreux weekends de rédaction. Merci pour votre jovialité, les bons petits plats, les parties de coinche, les cocktails douteux et cette foutue terrasse.

Merci à tous mes amis de Sainté, Grenoble, Lyon, Planfoy, Paris, Dresden, Barcelone et j'en passe, de me faire rire au quotidien ou à l'occasion.

Merci enfin à ma famille, en particulier mes parents et mes frères qui m'ont toujours soutenu dans mes choix. Merci à Laura d'avoir toujours été là quand j'en ai eu besoin.

Table des matières

Remerciements	i
Liste des acronymes	1
Introduction	3
1 État de l'art des nitrures d'éléments III	5
1.1 Structure et propriétés du GaN	5
1.1.1 Structure cristallographique	5
1.1.2 Polarité	7
1.1.3 Polarisation spontanée	7
1.2 L'alliage InGaN	8
1.2.1 Structure de bande	8
1.2.2 Faible miscibilité de l'Indium dans le GaN	9
1.2.3 Inhomogénéité de l'alliage	10
1.2.4 Clustering	10
1.3 Croissance de l'InGaN	12
1.3.1 Croissance par EPVOM : GaN vs. InGaN	12
1.3.1.1 Température de croissance	12
1.3.1.2 Rapport V/III	13
1.3.1.3 Rapport Indium/Gallium	13
1.3.1.4 Vitesse de croissance	14
1.3.2 Contraintes liées à l'hétéroépitaxie.	14
1.3.2.1 Expression du désaccord de maille	15
1.3.2.2 Différence de coefficient de dilatation thermique	16
1.3.2.3 Compression bi-axiale	17
1.3.2.4 Épaisseur critique	19
1.4 Conséquence de la contrainte bi-axiale	20
1.4.1 Polarisation piézoélectrique et champ électrique associé	20
1.4.2 L'effet Stark confiné quantique	22
1.4.3 Variation de l'énergie de gap	24
1.4.4 Incorporation d'indium	25
1.4.4.1 Miscibilité de l'indium	26
1.4.4.2 Compositional pulling effect	26

1.4.4.3	Ségrégation	27
1.4.5	Défauts dans l'InGaN	28
1.4.5.1	Défauts ponctuels	28
1.4.5.2	Dislocations	29
1.4.5.3	V-pits	33
1.4.6	Phénomènes de localisation	34
1.4.6.1	Structures impliquées	36
1.4.6.2	Explication physique	37
1.4.6.3	Avantages et inconvénients	38
1.5	Obtenir une émission à grande longueur d'onde grâce à un pseudo-substrat InGaN relaxé	40
1.5.1	L'alliage (In,Ga)N propice à la réalisation de micro-écrans	40
1.5.1.1	Des écrans à tubes cathodiques jusqu'aux micro-écrans à micro-LEDs	40
1.5.2	<i>Green Gap</i> : explication du problème et origines	42
1.5.3	Approches natives pour outre passer le <i>Green Gap</i>	45
1.5.3.1	Croissances sur plans semi-polaires, non-polaires et de polarité N	45
1.5.3.2	Ingénierie de bande	48
1.5.3.3	Structures 3D	49
1.5.4	Notre approche : un substrat à paramètre de maille adapté pour la croissance de couches d'InGaN à forte teneur en indium	49
1.5.4.1	Simulations de substrats InGaN relaxés	50
1.5.4.2	Élaboration de substrats InGaN relaxés	51
1.5.4.3	Croissances hétéroépitaxiales directes d'InGaN sur d'autres substrats	54
1.5.4.4	Premiers résultats sur InGaNOS	56
1.6	Conclusion	57
	Références du chapitre 1	59
2	Puits quantiques à base d'InGaN émettant dans le rouge sur substrat InGaNOS	75
2.1	Émission rouge sur substrat InGaNOS	75
2.1.1	Substrat InGaNOS	75
2.1.1.1	Pseudo-substrat InGaN	75
2.1.1.2	Procédé de fabrication	76
2.1.1.3	Donneur InGaN	77
2.1.1.4	Substrat InGaNOS	78
2.1.2	Buffer à super-réseau InGaN/GaN	80
2.1.3	Puits quantiques InGaN/InGaN	83
2.1.4	Conclusion intermédiaire	86
2.2	Étude approfondie sur les inhomogénéités d'émission des puits quantiques rouges	87
2.2.1	Comparaison des échantillons template GaN et InGaNOS	87

2.2.2	Comparaison des zones à courte et grande longueur d'onde d'émission sur InGa _{1-x} NOS	89
2.2.3	Estimation de la concentration en indium des puits quantiques sur InGa _{1-x} NOS	93
2.2.4	Conclusion intermédiaire	98
2.3	Vers une structure LED complète : améliorations possibles et premiers résultats .	99
2.3.1	Impact d'un cap de GaN dans la zone active	99
2.3.2	Puits quantiques rouges crus sur un substrat InGa _{1-x} NOS de meilleure qualité	102
2.3.3	Macro et micro-LEDs rouges	106
2.3.4	Conclusion intermédiaire	108
2.4	Conclusion	109
	Références du chapitre 2	110
3	Développement d'un donneur InGa_{1-x}N pour les pseudo-substrats relaxés	113
3.1	Essais d'amélioration des buffers à super-réseau InGa _{1-x} N/GaN sur InGa _{1-x} NOS . . .	114
3.1.1	En quête d'une meilleure morphologie sur InGa _{1-x} NOS : des essais infructueux	114
3.1.1.1	Vitesse de croissance	114
3.1.1.2	Buffer basse température	118
3.1.2	Influence du buffer à super-réseau InGa _{1-x} N/GaN sur le comblement des V-pits	121
3.1.3	Des résultats dépendant de la qualité des substrats InGa _{1-x} NOS	123
3.1.4	Conclusion intermédiaire	125
3.2	Croissance d'un donneur InGa _{1-x} N pour la fabrication de pseudo-substrats	126
3.2.1	Étude sur le flux d'indium	127
3.2.2	Ajout d'une sous-couche d'AlGa _{1-x} N	129
3.2.3	Recherche des conditions de croissance adéquates	130
3.2.4	Conclusion intermédiaire	133
3.3	Investigations sur la structure AlGa _{1-x} N/InGa _{1-x} N	135
3.3.1	Amélioration de la qualité cristalline de l'InGa _{1-x} N	135
3.3.2	Les dislocations misfit	140
3.3.2.1	Mise en évidence de ces défauts étendus	140
3.3.2.2	Conséquences sur la déformation de la couche d'InGa _{1-x} N	142
3.3.3	Le rôle de la sous-couche d'AlGa _{1-x} N	144
3.3.4	Conclusion intermédiaire et perspectives	147
3.4	Conclusion	149
	Références du chapitre 3	150
4	Élaboration de pseudo-substrats InGa_{1-x}N relaxés	153
4.1	Recherche de la relaxation des contraintes par la porosification du GaN et de l'InGa _{1-x} N	156
4.1.1	État de l'art des matériaux poreux : Le Silicium poreux comme cas d'étude	156
4.1.2	Principe de la porosification des nitrures d'éléments III par électrochimie	158
4.1.3	Relaxation du GaN et de l'InGa _{1-x} N grâce à la porosification : état de l'art et applications	160
4.1.4	Conclusion intermédiaire	164

4.2	Reprise d'épitaxie d'InGaN sur InGaN poreux	166
4.2.1	Structure de l'étude	166
4.2.2	Étape 1 : Réalisation des échantillons de n -InGaN	166
4.2.3	Étape 2 : Porosification de la couche de n -InGaN	168
4.2.3.1	Morphologie de surface	168
4.2.3.2	Modifications structurales	169
4.2.4	Étape 3 : Recuit de l'échantillon	170
4.2.5	Étape 4 : Reprise d'épitaxie d'InGaN sur InGaN poreux	172
4.2.5.1	Morphologie de surface	173
4.2.5.2	Modifications structurales	176
4.2.6	Conclusion intermédiaire	177
4.3	Effet de compliance du GaN poreux	178
4.3.1	Deux approches à l'étude	178
4.3.1.1	Structure de l'étude	178
4.3.1.2	Approche G : Porosification puis structuration des échantillons .	179
4.3.1.3	Approche H : Structuration des échantillons puis porosification .	183
4.3.1.4	Comparaison des approches G et H	185
4.3.2	Effet du recuit sur la relaxation de l'InGaN	186
4.3.3	Conséquences de la relaxation de la couche d'InGaN	188
4.3.4	Comparaison avec l'état de l'art des pseudo-substrats InGaN relaxés et perspectives	194
4.3.5	Conclusion intermédiaire	196
4.4	Conclusion	197
	Références du chapitre 4	198
	Conclusion générale et perspectives	203
	A Croissance de couches minces par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (EPVOM)	207
	A.0.1 Principe de fonctionnement	207
	B Techniques de caractérisation employées durant la thèse	209
	B.1 Microscopie	209
	B.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)	209
	B.1.2 Microscopie électronique en transmission (TEM)	209
	B.1.2.1 Préparation d'une lame mince par sonde ionique focalisée (FIB)	210
	B.1.2.2 High-angle annular dark-field (HAADF) vs. Annular bright-field (ABF)	210
	B.1.2.3 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)	212
	B.1.3 Traitement des données pour les mesures de déformation	212
	B.1.3.1 Precession electron diffraction (PED)	212
	B.1.3.2 Geometrical Phase Analysis (GPA)	213
	B.1.4 Atomique Force Microscopy (AFM)	215

B.2	Caractérisations optiques	218
B.2.1	Photoluminescence (PL)	218
B.2.1.1	Tracé d'Arrhenius	219
B.2.1.2	Mesure d'efficacité quantique interne (IQE)	219
B.2.2	Cathodoluminescence (CL)	221
B.3	Caractérisations structurales	222
B.3.1	Diffraction aux rayons X (DRX)	222
B.3.2	Détermination de la concentration en indium et de la relaxation d'une couche d'InGaN	224
	Références de l'Annexe	228

Liste des acronymes

ADF	Mode d'acquisition en STEM (de l'anglais <i>Annular Dark-Field Imaging</i>)
AFM	Microscope à force atomique (de l'anglais <i>Atomic Force Microscope</i>)
AlGaIn	Nitride de gallium-indium
BF	Mode d'acquisition en STEM (de l'anglais <i>Bright-Field</i>)
CET	Coefficient d'Expansion Thermique
CL	Cathodoluminescence
ECV	Mesures de tension-capacité électrochimique (de l'anglais <i>Electrochemical Capacitance Voltage</i>)
EDX	Spectrométrie à rayons X dispersive aux électrons (de l'anglais <i>Energy-Dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EPVOM	Épitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques (en anglais MOVPE pour <i>MetalOrganic Vapour Phase Epitaxy</i>)
EQE	Énergie Quantique Externe
DRX	Diffraction aux Rayons X
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
GaN	Nitride de gallium
GPA	Analyse géométrique de phase (de l'anglais <i>Geometrical Phase Analysis</i>)
HAADF	Mode d'acquisition en STEM (de l'anglais <i>High Angle Annular Dark-Field Imaging</i>)
IL	Couche intermédiaire (de l'anglais <i>Interlayer</i>)
InGaIn	Nitride de gallium-indium
IQE	Énergie quantique interne (de l'anglais <i>Internal Quantum Efficiency</i>)

LED	Diode électroluminescente (de l'anglais <i>Light-Emitting Diode</i>)
LMH	Largeur à Mi-Hauteur (en anglais FWHM pour <i>Full Width Half Maximum</i>)
MPQ	Multi Puits Quantiques (en anglais MQW pour <i>Multiple Quantum Wells</i>)
MD	Dislocation d'accommodation (de l'anglais <i>Misfit Dislocation</i>)
PED	Diffraction électronique à précession (de l'anglais <i>Precession Electron Diffraction</i>)
PL	PhotoLuminescence
PQ	Puits Quantique
QCSE	Effet Stark confiné quantique (de l'anglais <i>Quantique Quantum Confined Stark Effect</i>)
RC	Mesure en bercement (de l'anglais <i>Rocking Curve</i>)
SIMS	Spectrométrie de masse des ions secondaires (de l'anglais <i>Secondary Ion Mass Spectroscopy</i>)
RMS	Rugosité défini par une norme (de l'anglais <i>Roughness Mean Square</i>)
sccm	Unité quantifiant un débit volumique de gaz : $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (de l'anglais <i>Standard Cubic Centimeters per Minute</i>)
SiO₂	Oxyde de Silicium
SiN	Nitride de Silicium
STEM	Microscopie électronique à balayage en transmission (de l'anglais <i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i>)
TD	Dislocation traversante (de l'anglais <i>Threading Dislocation</i>)
TEM	Microscopie électronique en transmission (de l'anglais <i>Transmission Electron Microscopy</i>)
UV	Ultra-Violet
YAG	Yttrium Aluminum Garnet

Introduction

La fin du XX^{ème} siècle a été marquée par une formidable révolution numérique qui doit son apparition aux recherches sur la physique des semi-conducteurs. Les premiers composants électroniques tels que les diodes, lasers ou encore transistors ont été développés et miniaturisés au fil des années, pour finalement donner naissance à des systèmes nomades connectés de plus en plus sophistiqués, dont la plupart disposent d'un système d'affichage (tablettes, téléphones portables, ordinateurs portables, casques de réalité virtuelle, etc).

Les nitrures d'éléments III (N-III) ont été largement étudiés dans les années 1970. Toutefois, la mauvaise qualité cristalline du matériau et la haute résistivité des couches dopées p ont entraîné l'abandon des recherches sur le sujet. L'alliage connaît un regain d'intérêt des années plus tard lorsqu'en 1989, les travaux de Isamu Akasaki et Hiroshi Amano sur l'activation du dopant magnésium dans le GaN, conduisent à la réalisation de la première jonction $p-n$. Shuji Nakamura parvient finalement à fabriquer en 1994 la première diode électro-luminescente (LED) bleue, avec une zone active composée de puits quantiques à base d'InGaN. Ces trois chercheurs se verront discerner le Prix Nobel de Physique en 2014. Une émission blanche est alors possible avec l'ajout de phosphores YAG (Yttrium Aluminum Garnet) et le marché de l'éclairage est alors bouleversé par cette innovation compacte, faiblement énergivore et durable.

Les LEDs sont également largement utilisées dans les technologies d'affichage, notamment pour le rétro-éclairage des applications à cristaux liquides. Les micro-écrans à destination des dispositifs de réalité virtuelle ou augmentée, représentent désormais un nouveau domaine d'application pour les nitrures d'éléments III. Ces technologies d'affichage miniaturisées requièrent des tailles de pixel inférieures ou égales à 10 μm , et impose donc soit l'utilisation de nanostructures de conversion déposées sur des micro-LEDs bleues, soit la combinaison de trois pixels rouge, vert et bleu (RVB) provenant du même matériau et épitaxiés sur le même substrat. La solution native à émission directe semble l'approche la plus prometteuse, compte tenu des consommations électriques spécifiées pour ces micro-écrans et les hauts rendements attendus.

Une émission bleue efficace est obtenue par les LEDs à base de GaN et l'émission rouge par le biais des LEDs à base d'AlInGaP. Néanmoins, une émission verte efficace ne peut être facilement obtenue, c'est ce que l'on nomme le *green gap*. Pour fabriquer des micro-displays avec des tailles de pixel inférieures à 10 μm , le procédé de *pick and place* ne peut plus être employé et combiner différentes familles de matériaux pour obtenir les trois couleurs RVB ne semble plus possible. Ainsi, utiliser une seule famille de matériau dans une approche monolithique semble être la voie la plus prometteuse. Si l'alliage (In,Ga)N peut théoriquement couvrir tout le spectre visible, son efficacité diminue à mesure que la longueur d'onde d'émission augmente. Ce phénomène est en partie attribué à la faible miscibilité de l'indium dans le GaN mais aussi à la

contrainte compressive résultant du désaccord de maille entre le GaN sur saphir, habituellement utilisé comme substrat, et les puits quantiques à base d'InGaN de la zone active. En outre, cette contrainte compressive est responsable de l'apparition d'un champ électrique interne qui s'intensifie lorsque les puits quantiques s'élargissent ou lorsque la teneur en indium augmente, ce qui nuit à l'efficacité des LEDs. De plus, la contrainte compressive est également responsable du phénomène nommé *compositionnal pulling effect* qui restreint encore l'incorporation d'indium dans le GaN et donc limite la longueur d'onde d'émission des structures à base d'InGaN

Diverses approches sont envisagées pour adresser cette problématique. La solution que nous avons choisie, et qui fait l'objet de ces travaux de thèse, consiste à employer un substrat à base d'InGaN relaxé. Par rapport au GaN sur saphir, ce substrat dispose d'un paramètre de maille a plus proche de celui des puits quantiques à base d'InGaN à forte teneur en indium, ce qui entraîne donc une réduction de la contrainte compressive. Néanmoins, en dehors des substrats InGaNOS fabriqués par Soitec, il n'existe pas, à notre connaissance, de pseudo-substrat InGaN relaxé dans le commerce, imposant de trouver d'autres solutions pour pouvoir aller plus loin en terme de paramètre de maille dans le plan.

Ce manuscrit s'organise en quatre chapitres dont les thématiques sont résumées ci-dessous.

Chapitre 1 : Le premier chapitre décrit les propriétés physiques des nitrures d'éléments III et plus particulièrement celles de l'alliage (In,Ga)N. Les conditions de croissance singulières de ce matériau par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques sont détaillées. Les difficultés rencontrées lors de l'hétéroépitaxie de l'InGaN sont ensuite abordées pour introduire les conséquences issues de la contrainte biaxiale. Finalement, les problématiques liées à l'obtention d'une émission à grande longueur d'onde par des puits quantiques à base d'InGaN sont exposées, avant de présenter l'approche suivie dans ce manuscrit, celle de l'emploi d'un pseudo-substrat InGaN relaxé.

Chapitre 2 : Le deuxième chapitre détaille les caractéristiques d'une structure émettrice à base d'InGaN, crue sur un pseudo-substrat nommé InGaNOS. Une attention particulière est portée à l'étude des inhomogénéités d'émission des puits quantiques et à l'estimation de la concentration en indium dans ceux-ci.

Chapitre 3 : Le troisième chapitre aborde les possibilités envisagées pour réduire l'impact néfaste du substrat InGaNOS sur la structure émettrice. Il est notamment question du développement d'une couche d'InGaN donneur pour la fabrication du pseudo-substrat.

Chapitre 4 : Le quatrième chapitre introduit le procédé de porosification des nitrures et son impact sur les propriétés de ces matériaux. Il se consacre ensuite à l'utilisation de cette réaction électrochimique pour atteindre la relaxation de films d'InGaN, selon deux approches.

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

1

État de l'art des nitrures d'éléments III

1.1 Structure et propriétés du GaN

Ce premier chapitre a pour but de présenter les matériaux et alliages employés durant cette thèse. Plus particulièrement, nous nous arrêterons sur les propriétés structurales et intrinsèques du matériau GaN et de l'alliage InGaN, ainsi que leurs conditions de croissance. Il sera détaillé également les conséquences liées à la contrainte compressive induite par le désaccord de maille entre les deux matériaux lors de l'épitaxie.

Ensuite, nous évoquerons les difficultés rencontrées pour l'élaboration de micro-écrans à micro-LEDs et nous passerons en revue les différentes approches pour outre-passer ce défi technologique avec les nitrures d'éléments III. Nous nous attarderons enfin sur l'approche que nous avons choisie durant cette thèse, celle de l'emploi d'un substrat InGaN relaxé, et présenterons l'état de l'art sur le sujet ainsi que les premiers résultats obtenus au sein du laboratoire.

1.1.1 Structure cristallographique

On appelle nitrures III-N les matériaux composés d'une association d'atomes de la colonne III du tableau périodique, c'est-à-dire bore (B), aluminium (Al), gallium (Ga) et indium (In), avec les atomes d'azote (N), issus de la colonne V du tableau périodique.

L'organisation cristallographique qui résulte de cette association se présente soit sous une forme stable hexagonale, appelée wurtzite (cf. Figure 1.1), soit sous une forme cubique métastable, dite zinc-blend. Cette dernière structure cristallographique n'est pas la plus communément observée, puisqu'il est difficile de réaliser sa synthèse en raison de problèmes liés à son instabilité thermodynamique. Les structures Wurtzite sont plus stables pour les III-N. Cette phase cristallographique sera la seule étudiée durant cette thèse.

Dans une maille de GaN de type hexagonale Wurtzite, il est possible d'identifier deux sous-réseaux compacts, l'un est formé par les atomes de gallium (Ga) et l'autre par les atomes d'azotes (N). Chaque atome du groupe III est lié à quatre atomes d'azote, on dit également que ces derniers ont une concordance tétraédrique.

Dans le système de coordonnées hexagonales à trois indices (a_1, a_2, c) associé à cette cellule élémentaire, les atomes de gallium sont localisés aux coordonnées $(0, 0, 0)$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ tandis que les atomes d'azote se trouvent aux positions $(0, 0, u)$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, u + \frac{1}{2})$ avec $u = 0.378$.

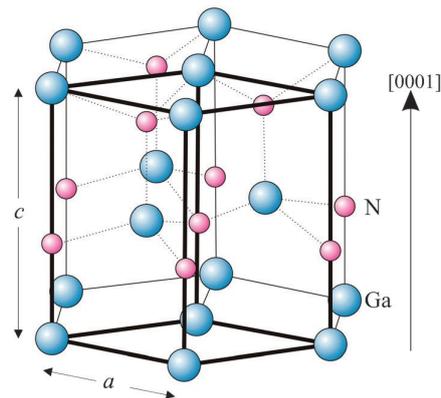


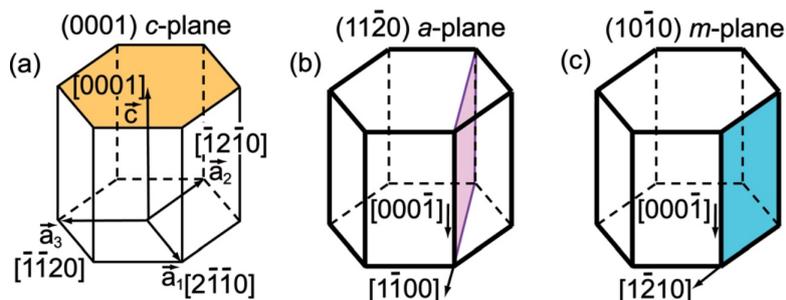
FIGURE 1.1 – Structure hexagonale Wurtzite idéale de GaN [1] [2]

Les deux réseaux d'atomes sont interpénétrés et décalés d'une distance $u = \frac{3}{8} \cdot c$, selon l'axe c , c'est-à-dire, la direction $[0001]$. Ainsi, on retrouve deux atomes métalliques et deux atomes d'azote dans une maille élémentaire. Les paramètres de maille a et c du GaN, InN et AlN sont donnés dans le Tableau 1.1

III-N	a (Å)	c (Å)
GaN [3]	3.1896	5.1855
AlN [4]	3.112	4.981
InN [5]	3.538	5.703

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

La notation dite de Bravais-Miller avec 4 indices (h, k, i, l) est classiquement employée, avec $i = -(h + k)$ pour décrire la cellule hexagonale. Sur la Figure 1.2, on observe certains de ces plans cristallographiques et leurs noms associés. Les croissances réalisées sur GaN crû sur substrat saphir (aussi appelé template GaN) se font sur le plan c ; c'est la face la plus communément utilisée pour la croissance du GaN.


 FIGURE 1.2 – Schéma de plans cristallographiques de la structure Wurtzite : (a) le plan c (0001), (b) le plan a ($11\bar{2}0$), (c) le plan m ($10\bar{1}0$) [6]

1.1.2 Polarité

La structure de type Wurtzite n'est pas centrosymétrique du fait que les liaisons pendantes à la surface du matériau selon les faces (0000) et (000 $\bar{1}$) sont différentes. Cette polarité s'exprime par le nombre de liaisons de l'élément III orientées dans le sens de la croissance : s'il n'y en a qu'une, la structure est de polarité métal alors que s'il y en a trois, celle-ci est de polarité azote (cf. Figure 1.3) [7].

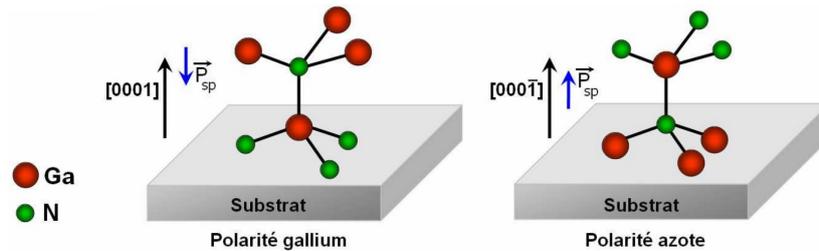


FIGURE 1.3 – Schéma de la polarité gallium et azote dans une structure GaN

Durant notre étude, les substrats sur lesquels sont réalisés les croissances sont de polarité gallium. La qualité cristalline de la reprise d'épitaxie en face Ga est de bien meilleure qualité (rugosité de surface, impuretés) et la vitesse de croissance est plus élevée [8].

1.1.3 Polarisation spontanée

La structure Wurtzite du GaN présente également, en plus de sa polarité, une polarisation spontanée. Le vecteur de polarisation spontanée est orienté selon la direction de croissance, et évidemment de la polarité de la structure Wurtzite, noté \vec{P}_{sp} sur les Figures 1.3.

Alors que les charges liées se compensent à l'intérieur du matériau, ce n'est plus le cas à la surface et l'on voit apparaître des plans de charges de signe opposé d'une face à l'autre du cristal. Cette polarisation spontanée \vec{P}_{sp} est à l'origine d'une densité surfacique de charge σ , qui s'exprime d'après l'équation suivante :

$$\sigma = \vec{P} \cdot \vec{n} \quad (1.1)$$

On définit \vec{n} comme le vecteur unitaire normal à la surface et orienté vers l'extérieur.

Les valeurs de ces différentes polarisations spontanées sont données dans le Tableau 1.2, pour les matériaux GaN, AlN et InN, d'après les travaux de Vurgaftman [9] *et al.* :

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

TABLE 1.2 – Valeurs de polarisation spontanées pour GaN, AlN et InN [9]

Pour l'alliage InGaN, la formule suivante permet d'exprimer la polarisation spontanée, en fonction de la concentration en indium :

$$P_{sp}(InGaN) = x \cdot P_{sp}(InN) + (1 - x) \cdot P_{sp}(GaN) - b \cdot x \cdot (1 - x) \quad (1.2)$$

où $b = 0.037 \text{ C.m}^{-2}$ [9] représente le coefficient de courbure pour la polarisation spontanée.

1.2 L'alliage InGaN

1.2.1 Structure de bande

Les gaps directs des nitrures d'éléments III rendent ces matériaux particulièrement intéressants pour les applications photoniques, d'autant plus que leur variété permet de balayer une grande partie du spectre visible jusque dans l'infrarouge avec l'InGaN, mais également l'UV profond avec l'AlGaIn. Le tableau suivant répertorie les valeurs des gaps directs de ces matériaux à 0K et 300K :

III-N	E_g (eV) à 0K	E_g (eV) à 300K
GaN	3.510 [9]	3.39 [10]
AlN	6.25 [9]	6.03 [11]
InN	0.78 [9]	0.74 [12]

TABLE 1.3 – Bandes d'énergie interdite des structure Wurtzite du GaN, AlN et InN à 0K et 300 K.

Dans le cas d'un matériau bulk, le paramètre de maille d'un alliage ternaire peut être décrit selon la loi de Vegard [13], ici dans le cas de l' $In_xGa_{1-x}N$:

$$a_{In_xGa_{1-x}N} = x \times a_{InN} + (1 - x) \times a_{GaN} \quad (1.3)$$

$$c_{In_xGa_{1-x}N} = x \times c_{InN} + (1 - x) \times c_{GaN} \quad (1.4)$$

L'expression de l'énergie de bande interdite suit également une loi de Vegard, à ceci près que l'on ajoute un paramètre b , aussi appelé bowing parameter ou coefficient de non-linéarité, ici encore avec le cas de l' $In_xGa_{1-x}N$:

$$E_{gIn_xGa_{1-x}N} = x \times E_{gInN} + (1 - x) \times E_{gGaN} + b \times (1 - x) \times x \quad (1.5)$$

La valeur du coefficient de non-linéarité peut varier de 1.4 eV à 2.8 eV selon la fraction molaire InN et l'épaisseur. La valeur recommandée par Vurgaftman *et al.* [9] est 1.4 eV pour les faibles teneurs en indium. Ainsi, de part leur énergie de bande interdite, l'alliage des deux semiconducteurs GaN et InN rend possible l'obtention d'un matériaux couvrant tout le spectre visible. La Figure 1.4 montre la correspondance entre la teneur en indium dans l' $In_xGa_{1-x}N$ et la longueur d'onde théorique d'émission du bord de bande [14].

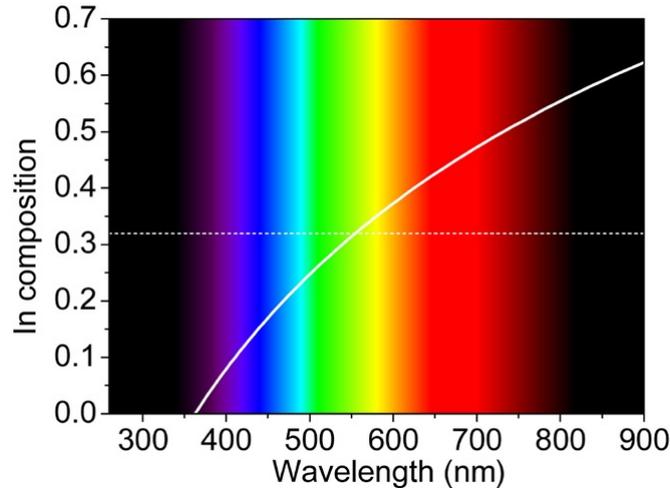


FIGURE 1.4 – Concentration en In de l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fonction de la longueur d'onde d'émission du bord de bande, donc du gap d'énergie [14].

L'alliage des deux semiconducteurs GaN et AlN peut décrire quant en grande partie du spectre UV, jusqu'à $\lambda = 200$ nm. Les valeurs des coefficients de non-linéarité b de ces deux alliages peuvent être respectivement trouvés dans les références [15,16] et [17].

1.2.2 Faible miscibilité de l'Indium dans le GaN

En raison de la différence des diamètres des atomes de Ga et des atomes d'In, dont les rayons de covalence s'élèvent respectivement à 126 pm et 144 pm, ainsi que de la faible énergie de liaison entre In et N, la miscibilité de l'indium dans le GaN est faible. D'après de nombreuses publications, les limites thermodynamiques associées à ces facteurs restreignent l'incorporation d'indium dans le matériau bulk InGaN [18,19]. La différence d'enthalpie de formation entre InN et GaN provoque une forte ségrégation de l'indium en surface lors de la croissance. La figure suivante 1.5 décrit le diagramme de phase de l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ à l'équilibre thermodynamique [18]. Ce sont des conditions que nous ne pouvons appliquer à nos croissances par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (EPVOM) (ou en anglais *Metal-Organic Chemical Vapour Deposition* (MOCVD)). En effet, durant l'épitaxie nous nous trouvons dans des conditions hors équilibre thermodynamique. Cela nous permet de faire croître des couches d'InGaN sur GaN avec une concentration en indium inférieure à 25%. À l'équilibre thermodynamique, pour une concentration d'indium de 25%, la croissance de l'InGaN devrait être réalisée à 1100 °C. Or au delà de 900 °C, l'indium ne peut plus s'incorporer dans le GaN du fait de sa désorption à la surface du substrat.

Il a également été théorisé [20] et démontré [21], qu'une limite d'incorporation de l'indium dans le GaN existait au delà de 25% pour des alliages contraints. Plus récemment, en combinant les caractérisations reflection high-energy electron diffraction (RHEED) *in situ* et transmission electron microscopy (TEM) à des simulations de density functional theory (DFT), Lymparakis [22] *et al.* ont démontré que cette limite d'incorporation de l'indium étaient régies par un mécanisme appelé *Elastically frustrated rehybridization*. Ce mécanisme, responsable de l'ordre

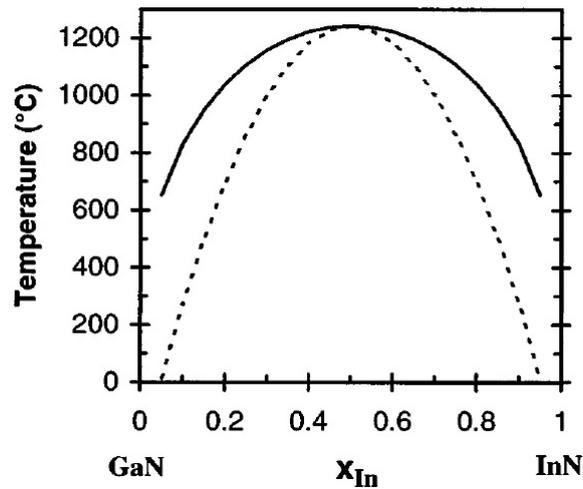


FIGURE 1.5 – Diagramme de phase de l'alliage $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ à l'équilibre dans le cas d'un matériau bulk. En noir la courbe binodale et en pointillé la courbe spinodale [18].

chimique des éléments dans le cristal et en surface, limite l'incorporation d'indium dans le GaN à 25%. Au delà de cette limite, et peu importe les conditions de croissance employées, les atomes d'indium supplémentaires sont repoussés en dehors de la mono-couche d' $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$. Ils s'accumulent ainsi en surface et forment des agrégats. Cela ainsi fixe la valeur maximale à $x_{\text{In}}=25\%$ pour une couche d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ cohérente crûe sur GaN. Cela suggère également, que cette limite d'incorporation d'indium peut-être outrepassée dans le cas d'une croissance sur un substrat au paramètre de maille a plus important.

1.2.3 Inhomogénéité de l'alliage

Du fait de la difficulté quant à l'incorporation de l'indium dans le GaN, l'InGaN présente une distribution d'indium inhomogène. Cela a été mis en évidence sur de nombreux échantillons crûs via EPVOM [23–25] ou molecular beam epitaxy (MBE) [23, 25, 26], et pour des directions de croissance différentes [27, 28]. La Figure 1.6 obtenue par Atome Probe Tomography (APT), montre les concentration locales d'indium dans deux puits quantique InGaN/GaN émettant à 500nm. Chaque point rouge représente un atome d'indium. Si la concentration moyenne dans chaque puits est de l'ordre de 17.5%, les isocourbes rendent comptes des inhomogénéité de composition dans le plan des puits.

1.2.4 Clustering

On nomme cluster d'indium une région d'un échantillon, ici dans le cas de l'InGaN, dans laquelle la concentration en indium est considérablement élevée. La présence de clusters d'indium dans des couches d'InGaN a été reportée par plusieurs groupes d'étude [23, 25, 29] jusqu'au début des années 2000. Le concept des clusters d'indium a été remis en cause après la suggestion de leur création par la technique de caractérisation TEM. En effet, la plupart des groupes d'études emploient le TEM pour mettre en évidence les clusters d'indium mais il a été démontré par Humphreys *et al.* [30], en caractérisant également les couches par APT, que cette technique serait

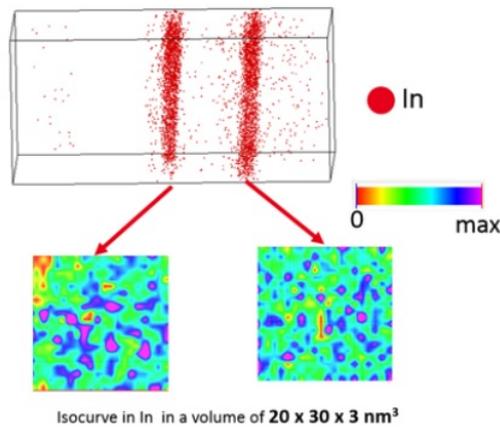


FIGURE 1.6 – Mapping de la variation locale de la concentration d'indium dans un puits quantique InGaN/GaN crû par EPVOM, selon un code couleur arbitraire [23].

à l'origine de la présence de clusters d'indium. Les images TEM suggèrent qu'une contrainte inhomogène est introduite dans les puits quantiques comme conséquence des défauts introduits lors de l'exposition au faisceau. Cette contrainte inhomogène donne des images TEM similaires à ce qu'on observerait en présence de clusters d'indium, voir Figure 1.7.

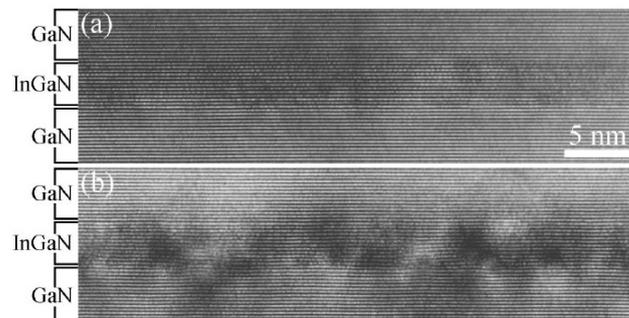


FIGURE 1.7 – Image TEM de multipuits quantiques d' $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}$ obtenu après (a) 20 secondes et (b) plusieurs minutes d'exposition à un faisceau d'électron de 400 kV [30].

Plusieurs autres travaux confirment cette théorie, notamment ceux de Baloch *et al.* [31] qui montrent l'absence de clusters d'indium lorsqu'ils utilisent le TEM en dessous de seuil de dommage. L'emploi de la technique de caractérisation *Dark-field Inline Holography* a également prouvé son caractère non-destructif pour l'étude de la distribution de l'indium dans l'InGaN [32].

Bien que certaines équipes aient observé l'absence de clusters d'indium dans leur échantillons [33, 34], d'autres ont prouvé que ce phénomène existe bel et bien, sans influence du TEM. C'est le cas de Tang *et al.* [35], qui ont démontré la présence de clusters d'indium sur leur échantillons crûs sur plan a , dont la distribution ne suivait pas une loi binomiale, à l'inverse de celle sur plan c , qui ne présente pas d'agrégats d'indium, voir Figure 1.8.

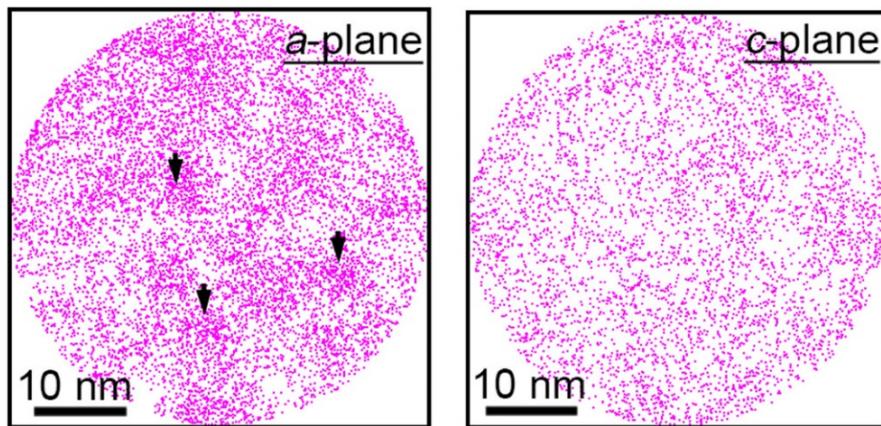


FIGURE 1.8 – Map en couleur des atomes d'indium projetés sur le plan X/Y du 2ème puits quantique pour le plan a (à gauche) et le plan c (à droite), par Atome Probe Topography [35].

1.3 Croissance de l'InGaN

1.3.1 Croissance par EPVOM : GaN vs. InGaN

Le procédé d'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (EPVOM) est la technique d'épitaxie de couches minces employée durant cette thèse. Ses caractéristiques de fonctionnement sont détaillées dans le chapitre Croissance de couches minces par EPVOM, dans l'Annexe A A.0.1.

La croissance du GaN et de l'InGaN par EPVOM font intervenir les mêmes acteurs, à l'exception de l'indium pour l'InGaN, pourtant ces matériaux ont chacun leurs propres conditions de croissance. La croissance de l'InGaN nécessite de faire de nombreux compromis pour incorporer de l'indium et éviter une trop forte dégradation de la qualité cristalline des couches, évoquées au paragraphe 1.2. Les conditions de croissance sont aussi très particulières : réduction de la température de croissance, rapport de flux V/III et rapport Indium/Gallium élevés et faible vitesse de croissance.

1.3.1.1 Température de croissance

La température de croissance typique du GaN est de 1040°C tandis que celle de l'InGaN se situe entre 700°C et 880°C , suivant la concentration en indium souhaitée [14].

Cette différence de température provient du fait que l'indium a tendance à se désorber en surface, en raison de sa faible pression de vapeur d'équilibre. La figure 1.9(a) montre la dépendance en température des pressions de vapeur d'équilibre de l'AlN, du GaN, de l'InN [36]. Le GaN et l'InN présentent des températures de croissance très différentes. L'InN se désorbe à plus de 600°C , par conséquent, une température de croissance basse est nécessaire pour une croissance d'InGaN avec une forte teneur en indium. Plus la température est élevée, plus cette désorption sera effective [37, 38]. Naturellement, la réduction de la température de croissance a pour effet d'augmenter l'incorporation d'indium.

Cependant, diminuer la température de croissance conduit également à réduire l'efficacité

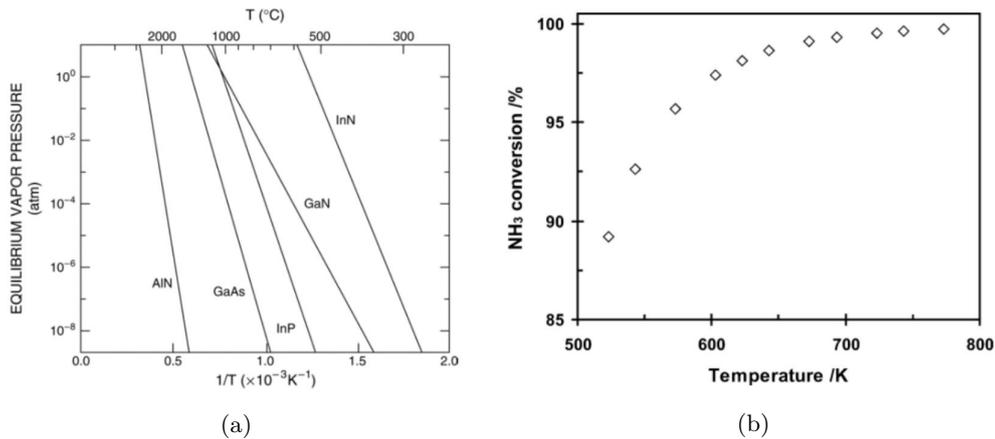


FIGURE 1.9 – (a) Pressions de vapeur d'équilibre sous N_2 de l'AlN, du GaN et de l'InN [36] et (b) pourcentage de décomposition du NH_3 à 1 atm en fonction de la température [39].

de craquage du NH_3 [40, 41]. La figure 1.9(b) montre que plus de 90% du NH_3 se décompose à plus de 600 K (soit à plus de 873°C), lorsque le composé se trouve dans un état d'équilibre [39]. Cependant, le NH_3 n'est pas à l'état d'équilibre lors de la croissance dans le réacteur MOVPE, en raison de la vitesse d'écoulement élevée, le taux de décomposition du NH_3 diminue donc. Par ailleurs, la décomposition thermique du NH_3 est une réaction lente, ainsi seule une faible quantité de NH_3 est réactif lors de la croissance [42].

Par conséquent, pour la croissance de l'InGaN, en particulier avec des fractions molaires élevées d'InN, la croissance par MOVPE est soumise à un compromis concernant la température de croissance. Celle-ci doit être suffisamment élevée pour disposer d'un fort taux de décomposition du NH_3 formant la source d'azote, et relativement basse pour limiter la dissociation de l'InN, ce qui impose donc des exigences de température contradictoires [43].

1.3.1.2 Rapport V/III

La faible température de croissance entraîne un faible rapport V/III à la surface et provoque de nombreux types de défauts. D'importants rapports V/III ont prouvé leur capacité à réduire la ségrégation de l'indium lors de la croissance de l'InGaN [44, 45]. Van Der Stricht *et al.* [44] ont reporté que les surfaces de leurs couches étaient couvertes de gouttes d'indium, pour des températures de croissance en dessous de 750°C . La quantité de ces composés d'indium en surface a ensuite diminuée lorsque le flux d'ammoniac a été augmenté : les atomes d'azote présentent alors davantage de liaisons libres disponibles pour les atomes d'indium [46].

Également, le flux d'ammoniac (NH_3) est élevé pour compenser le faible rendement de craquage du NH_3 aux faibles températures de croissance de l'InGaN mais aussi la plus faible énergie de liaison In-N par rapport à Ga-N.

1.3.1.3 Rapport Indium/Gallium

Pour la croissance de l'InGaN, le rapport Indium/Gallium est un paramètre important à prendre en compte. Celui-ci a un impact fort sur l'incorporation d'indium dans l'alliage. En

général le rapport indium/gallium est élevé, de l'ordre de 3.5 dans notre cas. La surface de l'échantillon est ainsi volontairement saturée en indium. Pourtant, là encore, le rapport Indium/Gallium est le fruit d'un compromis entre la désorption, l'incorporation et la ségrégation en surface des atomes d'indium. Le rapport Indium/Gallium lorsqu'il augmente joue donc sur la concentration en indium dans l'InGaN jusqu'à une certaine valeur à laquelle celle-ci se stabilise, voir Figure 1.10. Il est nécessaire de placer le point de fonctionnement avant le plateau car lorsque la surface est complètement saturée en In, la concentration en indium finit même par diminuer.

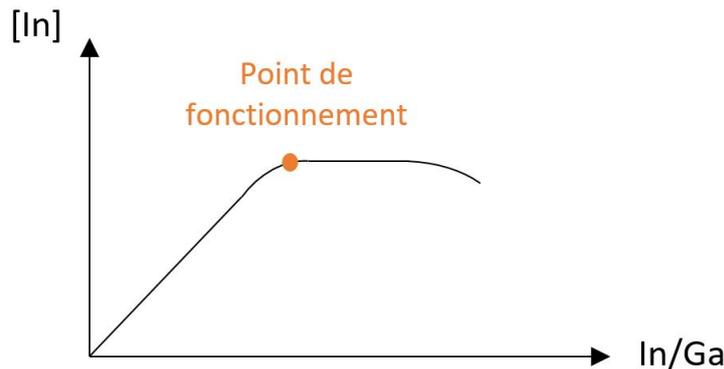


FIGURE 1.10 – Évolution de l'incorporation d'indium dans l'InGaN en fonction du rapport Indium/Gallium lors de la croissance.

1.3.1.4 Vitesse de croissance

La vitesse de croissance typique du GaN est de l'ordre de $2 \mu\text{m.h}^{-1}$ tandis que celle de l'InGaN est souvent inférieure à $0.1 \mu\text{m.h}^{-1}$. Les vitesses de croissance lentes de l'InGaN permettent de compenser le fait que l'efficacité de dissociation de l'ammoniac diminue à basses températures, car elle augmente les longueurs de diffusion des espèces adsorbées à la surface durant la croissance et minimise la formation de défauts ponctuels [47–49].

Aussi, étant donné que l'atome d'indium présente un rayon de covalence supérieur à celui du gallium, il est plus difficile à incorporer que ce dernier (cf. paragraphe 1.2.2) et une vitesse de croissance plus faible permet donc aux adatoms d'indium en surface d'avoir plus de temps pour se déplacer aux bords du front de croissance et améliore ainsi la qualité cristalline et l'incorporation d'indium [50].

1.3.2 Contraintes liées à l'hétéroépitaxie.

L'obtention d'une surface libre de contrainte lors d'une hétéroépitaxie est un challenge difficile à relever. En effet, de la part la nature différente du substrat et du matériau à épitaxier, un état de contrainte biaxial (pour la structure Wurtzite) est créé dans ce dernier lors de sa croissance. Les désaccords de maille ainsi que les différences de coefficients de dilatation thermique sont à l'origine de cette contrainte biaxiale de la couche épitaxiée.

Dans le procédé d'accommodation de la maille de la couche épitaxiée sur le substrat, on distingue deux régimes de déformation. Le premier est appelé régime de déformation élastique,

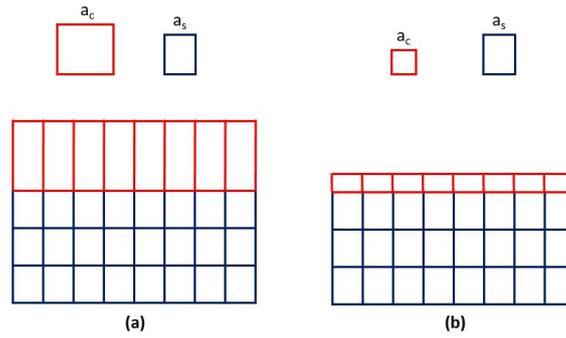


FIGURE 1.11 – Schémas d'une couche épitaxiée (a) en compression et (b) en tension

traduisant une déformation réversible. Le second, appelé régime de déformation plastique, et intervient après le régime élastique, si la déformation subit pas la couche est supérieure à la limite d'élasticité. Cette déformation est quant à elle irréversible et à l'origine de la formation de défauts tels que les dislocations.

1.3.2.1 Expression du désaccord de maille

Lors d'une épitaxie, si le substrat présente un paramètre de maille a_s différent de celui de la couche crûe a_c , alors cette dernière sera déformée pour s'accommoder à la première. Deux cas de figure sont possibles : la couche épitaxiée est en compression dans le plan si $a_s < a_c$ ou bien en tension dans le plan si $a_s > a_c$, voir Figure 1.11.

On exprime la différence de paramètre de maille de la manière suivante :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_c - a_s}{a_s} \quad (1.6)$$

Le désaccord de maille entre InN et GaN est de l'ordre de 11%, il en découle ainsi que ce dernier est également élevé entre l'InGaN et le GaN, même pour des concentrations en indium de quelques pourcents.

Le comportement de la couche épitaxiée sur le substrat peut être exprimée selon un pourcentage de relaxation, dans les cas où celle-ci n'est ni totalement relaxée, ni totalement contrainte [51] :

$$R = \frac{a_{couche}^{mesuré} - a_{substrat}^{mesuré}}{a_{couche}^{théorique} - a_{substrat}^{théorique}} \quad (1.7)$$

avec $a_{couche}^{mesuré}$ le paramètre de maille de la couche épitaxiée mesurée et $a_{couche}^{théorique}$ le paramètre de maille du matériau épitaxié dans le cas où il serait libre de toute contrainte.

Considérons l'énergie élastique de la couche et du substrat telle que :

$$E_{élastique} = M_c \cdot \epsilon_c^2 \cdot h_c + M_s \cdot \epsilon_s^2 \cdot h_s \quad (1.8)$$

où, pour le substrat (respectivement la couche épitaxiée), M_s (M_c) est le module biaxial et

h_s (h_s) l'épaisseur. Mais également :

$$\epsilon_i = \frac{a - a_i^0}{a_i^0} \quad \text{où } i = c, s \quad (1.9)$$

où a_{s0} et a_c^0 sont les paramètres de maille relaxés respectivement du substrat et de la couche épitaxiée. Le paramètre de maille a pour lequel l'énergie élastique est minimale (donc à l'équilibre) pour le système considéré se calcule de la manière suivante :

$$a = a_c^0 \cdot a_s^0 \cdot \frac{M_c \cdot h_c \cdot a_s^0 + M_s \cdot h_s \cdot a_c^0}{M_c \cdot h_c \cdot (a_s^0)^2 + M_s \cdot h_s \cdot (a_c^0)^2} \quad (1.10)$$

1.3.2.2 Différence de coefficient de dilatation thermique

Les nitrures d'éléments III, dont le GaN et l'InGaN font partie, sont épitaxiés par MOCVD à des température élevées, comprises respectivement entre 1000°C et 1100°C, et 650°C et 850°C, respectivement, voir 1.3.1. Du fait de la différence de dilatation thermique entre le substrat et la couche épitaxiée, une déformation de cette dernière va alors être amorcée en fonction de la température et se rajoute à la déformation due au désaccord de maille.

On définit le coefficient de dilatation thermique α ainsi :

$$\alpha = \frac{1}{a} \cdot \frac{\partial a}{\partial T} \quad (1.11)$$

où a est le paramètre de maille du matériau et T la température. On écrit la déformation thermo-élastique exercée par le substrat sur la couche épitaxiée de la manière suivante :

$$\epsilon_{th} = \int_{T_c}^{T_{amb}} (\alpha_s(T) - \alpha_c(T)) dT \quad (1.12)$$

α_c et α_s représentent respectivement les CET du substrat et de la couche et T_c la température d'épitaxie et T_{amb} la température ambiante.

Lors du refroidissement, autrement dit la température T variant de T_c à T_{amb} , on observe deux cas de figure :

- $\alpha_c > \alpha_s$: ϵ_{th} est positive et une contrainte thermo-élastique en tension dans le plan d'épitaxie s'applique à la couche épitaxiée.
- $\alpha_c < \alpha_s$: ϵ_{th} est négative et une contrainte thermo-élastique en compression dans le plan d'épitaxie s'applique à la couche épitaxiée.

Sur la Figure 1.12, on observe l'évolution de la déformation thermo-élastique du GaN ainsi que celle des substrats Si, SiC, et saphir pour un refroidissement de 1060°C à 0°C. Les CET peuvent être calculés sur ces courbes à toutes les températures en prenant la tangente en chaque point. Ainsi ce graphe et le paragraphe précédent permettent de tirer les conclusions suivantes :

- $\alpha_{GaN} < \alpha_{saphir}$ lorsque la température du système diminue, le substrat saphir se rétracte plus que le GaN et il apparaît alors une contrainte de compression dans le GaN.

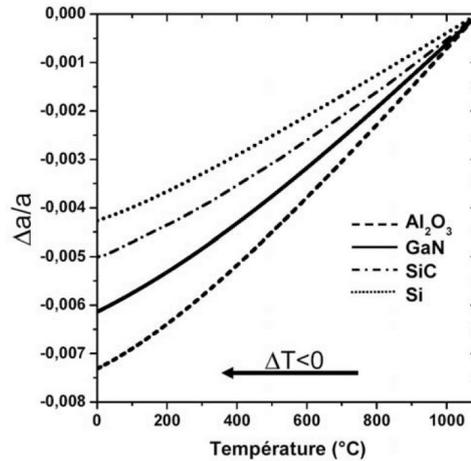


FIGURE 1.12 – Dilatation thermique du GaN et des substrats Saphir, SiC et Si pour un refroidissement de 1060 °C à 0 °C. Le paramètre de maille de référence pour chaque matériau est celui à 1060 °C [52].

- $\alpha_{GaN} > \alpha_{Si}$ lorsque la température du système diminue, le substrat Si se rétracte moins que le GaN et il apparaît alors une contrainte de tension dans le GaN.

1.3.2.3 Compression bi-axiale

Lorsqu'un cristal est sujet à une contrainte et que son volume total est maintenu, on observe une variation du paramètre de maille c , en dehors du plan, proportionnelle à la variation du paramètre de maille a . On nomme ce phénomène contrainte biaxiale. Elle est isotrope dans le plan et peut très bien être décrit par la loi de Hooke pour le cas d'un nitrure d'éléments III sujet à de faibles déformations. Ainsi on définit le tenseur des contraintes σ tel que :

$$\sigma = \mathbf{C} \cdot \epsilon \quad (1.13)$$

avec ϵ le tenseur des déformations, relié à σ par C , le tenseur des coefficients élastiques. Ce dernier est défini par cinq coefficients indépendants dans une matrice 6×6 dans le cas d'une structure Wurtzite, exprimée dans un repère orthonormé (x, y, z) avec z selon la direction de croissance et x et y dans le plan du substrat :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{xy} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

Il est possible de remonter à l'énergie élastique de la manière suivante. Si l'on projette sur l'axe z l'équation 1.14 alors on obtient :

$$\sigma_{zz} = C_{13} \cdot \epsilon_{xx} + C_{13} \cdot \epsilon_{yy} + C_{33} \cdot \epsilon_{zz} \quad (1.15)$$

On suppose pour le GaN, dans le cas d'une hétéroépitaxie, que la contrainte est plane et biaxiale, donc que $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$ et $\sigma_{zz} = 0$. Ainsi :

$$0 = 2 \cdot C_{13} \cdot \epsilon_{xx} + C_{33} \cdot \epsilon_{zz} \quad d'où \quad \epsilon_{zz} = -\frac{2 \cdot C_{13}}{C_{33}} \cdot \epsilon_{xx} \quad (1.16)$$

Les valeurs des constantes élastiques C_{13} et C_{33} pour le GaN, l'InN et l'AlN sont rapportées dans les références [53–56].

Le facteur $-\frac{2 \cdot C_{13}}{C_{33}}$ est aussi appelé coefficient biaxial de poisson et s'exprime en fonction du coefficient isotropique de poisson comme suit :

$$\nu_c = -\frac{\epsilon_{zz}}{\epsilon_{xx}} = \frac{2 \cdot C_{13}}{C_{33}} = \frac{2\nu}{\nu - 1} \quad \text{avec} \quad \nu = \frac{C_{13}}{C_{13} + C_{33}} \quad (1.17)$$

La valeur du coefficient de Poisson isotropique du GaN crû par MOCVD est de l'ordre de $\nu_{GaN} = 0.183$ [57], et $\nu_{InN} = 0.272$ pour l'InN [53]. La valeur d'InGaN pour une composition donnée x peut être interpolée linéairement entre les valeurs du GaN et de l'InN.

Ensuite, il est possible de relier la contrainte du matériau à sa déformation, dans le plan (x , y) :

$$\sigma_{ii} = \left(C_{11} + C_{12} - 2 \cdot \frac{C_{13}^2}{C_{33}} \right) \cdot \epsilon_{ii} \quad \text{où } i = x, y \quad (1.18)$$

Soit le module biaxial M défini de la manière suivante :

$$M = C_{11} + C_{12} - 2 \cdot \frac{C_{13}^2}{C_{33}} \quad (1.19)$$

Il est possible d'exprimer l'énergie élastique emmagasinée dans un matériau de la manière suivante :

$$\frac{E_{élastique}}{V} = \frac{1}{2} \cdot \sigma_{ij} \cdot \epsilon_{ij} \quad (1.20)$$

Si l'on définit h comme l'épaisseur de notre couche épitaxiée, alors l'énergie volumique devient surfacique :

$$\frac{E_{élastique}}{S} = \frac{1}{2} \cdot \sigma_{ij} \cdot \epsilon_{ij} \cdot h \quad (1.21)$$

Ainsi, l'énergie élastique dans le matériau s'écrit :

$$\frac{E_{élastique}}{S} = M \cdot \epsilon_{\mathbf{xx}}^2 \cdot h \quad (1.22)$$

Dans le cas d'une croissance pseudomorphique de l'InGaN, c'est à dire lorsque la couche épitaxiée est totalement contrainte, on peut déduire la composition de la couche, ou plutôt la

teneur en indium, avec la mesure du paramètre de maille c et la formule ci-dessous, d'après [51] :

$$x = \frac{1 - \nu}{1 + \nu} \times \frac{c_{meas}^{InGaN} - c_0^{GaN}}{c_0^{InN} - c_0^{GaN}} \quad (1.23)$$

1.3.2.4 Épaisseur critique

D'après ce qui a été évoqué précédemment, du fait de la différence de paramètre de maille et de coefficient de dilatation thermique par rapport au substrat, une couche épitaxiée emmagasine de l'énergie lors de la croissance et donc se déforme élastiquement jusqu'à l'épaisseur critique que l'on note également h_c . En dessous du seuil de plasticité, on parle d'une croissance pseudomorphique, car le matériau est totalement contraint sur le substrat. Au delà de ce seuil, la déformation devient plastique et donc irréversible. La croissance devient métamorphique lorsque $h > h_c$.

La valeur de h_c dépend de la nature des matériaux du système mais aussi de la température de synthèse et donc la méthode de croissance employée. D'après Kim *et al.* [58], l'épaisseur critique dans le cas de la croissance du GaN sur substrat saphir (sur lequel est déposé une fine couche d'AlN) est estimée à 29Å. L'hétéroépitaxie du GaN sur les substrats saphir, Si et SiC est caractérisée par de très faibles épaisseurs critiques, de l'ordre de quelques monocouches, et donc une forte densité de défauts pour des couches épaisses. En effet, la couche épitaxiée présente d'importantes différences : un fort désaccord de maille avec le substrat mais aussi avec le coefficient de dilatation thermique, d'après la Figure 1.12.

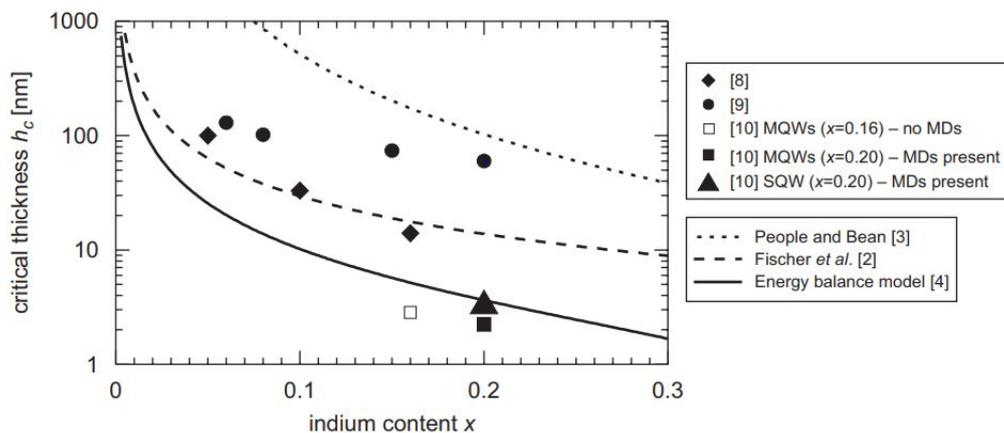


FIGURE 1.13 – Comparaison des valeurs d'épaisseur critique calculées pour une couche d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ selon différents modèles (Matthew and Blakeslee [59] adapté au système hexagonal par Holec *et al.* [60], People & Bean [61], Fischer *et al.* [62]) et résultats expérimentaux [63–65], tiré de [60].

Dans le cas particulier de l'InGaN sur le GaN, la contrainte compressive dans le plan est très importante. A titre d'exemple, une couche d' $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ a une contrainte compressive de 1% lorsqu'elle est épitaxiée sur du GaN. La figure 1.13 regroupe les données expérimentales sur l'épaisseur critique de l'InGaN sur GaN de plusieurs équipes [63–65] mais aussi trois modèles théoriques [59, 61, 62].

A partir du modèle de bilan énergétique développé par Matthews et Blakeslee [59] et adapté au système hexagonal par Holec *et al.* [60], nous constatons que l'épaisseur critique d'une couche d' $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ crûe sur GaN est de 10 nm tandis que cette épaisseur atteint 30 nm selon le modèle de Fischer *et al.* [62] et 500 nm pour le modèle de People & Bean [61]. Il est important de souligner que les deux derniers modèles ont été développés pour les procédés de relaxation de la contrainte se produisant dans les systèmes cubiques tels que SiGe/Si et InGaAs/GaAs. La modélisation de l'épaisseur critique illustre donc les difficultés rencontrées lors de la croissance de puits quantiques à forte concentration en indium ($x_{\text{In}} > 20\%$) de quelques nanomètres d'épaisseur ($L_w \approx 25\text{\AA}$) pour l'émission à grande longueur d'onde.

Par ailleurs, la figure 1.13 fait état de différences entre les modèles théoriques et les points expérimentaux. Celles-ci peuvent être attribuées à plusieurs facteurs. L'alliage (In,Ga)N présente en effet certaines caractéristiques propres (forte densité de dislocation, inhomogénéités d'indium, etc.) que les modèles ne peuvent prendre en considération. De plus, l'épaisseur critique expérimentale dépend également des conditions de croissance employées.

1.4 Conséquence de la contrainte bi-axiale

Nous avons vu dans la partie 1.3.2 que les couches d'InGaN épitaxiées étaient soumises à une contrainte de compression du au désaccord de maille avec le substrat sur lequel elles sont déposées. En plus d'avoir des conséquences sur la structure de la couche, les propriétés optiques sont également affectées.

1.4.1 Polarisation piézoélectrique et champ électrique associé

L'utilisation de puits quantiques dans les structures LED permet de confiner les porteurs de charges négatives et positives, respectivement électrons et trous, afin d'augmenter leur probabilité de recombinaison. L'énergie de transition associée aux recombinaisons est fonction de l'énergie de bande interdite du matériau "puits", de son épaisseur, du champ électrique interne et de l'énergie de liaison de l'exciton.

Lorsqu'une contrainte est appliquée à un semiconducteur à phase wurtzite, une polarisation piézoélectrique P_{pz} se manifeste. Celle ci est parallèle à la polarisation spontanée P_{sp} , selon [0001] lorsque la contrainte biaxiale est dans le plan (0001).

L'expression de la polarisation piézoélectrique est la suivante :

$$P_{pz} = 2\epsilon_{xx} \times \left(e_{31} - \frac{e_{33}C_{13}}{C_{33}} \right) \quad (1.24)$$

avec ϵ_{xx} la déformation relative de la couche, C_{13} et C_{33} les constantes élastiques, e_{31} et e_{33} les constantes piézoélectriques.

Dans le cas de l'InGaN, le puits quantique est sujet à une très forte polarisation piézoélectrique. On considère que la polarisation spontanée est négligeable devant la valeur de polarisation piézoélectrique. Il est intéressant de remarquer que l'expression de la polarisation piézoélectrique pour un alliage ternaire s'écrit d'après la loi de Vegard, sans terme additionnel [66,67] :

$$P_{pz}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}, \epsilon_{xx}) = xP_{pz}(\text{InN}, \epsilon_{xx}) + (1-x)P_{pz}(\text{GaN}, \epsilon_{xx}) \quad (1.25)$$

Les valeurs des coefficients de polarisation sont donnés dans le tableau suivant :

III-N	$e_{31} (C.m^{-2})$	$e_{33} (C.m^{-2})$
GaN	-0.49	0.73
AlN	-0.60	1.46
InN	-0.57	0.97

TABLE 1.4 – Coefficients piézoélectriques du GaN, AlN et InN à 0K [67] .

La polarisation totale dans notre structure peut être exprimée telle que la somme de la polarisation spontanée et piézoélectrique. On définit la densité de charges surfaciques à l'interface entre puits et barrière de la manière suivante :

$$\sigma_{intP/B} = n(P_p - P_b) \quad (1.26)$$

avec P_p et P_b les polarisations totales à chaque interface et n le vecteur normal à la surface.

Si nous considérons la conservation du vecteur déplacement électrique $D = F + \epsilon P$, on note ainsi le champ électrique F résultant des polarisations dans la structure.

$$\epsilon_p \epsilon_0 F_p - \epsilon_b \epsilon_0 F_b = P_p - P_b \quad (1.27)$$

avec ϵ_0 la constante diélectrique du vide et ϵ_p et ϵ_b les constantes diélectriques des matériaux respectivement du puits et de la barrière. Dans le cas de barrières infinies, les champs dus aux charges d'interfaces s'annulent et l'on peut écrire ainsi le champ électrique dans le puits :

$$F_p = \frac{P_p - P_b}{\epsilon_b \epsilon_0} \quad (1.28)$$

Si on se place dans le cas de multi puits quantiques avec des barrières fines, le champ électrique est redistribué dans toute la structure, ce dont on prend compte par un facteur de forme :

$$L_p F_p + L_b F_b = 0 \quad (1.29)$$

si bien que :

$$F_p = \frac{L_p (P_p - P_b)}{L_p (\epsilon_p \epsilon_0) + L_b (\epsilon_b \epsilon_0)} \quad (1.30)$$

Bernardini *et al.* [68] calculèrent un champ électrique dans une multitude de puits quantiques (avec une teneur en indium de 20%) de 3.3 MV/cm tandis que Lefèbvre *et al.* [69] ont déterminé expérimentalement ce champ électrique à 2.5 MV/cm. L'explication pour cette différence viendrait du fait que les interfaces barrières/puits quantiques ne seraient pas idéales, de part la ségrégation d'indium en surface des couches d'InGa_{1-x}N_x. Celui-ci s'incorpore en effet à la couche suivante épitaxiée, élargissant de ce fait le puits quantique et créant des interfaces non abruptes.

Plus récemment, Cooper *et al.* [70] ont démontré que l'emploi des pseudo-substrats InGa_{1-x}N_x relaxés InGa_{1-x}N_xO_{1-x} (avec comme paramètres de maille $a = 3,190 \text{ \AA}$ et $a = 3,205 \text{ \AA}$) pour la crois-

sance de LED vertes, entraîne l'incorporation d'une plus grande quantité d'indium dans les puits quantiques, par rapport à la même croissance sur template GaN. Cela se traduit par un décalage vers le rouge de l'émission de mais également d'une réduction du potentiel piezoélectrique dans les puits quantiques mesurée par holographie électronique, voir Figure .

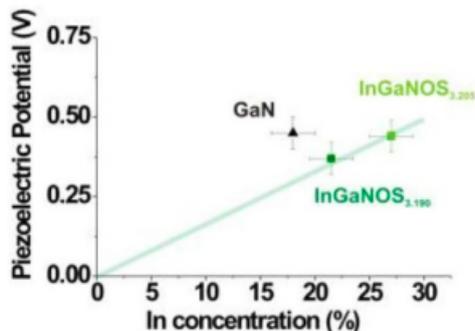


FIGURE 1.14 – Potentiels piézoélectrique des puits quantiques sur différents substrats, en fonction de la teneur en indium dans ces puits quantiques [70].

La réduction du désaccord de maille entre le substrat et les puits quantiques a donc une incidence direct sur le champ électrique interne et donc limite l'impact de l'effet Stark confiné quantique.

1.4.2 L'effet Stark confiné quantique

Un effet direct de ce champ électrique dans les puits quantiques est l'apparition de l'effet Stark confiné quantique ou *Quantum Confined Stark Effect* (QCSE) qui a pour conséquence de courber les bandes de valence et de conduction et ainsi décaler l'énergie de transition du puits quantique vers les basses énergies. Dans un puits quantique, le niveau fondamental s'exprime ainsi [71] :

$$E_{e1-hh1} = e_1 + hh_1 + E_g - E_{Ry} - eF_p L_p \quad (1.31)$$

avec hh_1 et e_1 , les niveaux d'énergie des trous lourds et des électrons dans le puits, E_g le niveau d'énergie du gap, E_{Ry} l'énergie de liaison excitonique, F_p le champ électrique dans le puits et L_p la largeur du puits. Le dernier terme représente la courbure de bande induite par le champ électrique et est donc la composante de l'équation responsable du décalage de l'énergie de transition des puits vers les plus basses énergies, voir Figure 1.15.

Cette dernière composante est ainsi fort utile dans notre cas. Puisque l'on souhaite obtenir une émission dans le rouge, la réduction de l'énergie du gap nous permet ainsi d'émettre à de plus grande longueur d'onde. En effet, de part le fort champ électrique de 2.5 MV.cm dans un puits quantique d' $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ déterminé expérimentalement par Lefèbvre *et al.* [69], ce paramètre diminue l'énergie du gap d'environ 250 meV, soit une vingtaine de nm.

Une autre conséquence du QCSE est la séparation spatiale des fonctions d'onde des électrons et des trous [72], voir 1.15. Cette conséquence est d'autant plus notable lorsque l'on augmente

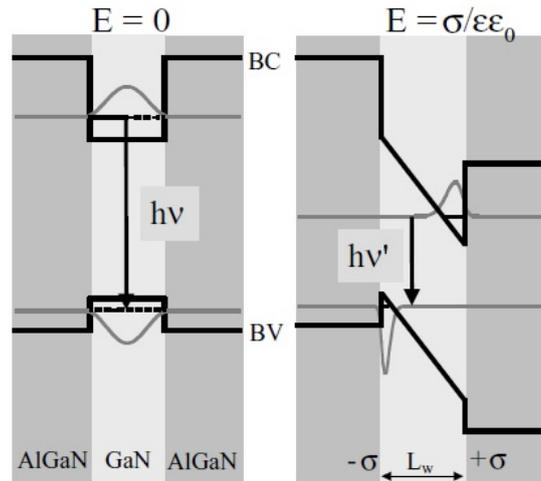


FIGURE 1.15 – Diagrammes de bande d’un puits quantique (gauche) et d’un puits quantique soumis à un champ électrique (droite).

l’épaisseur des puits, car les fonctions d’onde vont être encore plus séparées spatialement. Le taux d’émission spontanée chute donc car la force d’oscillateur est proportionnelle au carré du recouvrement des fonctions d’onde comme suit :

$$O = \int_0^h |\phi_e(\zeta)\phi_{hh}(\zeta)|^2 d\zeta \quad (1.32)$$

La Figure 1.16 permet d’apprécier le recouvrement O des fonctions d’onde des électrons et des trous selon l’épaisseur du puits en fonction de la composition en indium, dans le cas d’un puits quantique InGaN/GaN [14]. Ainsi pour une largeur de puits donnée, plus le champ électrique est fort plus le recouvrement est faible et de même, plus la largeur du puits sera importante plus le recouvrement sera faible, à concentration en indium fixée.

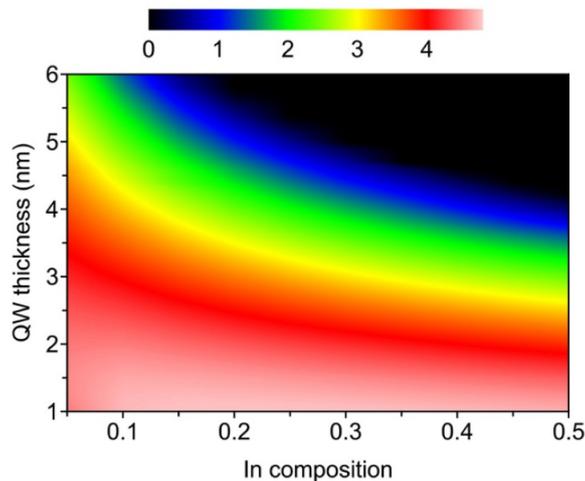


FIGURE 1.16 – Le recouvrement au carré O des fonctions d’onde des électrons et des trous des niveaux d’énergie e_1 et hh_1 dans les puits quantiques InGaN/GaN en fonction de la concentration en In et de l’épaisseur du puits. L’échelle de couleur correspond à $\log(10^5 O)$ [14] .

Le QCSE impose pour aller jusqu'aux grandes longueurs d'onde sur substrat GaN, de limiter l'épaisseur du puits quantique. Il est donc nécessaire dans ces conditions, d'avoir une forte concentration en indium dans le puits pour garder une efficacité radiative convenable. Sur un substrat InGaN relaxé, pour une concentration en indium identique dans les puits quantiques, les fonctions d'onde des électrons et des trous sont rapprochées. Pour compenser la réduction du décalage vers le rouge dû à la plus faible courbure de bandes de valence et de conduction, il est alors envisageable faire croître des puits quantiques plus épais.

Également, l'effet du champ électrique diminue lorsque le courant d'injection augmente. L'accumulation des porteurs écrante en effet le champ électrique interne. Il en résulte un décalage vers les courtes longueurs d'onde pour des forts courants d'injection.

En somme, l'effet Stark confiné quantique, par l'augmentation du champ électrique interne qui engendre la courbure de la structure de bande, offre la possibilité d'aller plus facilement vers le rouge. Cependant, le taux d'émission spontanée diminue avec la séparation spatiale des fonctions d'onde et l'écrantage des porteurs à fort courant d'injection provoque un décalage vers le bleu. Un compromis est nécessaire afin d'exploiter au mieux ce phénomène.

1.4.3 Variation de l'énergie de gap

Les propriétés optiques et électronique d'un matériau sont modifiées lors la déformation de sa maille cristalline. Les nitrures, en particulier l'alliage (In,Ga)N, sont soumis à de fortes contraintes lors de leur synthèse, puisqu'ils ne disposent pas de substrats épousant parfaitement leur paramètre de maille.

Dans le cas du GaN, l'énergie des excitons A, B et C évolue en fonction de la contrainte biaxiale à laquelle il est soumis [73].

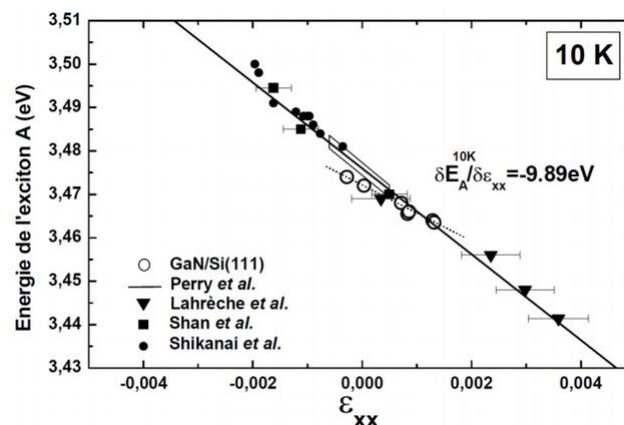


FIGURE 1.17 – Énergie de l'exciton libre A en fonction de la déformation dans le plan de GaN mesurée par diffraction de rayons X haute résolution, à 10K [52]. Cette figure regroupe le résultat des références [74–77].

Il a été montré que l'énergie de l'exciton A est liée linéairement à la déformation biaxiale du film de GaN épitaxié et à partir des états de contrainte mesurés dans le GaN lors de la croissance sur des substrats de nature différente (6H-SiC, Si (111), saphir), voir figure 1.17, un potentiel de déformation constant a pu être défini :

$$\frac{\partial E_A^{10K}}{\partial \epsilon_{xx}} \approx -9.9 \text{ eV} \quad (1.33)$$

La mesure de l'énergie de l'exciton A permet désormais d'estimer la niveau de contrainte dans le GaN d'après la relation :

$$E_A^{10K} = E_A^{relaxé} + \frac{\partial E_A^{10K}}{\partial \epsilon_{xx}} \cdot \epsilon_{xx} \quad (1.34)$$

De ce fait, lorsqu'un film de GaN est sujet à une contrainte compressive, *i.e.* $\epsilon_{xx} < 0$, alors l'énergie de l'exciton A augmente.

De même, le comportement de couches d'InGaN contraintes diffèrent de celui des couches d'InGaN relaxées. Il a en effet été montré par Parker *et al.* [78], et aussi par d'autres équipes [79, 80], que le paramètre de gauchissement b de la loi de Vegard permettant de déterminer la valeur de l'énergie du gap de l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ variait avec la contrainte, voir l'équation suivante :

$$Eg_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} = x \times Eg_{\text{InN}} + (1-x) \times Eg_{\text{GaN}} + b \times (1-x) \times x \quad (1.35)$$

Comme on le voit sur la Figure 1.18, la valeur de l'énergie de gap varie selon si la couche d'InGaN est contrainte ou relaxée. Selon Parker *et al.* [78], le paramètre de gauchissement b passe de 3.42 à 4.11 eV dans des couches d'InGaN contrainte et relaxées, respectivement.

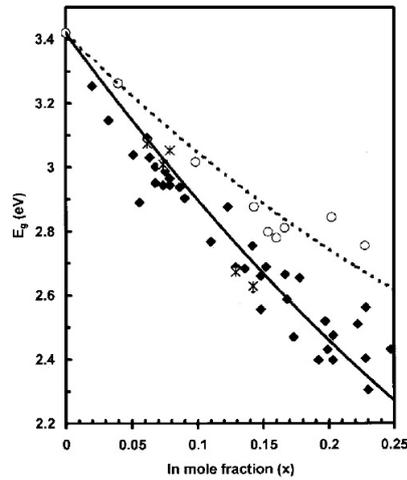


FIGURE 1.18 – Energies de gap des couches d'InGaN contraintes (cercles blancs) et relaxées (carrés noirs) avec les fits correspondant respectivement aux lignes à pointillés et pleines. Les étoiles représentent les mesures de transmission optiques [78].

1.4.4 Incorporation d'indium

La contrainte biaxiale appliquée dans les couches d'InGaN épitaxiées va avoir des conséquences directes sur l'incorporation d'indium.

1.4.4.1 Miscibilité de l'indium

Karpov *et al.* [81] ont conduit une étude théorique sur la miscibilité de l'indium en fonction de la contrainte appliquée à la couche d'InGaN : la miscibilité de l'indium augmenterait lorsqu'une couche épitaxiée d'InGaN serait soumise à une contrainte biaxiale. La Figure 1.19(a) montre deux diagrammes de phases dans un cas relaxé (a) et dans un cas contraint sur le GaN (b). Le cas contraint montre que les couches d'InGaN sont plus stables et ce qui faciliterait l'incorporation d'indium pour des concentration en indium jusqu'à 25%.

Cette théorie est néanmoins contredite, dans un cadre plus général, par les travaux de Tersoff [82]. Le désaccord de maille serait responsable de l'immiscibilité d'éléments dans un matériau bulk et confine les espèces minoritaires en surface de celui-ci, tout en les empêchant de s'incorporer dans les couches en surface. De plus, de plus récentes simulations de density functional theory (DFT) menées Duff *et al.* [83] vont également dans ce sens. Les auteurs considèrent les cas de croissance d' $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ sur GaN et sur une couche d'InGaN en accord de maille. Pour la croissance pseudomorphique sur le GaN, l'incorporation d'indium dans les couches en surface est limitée à une minuscule fenêtre de croissance correspondant à des conditions de croissance extrêmement riche en indium, voir figure 1.19(b) à gauche. En revanche, la fenêtre de croissance d' $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ relaxée est considérablement plus large (élargie d'un facteur 3) et nécessite des conditions de croissance moins riches en indium, voir figure 1.19(b) à droite.

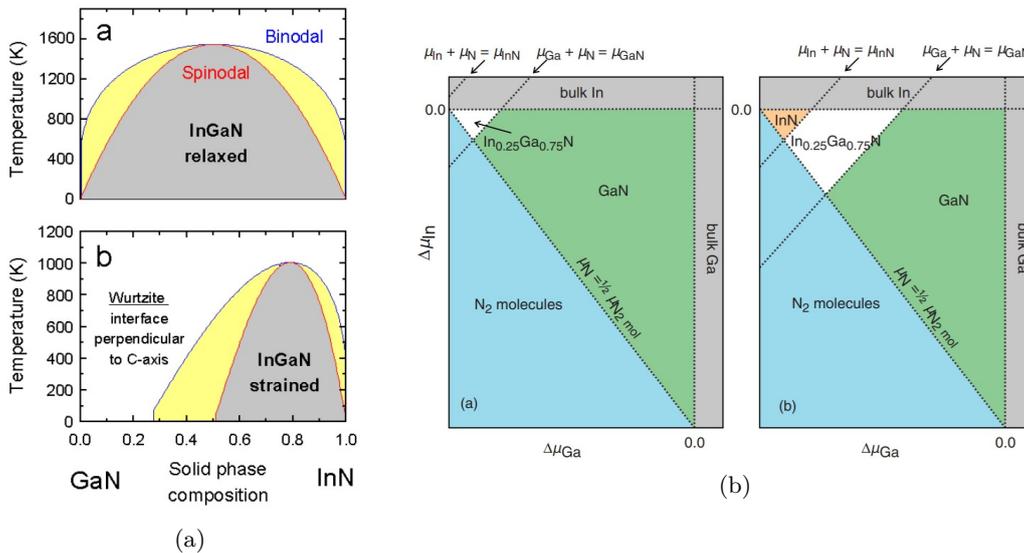


FIGURE 1.19 – (a) Diagramme de phase de l'InGaN wurtzite dans le cas d'une croissance relaxée (graphique du haut) et dans le cas d'une croissance pseudomorphique sur le GaN (graphique du bas), le long de l'axe c [81]. (b) Représentations schématiques des différents régimes dans le diagramme de phase de l' $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ crû (à gauche) de manière pseudomorphique sur GaN et (à droite) de manière relaxée (*i.e.* en accord de maille) [83].

1.4.4.2 Compositional pulling effect

Le phénomène dit du *compositional pulling effect* a été décrit théoriquement par Inatomi *et al.* [84] et démontré expérimentalement par Pereira *et al.* [85]. L'InGaN étant un matériau

dont la croissance se fait toujours sous contrainte compressive, par manque de substrat avec un paramètre de maille équivalent, l'incorporation d'indium se fait plus facilement dans les régions où le matériau est relaxé. Cette observation a également été confirmée par Hiramatsu *et al.* [86] qui ont, quant à eux, mené le même type d'étude avec des substrats de GaN et d'AlGa_{0.3}N, donc des paramètres de maille différents. Il s'avère que l'incorporation d'indium est favorisée lorsque la couche d'InGa_{0.2}N est moins contrainte.

L'explication avancée pour le compositional pulling effect serait que la taille plus imposante de l'atome d'indium par rapport à celui de gallium amènerait la maille de GaN à expulser l'atome d'indium en dehors de celle-ci pour réduire l'énergie de déformation. Ainsi l'incorporation d'indium serait favorisée dans le cas d'une couche d'InGa_{0.2}N relaxée ce qui conduirait à une émission à plus grande longueur d'onde [87]. C'est le cas de Even *et al.* [88], qui ont employé le substrat InGa_{0.2}NOS (qui présente une couche d'InGa_{0.2}N relaxée en surface) et qui obtiennent une émission à 594 nm pour des puits de 2.5 nm d'épaisseur.

1.4.4.3 Ségrégation

De part le compositional pulling effect décrit ci-dessus, les atomes d'indium sont repoussés à l'extérieur de la couche épitaxiée, et pour ceux qui ne se désorbent pas, on va observer une ségrégation des atomes d'indium dans la couche suivante, donnant ainsi lieu à une distribution non-uniforme. Ce phénomène appelé ségrégation de surface a été observé par de nombreuses équipes [89–91].

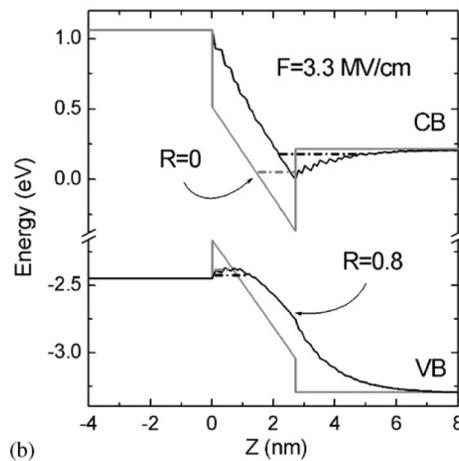


FIGURE 1.20 – Simulation des profils des bandes de valence et conduction d'un puits quantique $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}/\text{GaN}$ de 10 monocouches. En gris sans ségrégation et en noir avec $R=0.8$ [90] .

Les atomes d'indium de chaque mono-couche (dans les puits quantique et les barrières) vont s'incorporer dans la mono-couche suivante, ce qui engendre des profils d'interface non abruptes. Les conséquences directes sont un décalage vers les courtes longueurs d'onde, puisque le puits contient ainsi une plus faible concentration en indium et aussi une diminution du taux de recombinaisons radiatives. En effet, le puits étant plus large et du fait du QCSE mentionné plus haut, les fonctions d'onde des électrons et des trous vont avoir un plus faible recouvrement.

Muraki *et al.* [92] ont créé un modèle pour décrire ce phénomène. Dans celui-ci, on considère qu'une fraction R des atomes, appelé coefficient de ségrégation, ségrègue dans la couche suivante. La composition pour la $n^{\text{ième}}$ couche est donnée par l'équation suivante pour les puits quantique :

$$x_n = x_0(1 - R^n) \quad \text{pour } 1 < n < N \quad (1.36)$$

et pour les barrières :

$$x_n = x_0(1 - R^n)R^{n-N} \quad \text{pour } n > N \quad (1.37)$$

Ce modèle, en accord avec les résultats expérimentaux, a été simulé par Dussaigne *et al.* [90], voir Figures 1.21(a) et (b) :

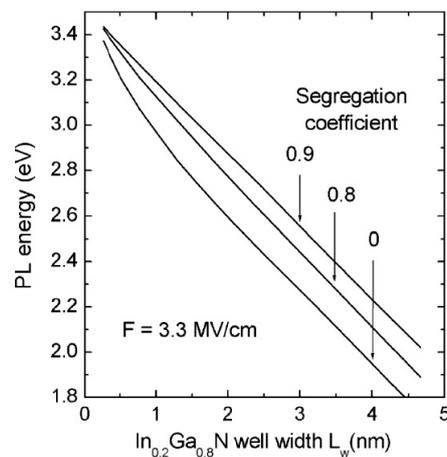


FIGURE 1.21 – Energie de l'état fondamental calculé en fonction de l'épaisseur du puits quantique d' $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$, pour différents coefficients de ségrégation R [90] .

1.4.5 Défauts dans l'InGaN

Dans les nitrures d'éléments III mais aussi en sciences des matériaux plus généralement, la génération de défauts dans une couche peut témoigner de la relaxation élastique ou plastique de celle-ci. D'après ce que nous avons vu dans les parties 1.3.2, une contrainte est induite dans la couche d'InGaN épitaxiée de fait du fort désaccord de maille et la différence de coefficients de dilatation thermique avec le substrat. Il en résulte une déformation plastique ou élastique qui va se traduire sous la forme de défauts pour libérer cette contrainte : ce sont des défauts ponctuels, des défauts étendus tels que les dislocations ou les défauts pyramidaux inversés (V-pits).

1.4.5.1 Défauts ponctuels

On recense plusieurs types de défauts ponctuels :

- Atomes interstitiels
- Impuretés localisées dans les sites interstitiels ou se substituant à d'autres atomes du cristal. Ce sont principalement des atomes d'oxygène ou de carbone [93].

— Lacunes

Ces défauts ponctuels sont des centres de recombinaisons non-radiatives, notamment responsables des recombinaisons Shockley-Read-Hall, tout comme les dislocations.

Haller *et al.* [94, 95] suggèrent que des défauts, des lacunes d'azote, sont créés lors de la croissance du GaN à haute température et stagnent en surface de la couche de GaN durant la croissance. Un buffer InGaN permet d'enterrer ces défauts avant qu'ils ne parviennent aux puits quantiques où ils agissent comme des centres de recombinaisons non-radiatifs.

A l'inverse, l'origine principale des défauts ponctuels dans l'InGaN est la faible température de croissance. Les défauts sont plus nombreux dans les couches crûes par MBE que par MOCVD car les températures de croissance s'élèvent respectivement aux alentours de 550°C et 750°C. Également, la pureté des sources ou encore les impuretés intrinsèques au mode de croissance peuvent aussi être à l'origine de l'apparition d'impuretés. Piner *et al.* reportent ainsi la hausse de la concentration de H et O et la baisse de celle de C avec l'augmentation du flux de NH_3 [96].

1.4.5.2 Dislocations

Selon Hirth *et al.* [97], une dislocation est un défaut de type linéaire, correspondant à une discontinuité dans l'organisation de la structure cristalline. Celle-ci est caractérisée par :

- La direction de sa ligne dont la norme du vecteur unitaire est notée $|u|$.
- Le vecteur de Burgers noté \vec{b} , représentant l'amplitude de la déformation locale du réseau.

Il existe trois types de dislocation que l'on retrouve dans les nitrures d'éléments III :

- Dislocation de type coin ou type a : les vecteurs \vec{b} et \vec{u} sont perpendiculaires, voir Figure 1.22(c).
- Dislocation de type vis ou type c : les vecteurs \vec{b} et \vec{u} sont parallèles, voir Figure 1.22(d).
- Dislocation de type mixte : elle comporte une composante coin et vis et un vecteur de Burgers le long de la direction $a + c$.

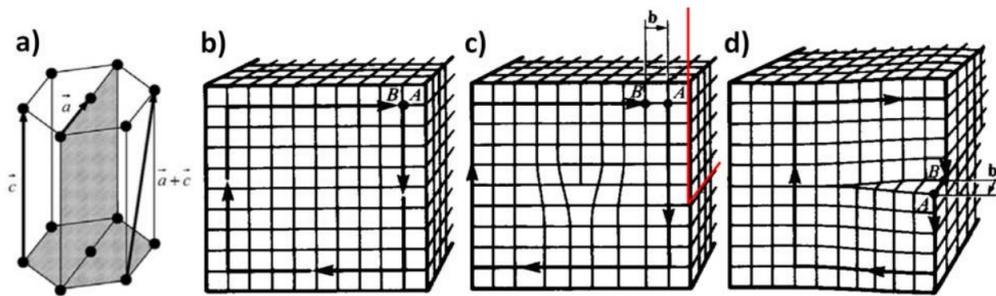


FIGURE 1.22 – (a) Maille élémentaire de GaN, (b) orientation des vecteurs de Burger et unitaire dans une structure cristalline parfaite, (c) avec une dislocation de type coin et (d) une dislocation de type vis.

Les dislocations dues au désaccord de maille apparaissent dans un matériau lorsque celui-ci est contraint au-delà de son seuil de plasticité et se relaxe. Les dislocations dans l'InGaN se trouvent être majoritairement des dislocations traversantes, ou threading dislocation (TD). La ligne de dislocation des TDs est orientée dans la direction de croissance. Dans nos couches d'InGaN, ces

TDs proviennent soit du substrat GaN depuis lequel elles se propagent, lui-même ayant une forte densité de dislocations [98,99] (environ $2 \cdot 10^8 \text{cm}^{-2}$ pour les templates GaN/saphir) du fait de l'important désaccord de maille avec son substrat saphir, soit de la couche épitaxiée elle-même, comme conséquence de la relaxation de l'InGaN sur le GaN. Ce type de dislocations étant le plus courant dans les nitrures d'éléments III, leur densité représente même un indicateur de la qualité cristalline pour les substrats et les couches épitaxiées.

Il existe toutefois un autre type de dislocations moins fréquentes, les dislocations misfit (MD). Leur ligne de dislocation est située dans le plan, contrairement aux TDs. La présence des MDs dans les couches d'AlGaIn [100] ou d'InGaIn [63, 101–104] ont été observées sur des clichés de cathodoluminescence (CL) sous la forme de cross-hatch (ou hachures en français), voir Fig. 1.23(a), ou de TEM, sous certaines conditions de diffraction, voir Fig. 1.23(b), (c) et (d). Certaines caractéristiques des couches d'InGaIn, telles qu'une forte teneur en indium ($x_{In} > 10\%$), une épaisseur au-delà de l'épaisseur critique et une faible densité de dislocations traversantes, semblent nécessaires pour l'activation des mécanismes de génération de dislocations misfit. Ces dislocations sont souvent créées à partir de demi-boucles de dislocations en surface et ce qui leur confère une composante misfit dans le plan aux interfaces et une composante traversante, comme exposé Fig. 1.23(e).

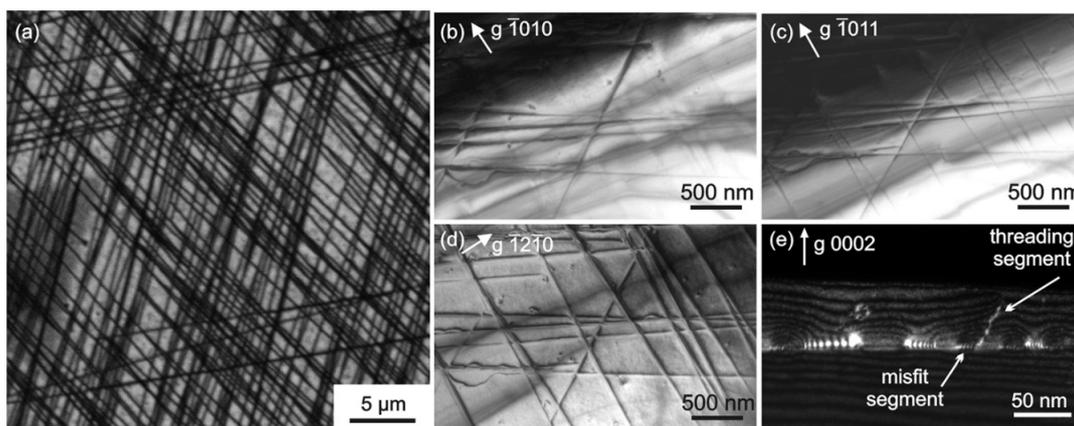


FIGURE 1.23 – Image CL monochromatique d'une couche d' $\text{In}_{0,18}\text{Ga}_{0,82}\text{N}$ de 50nm d'épaisseur en vue plane. Les dislocations sont visibles sous forme de lignes sombres. (b), (c) et (d) Images TEM bright field en vue plane du réseau de MDs à l'interface InGaIn/GaN. (e) Image TEM dark field en vue tranverse d'une MD et de sa composante TD. Les conditions de diffraction sont indiquées sur les images [101].

Selon Srinivasan *et al.* [63], dans l'InGaIn, l'observation de ces dislocations à l'interface InGaIn/GaN de manière périodique et non aléatoire est distinctif d'un système de relaxation plastique de la contrainte par glissement. Pour déterminer quel système de glissement est impliqué dans la génération de dislocation misfit aux interfaces InGaIn/GaN, Srinivasan *et al.* s'appuient sur les modèles de Matthew-Blanksee [105] ainsi que les forces de Peierls.

La dislocation est soumise à trois forces distinctes :

- F_a , due au désaccord de maille, dont le champ de contrainte s'applique sur le plan interfacial. Pour qu'un glissement se produise, le système de glissement doit exercer une force de cisaillement sur le plan et la direction de glissement. Dans la structure hexagonale,

le plan de glissement basal et les plans prismatiques ne sont pas actifs parce que leur composante de cisaillement due au désaccord de maille est nulle. Ainsi, seuls 3 plans pyramidaux avec des directions de glissement $c+a$, exposés figure 1.24, ont une force de cisaillement non nulle sur l'interface (0001) et peuvent engendrer le glissement des MD.

- F_l , due à la tension de ligne qui freine la mise en mouvement de la MD.
- F_p , la force de Peierls qui entrave le mouvement de la MD et donc qui agit comme une force de friction.

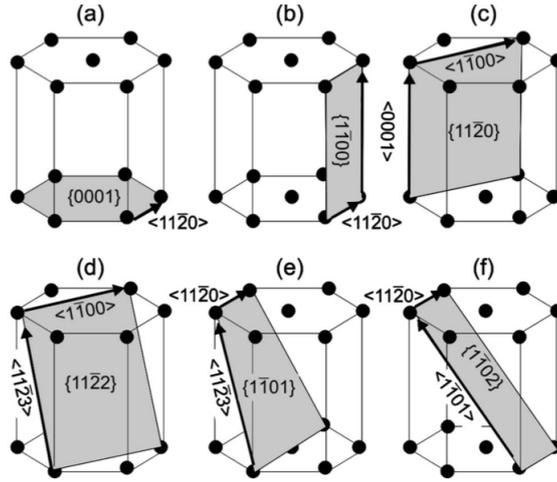


FIGURE 1.24 – Systèmes de glissement dans la structure wurtzite, avec les plans de glissement et les directions indiquées. Les plans basal (a) et prismatiques (b) et (c) sont les systèmes de glissement principaux. Les plans pyramidaux (d), (e) et (f) sont les systèmes de glissement secondaires [63].

Ces forces sont à l'équilibre à l'épaisseur critique tel que $F_a = F_l + F_p$. Au-delà de h_c , la force F_a (dépendante de l'épaisseur de la couche) s'avère plus importante que les deux forces opposées et il devient mécaniquement possible de générer des dislocations misfit par glissement sur des plans secondaires. Le système de glissement le plus favorable est le $\{11\bar{2}2\}\langle 11\bar{2}3\rangle$ car c'est celui dont la force de motrice nette, $F_{net} = F_a - F_l - F_p$, est la plus grande, voir tableau 1.5.

Système de glissement	F_a (nN)	F_l (nN)	F_p (nN)	F_{net}
$\{11\bar{2}2\}\langle 11\bar{2}3\rangle$	634	92	44	499
$\{1\bar{1}01\}\langle 11\bar{2}3\rangle$	549	88	127	334
$\{1\bar{1}02\}\langle 1\bar{1}01\rangle$	1099	137	1947	0

TABLE 1.5 – Forces impliquées dans la formation de dislocations misfit pour différents systèmes de glissement dans le cas de la croissance d'une couche d' $\text{In}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ [63].

Ces MDs se retrouvent donc à l'interface InGaN/GaN selon trois directions préférentielles $\langle 1\bar{1}00\rangle$, voir Fig. 1.25. En effet, dans la structure wurtzite, les 6 plans $\{11\bar{2}2\}$ peuvent être groupés en trois paires de plans miroirs tels que $(\bar{2}112)$ et $(\bar{2}11\bar{2})$, voir figure 1.25. Le glissement sur chacun

de ces plans miroir donne trois ensembles de MDs selon chacune des trois directions $\langle 1\bar{1}00 \rangle$. La désorientation (ou miscut en anglais) du substrat pourrait jouer un rôle dans la concentration des dislocations misfit selon une direction préférentielle. La désorientation est en effet responsable d'une légère modification de la contrainte de cisaillement et donc de l'énergie d'activation des plans de glissement. Les observations par TEM de plusieurs groupe d'étude [101, 103] permettent de définir le vecteur de burger de ces MDs à l'interface InGaN/GaN tel que $\vec{b} = (1/3)\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

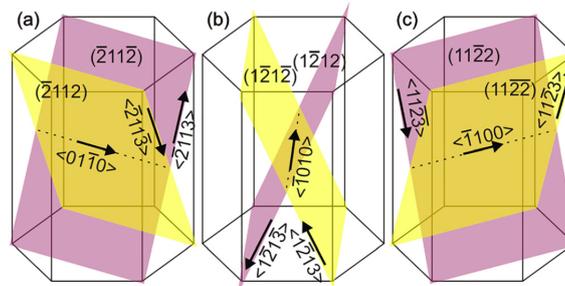


FIGURE 1.25 – Les six plans $\{11\bar{2}\}$ de la structure wurtzite avec pour (a) (b) et (c) les paires de plans miroirs $\{11\bar{2}\}$ pour chaque direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ [101].

Cependant, les raisons et mécanismes de génération de ces défauts demeurent incertains et plusieurs hypothèses sont avancées. La formation de ces ensembles trigonaux de MD a été attribuée à la nucléation et au glissement de dislocations de type $a + c$ sur les plans pyramidaux $\{11\bar{2}\}$ jusqu'à l'interface InGaN/GaN. Selon certains auteurs [103, 104], les MDs présents aux interfaces seraient de type $2a$, résultant de l'association de deux dislocations de type $a + c$ avec des composantes c opposées. C'est ce que l'on nomme le mécanisme de "punch out", illustré Fig. 1.26.

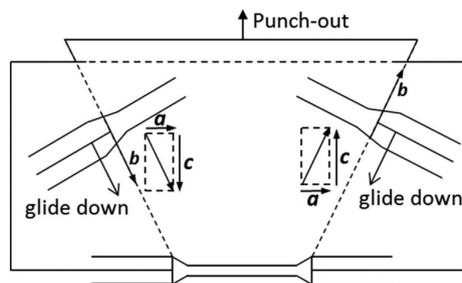


FIGURE 1.26 – Illustration schématisée du procédé de formation des dislocations misfit à l'interface de deux matériaux hexagonaux [103].

Selon d'autres auteurs [101, 102], toutes les dislocations présentes à l'interface InGaN/GaN seraient des MD avec de type $a + c$.

Toutefois, tous s'accordent à dire que la densité de dislocation joue un rôle significatif dans l'apparition de ces MD. Selon Srinivasan *et al.* [63], lorsque la densité de dislocations traversantes est faible, la relaxation élastique par la formation de V-pits à partir de ces dislocations ne permet pas de diminuer suffisamment la contrainte de compression dans la couche. Celle-ci est donc réduite par l'activation des glissements des dislocations misfit. A titre d'exemple, pour Iwaya *et al.* [102], dans des couches d' $\text{In}_{0,13}\text{Ga}_{0,87}\text{N}$, les dislocations misfit apparaissent à partir

de 55 nm sur substrat GaN free-standing et 100 nm sur template GaN, dont les densités de dislocations traversantes s'élèvent à $3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ et $3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$, respectivement. Selon Moneta *et al.* [101], les dislocations traversantes auraient également des interactions répulsives avec les dislocations misfit, limitant leur glissement, et donc la relaxation des couches d'InGaN par ce biais-là lorsque la densité de dislocations traversantes sera trop élevée.

La présence de MD permet ainsi d'obtenir des couches d'InGaN partiellement relaxées avec des surfaces lisses et des densités de dislocations traversantes correctes ($< 10^8 \text{ cm}^{-2}$) qui pourront éventuellement être utilisées comme des pseudo-substrats. Cependant, ces dislocations demeurent des centres de recombinaison non-radiatives [106] et même si des phénomènes de localisation des porteurs ont lieu aux alentours de celles-ci [107], il est préférable d'éviter leur présence.

1.4.5.3 V-pits

Les défauts pyramidaux inversés ou encore appelés V-pits, sont des structures apparaissant dans certains nitrures, dont le GaN et l'InGaN. Il s'agit en effet d'une pyramide inversée, comportant six facettes orientées selon le plan $(10\bar{1}1)$, voir Figure 1.27(a).

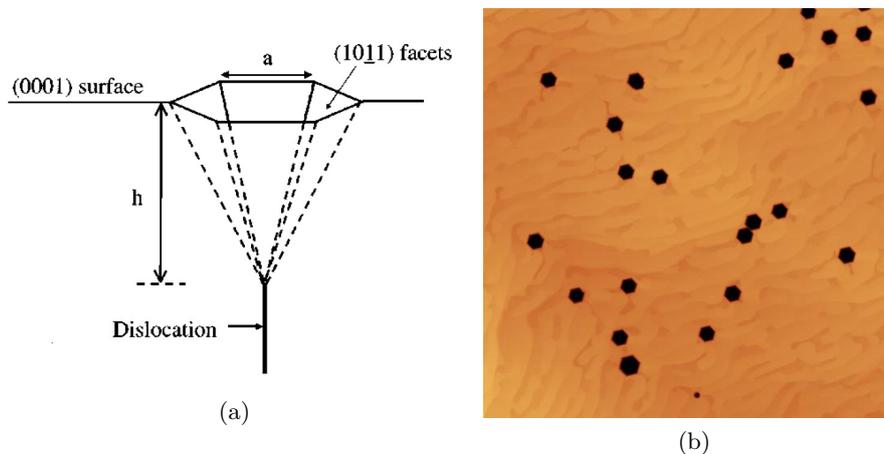


FIGURE 1.27 – (a) Représentation schématique d'une dislocation traversante se terminant par un V-Pit à la surface (0001). Une pyramide inversée de forme hexagonale de côté a et de profondeur h se forme pour réduire l'énergie associée à la dislocation [108] et (b) Image AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ d'une surface d'InGaN sur laquelle se trouvent des V-Pits.

Leur étude suscite beaucoup d'intérêt puisque les phénomènes poussant l'apparition des V-pits sont encore flous et leur présence réduit les performances des dispositifs optoélectroniques. Il a néanmoins été remarqué que ces défauts prennent leur origine en fin de dislocation traversante afin de libérer élastiquement la contrainte induite par la dislocation [63, 108, 109]. Dans le cas de la croissance pseudomorphique d'une couche d'InGaN crûe sur une couche de GaN dans la direction c , le processus de relaxation énergétique le plus favorable est en effet la formation de V-pits [110]. Northrup *et al.* avancent que la présence d'atomes d'In en surface des couches contraintes d'InGaN ainsi que la plus faible incorporation de Ga sur les plans (1011) réduit

l'énergie surfacique nécessaire à la formation de ces plans, par rapport à la surface (0001). Ils suspectent l'atome d'indium d'être un surfactant différentiel. Lorsque suffisamment d'énergie liée à la contrainte de compression a été emmagasinée par la couche, les six facettes de paroi latérale $\{10\bar{1}1\}$ du V-pit sont créées pour libérer cette contrainte. Cela se produit généralement au niveau du coeur d'une dislocation où les atomes In s'accumulent et forment des chaînes In-N-In du fait de la présence d'un champ de contrainte en tension [107]. Ces chaînes In-N-In agissent comme des centres de localisation pour empêcher les porteurs de se recombiner non-radiativement dans les dislocations. Srinivasan et al. [63] avancent quant à eux que c'est la densité de dislocation traversante qui est responsable de l'apparition des V-Pits. Ils ont en effet remarqué qu'à faible densité de dislocations traversantes, la relaxation de la contrainte au-delà de l'épaisseur critique h_c se faisait par glissement de plans, évoqué dans le paragraphe précédent 1.4.5.2, alors qu'elle se fait par l'apparition de V-Pits pour les fortes densités de dislocations traversantes. Il a été également constaté, comme le soulignent Perillat-Merceroz *et al.* [111] que certains V-pits peuvent aussi apparaître sans l'aide d'une quelconque dislocation.

Par ailleurs, selon Bouveyron *et al.* [112], il existerait deux types de V-pits, qu'ils nomment « pinned » V-pits et « floating » V-pits, tous deux représentés sur la Figure 1.28. Les « pinned » V-pits sont appelés ainsi car ils semblent épinglés à une couche antérieure et leur diamètre augmente au fur et à mesure de la croissance. Tandis que les "floating" V-pits semblent flotter à la surface de la couche durant la croissance de celle-ci. L'apparition entre ces deux types de V-pits est attribuée à la différence d'énergie entre les plans inclinés 10-11 $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ et la surface (0002).

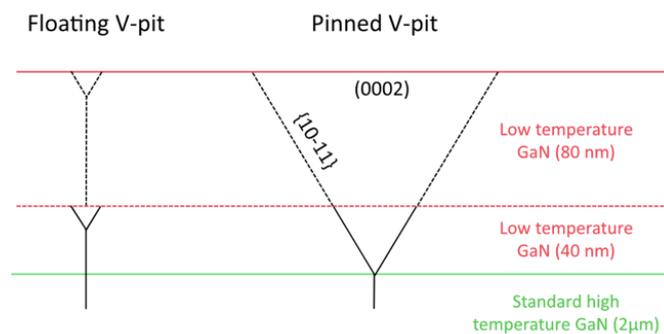


FIGURE 1.28 – Représentation schématique des deux différentes conditions de croissance que nous observons. Le V-pit non-épinglé ou flottant (à gauche) et V-pit épinglé à l'interface GaN haute température-basse température (à droite) [112].

1.4.6 Phénomènes de localisation

On appelle localisation de porteurs le phénomène résultant du confinement spatial des porteurs de charges. Dans le cas de l'InGaN, les porteurs sont confinés dans des puits de potentiels, qui peuvent être des nanostructures de quelques Å à quelques nm de diamètre. Les porteurs localisés peuvent alors se recombiner radiativement.

Ce phénomène peut être détecté en traçant l'énergie de transition du puits quantique InGaN/GaN en fonction de la température. Plusieurs équipes relèvent ainsi que le forme en S de la

courbe et donc son écart par rapport à la loi de Varshni [113] sont révélateurs de la localisation des porteurs, voir Figure 1.29 [114, 115], :

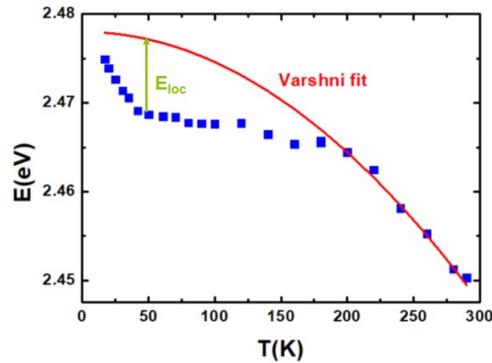


FIGURE 1.29 – Énergie de photoluminescence (PL) en fonction de la température pour un puits quantique InGaN/GaN émettant dans le vert. En rouge, ajustement de la courbe suivant la loi de Varshni.

La courbure en S du tracé peut être expliquée d'après la Figure 1.30. A basse température Figure 1.30(a), tous les porteurs sont distribués aléatoirement dans différents minima de potentiel. Lorsque la température augmente, l'activation thermique permet la diffusion des porteurs dans un puits de potentiel plus profond (Figure 1.30 (b)), ce qui provoque un décalage vers le rouge de l'énergie d'émission. La Figure 1.30 (c) illustre la phase de stabilisation, lorsque même les porteurs les plus localisés commencent à être mobiles. Enfin, à une température suffisamment élevée (Figure 1.30 (d)), la thermalisation étant beaucoup plus forte, les porteurs sont désormais partiellement délocalisés et suivent la loi de Varshni [113].

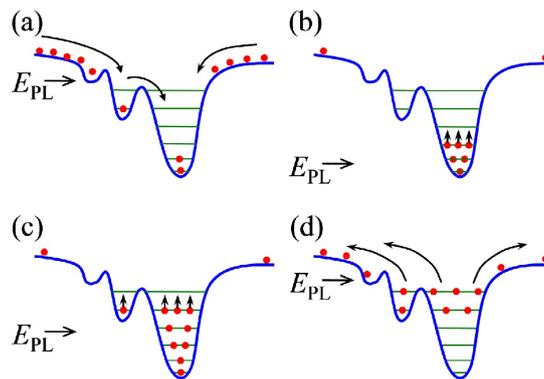


FIGURE 1.30 – Diagramme schématisant le possible mécanisme de transfert de porteurs dans une structure à puits quantiques à différentes températures, de (a) à (d) [116].

La loi de Varshni s'exprime de la manière suivante :

$$E_g(T) = E_g(0) + \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (1.38)$$

Ici, $E_g(0)$ représente l'énergie du gap à 0K, α et β sont des constantes propres au matériau. Il est ainsi possible de quantifier l'énergie de localisation, car elle correspond à l'écart maximal

entre la courbe expérimentale et l'ajustement de Varshni appliqué à celle-ci. Il est néanmoins difficile de quantifier correctement l'énergie de localisation puisque les valeurs de α et β sont expérimentales et également dépendantes de la température.

1.4.6.1 Structures impliquées

Plusieurs équipes ont mené des études sur les causes du phénomène de localisation des porteurs, par le biais de simulations, dans le GaN hexagonal [115, 117–119] mais aussi cubique [1, 114]. Dans les deux cas, ce sont des chaînes avec des liaisons In-N-In ou des condensats In-N qui semblent être à l'origine de la localisation des porteurs libres dans l'InGaN, voir Figure 1.31. Pour de nombreuses équipes, la distribution des condensats est totalement aléatoire dans le matériau, celle des chaînes In-N-In l'est également et souvent orientée dans la direction (110) [114, 117].

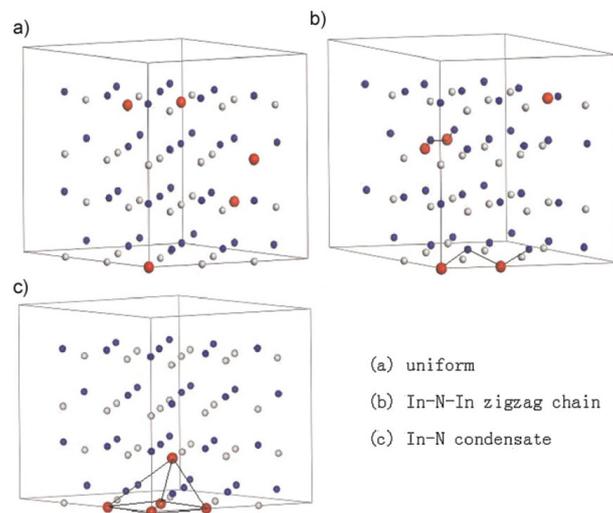


FIGURE 1.31 – Mise en évidence de chaînes In-N-In et de condensat In-N dans une "super cellule" de 72 atomes de Ga, N et In [119].

Massabuau *et al.* [107] ont mené quant à eux des travaux approfondis sur la localisation de ces chaînes In-N-In et des condensats In-N, via une étude couplée de plusieurs techniques de caractérisation (atomic force microscopy (AFM), microscope électronique à balayage (MEB), CL, TEM) afin d'effectuer des corrélations entre les résultats optiques et morphologiques. Ils ont focalisé leur observations sur les dislocations traversantes et les V-Pits.

L'observation de l'augmentation de l'intensité des émissions par CL aux alentours des dislocations laisse à penser que les chaînes In-N-In et les condensats In-N ont tendance à se trouver à proximité de celles-ci. En raison de la contrainte en tension qui y règne, il est plus facile d'incorporer de l'indium, voir Figure 1.32. Cela limite ainsi les recombinaisons non-radiatives dans les dislocations traversantes. Selon eux, la distribution spatiale des dislocations aurait plus d'impact sur le spectre d'émission que la densité de dislocations.

Si ces structures sont toutes deux impliquées dans la localisation des porteurs, elles demeurent légèrement différentes. Cela provient évidemment du nombre d'atomes d'indium auxquels sont liés les atomes d'azote, un seul dans le cas de la chaîne N-In-N et 3 dans le cas du condensat In-N. Selon Liu Qihan *et al.* [119] c'est la raison pour laquelle la localisation des porteurs est

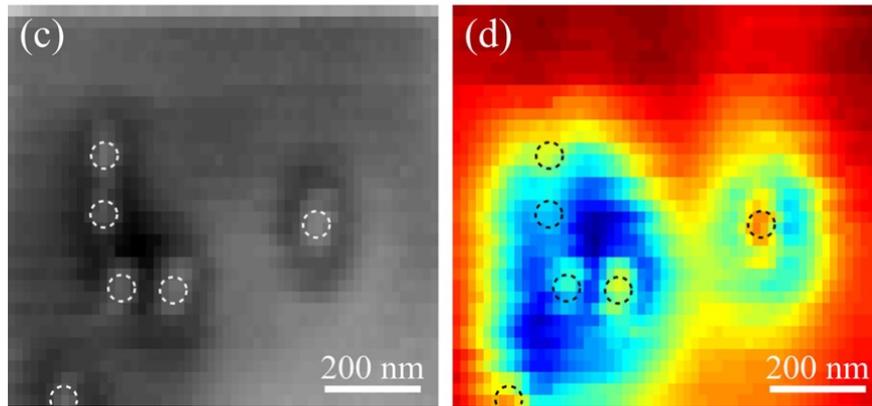


FIGURE 1.32 – Champs des contraintes et variations de l'énergie d'émission associés aux dislocations à 16K [107].

plus forte sur les condensats que sur les chaînes. Massabuau *et al.* [107], évalue la réduction de l'énergie du gap de 100 meV pour les condensats contre 20 meV pour les chaînes.

1.4.6.2 Explication physique

Plusieurs hypothèses sont avancées pour expliquer ce phénomène de localisation. Sur le plan structural, le paramètre de maille a de l'InN plus grand que celui du GaN (voir 1.1) favoriserait la localisation selon Chichibu *et al.* [117].

Shi *et al.* [115] suggèrent plutôt que ce serait le rapprochement des fonctions d'onde de l'azote et de l'indium dans les condensats, induit par l'InGaN contraint autour de celui-ci, qui serait responsable de la localisation des porteurs.

Pour Kent *et al.* [114], les porteurs seraient localisés le long des chaînes In-N-In car la distance $R_{In-In} = 3.3 - 3.4 \text{ \AA}$ est relativement proche de la distance $R_{In-In} = 3.2 - 3.3 \text{ \AA}$ dans l'indium métallique. Pour appuyer cette conjecture, ils avancent qu'il n'y a pas de localisation le long des chaînes In-P-In-P dans l'InGaP car l'atome de phosphore est plus gros donc $R_{In-In} = 3.9 - 4.0 \text{ \AA}$.

Également, la nature exacte des particules localisées par ces nanostructures est encore incertaine, cependant il est souvent avancé que ce serait les trous libres [114, 115, 119, 120] et les excitons [118, 121, 122]. Les simulations mettent en évidence que ces porteurs de charges seraient piégés par les chaînes et les condensats car le maximum de bande de valence (VBM) est plus élevé pour l'InN que pour le GaN. Il est possible d'identifier sur la Figure 1.33, la chaîne In-N-In-N grâce à la fonction d'onde du maximum de bande de valence.

Récemment, plusieurs équipes de recherche ont présenté un modèle de distribution et transport des porteurs [123–125]. Ce modèle basé sur des récents progrès dans les théories mathématiques de la localisation quantique développe pour chaque type de porteur une fonction spatiale propre nommée *localization landscape*. Ce modèle permet en outre de prendre en compte les effets de localisation des porteurs désordonnés dans une structure LEDs à multi puits quantiques sans avoir à résoudre l'équation de Schrödinger. La durée de simulation en est réduite d'un facteur 100 à 1000 et ouvre ainsi la voie à l'implémentation des phénomènes de localisation des porteurs de manière courante dans les simulations.

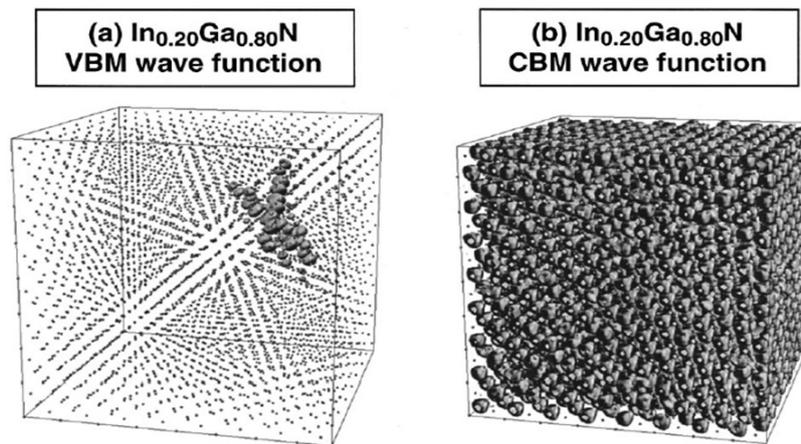


FIGURE 1.33 – Simulation des fonctions d'onde de (a) maximum de bande de valence (b) minimum de bande de conduction pour un alliage d'InGaN avec 20% d'In dans une cellule de 4096 atomes [114].

1.4.6.3 Avantages et inconvénients

Ce phénomène de localisation présente de nombreux avantages pour nos couches d'InGaN. L'avantage le plus évident et partagé par la communauté scientifique, est qu'en confinant les porteurs en un endroit précis du réseau, le rendement radiatif est augmenté [126]. En effet, si les trous ou les excitons sont fixés dans un condensat In-N ou le long d'une chaîne In-N-In, alors ils ne peuvent rejoindre les centres de recombinaison non-radiatifs (tels que les défauts ponctuels ou étendus) [107, 114, 117, 118]. La localisation des porteurs dans ces structures permet donc une intense photoluminescence malgré une densité de dislocations relativement élevée, proche de 10^8 cm^{-2} .

Selon Chichibu *et al.* [72], la longueur de diffusion est plus courte dans les matériaux sujets à la localisation des porteurs ; il l'évalue à $L_+ = 4 - 5 \text{ nm}$ dans le cas de l'InGaN. La réduction de cette longueur ainsi que le temps de vie des porteurs aurait pour effet bénéfique d'améliorer l'IQE de ces matériaux : en se recombinant plus rapidement, plus de porteurs pourraient emprunter les canaux de recombinaisons radiatives. De plus, les spectres d'émission des matériaux sujets à la localisation des porteurs sont également impactés.

Plusieurs équipes ont en effet observé un décalage entre les énergies d'émission et d'absorption [69, 114, 117, 118, 127], appelé décalage de Stokes et présenté figure 1.34. Ce décalage de Stokes se traduit donc par un décalage vers le rouge puisque les énergies d'émissions sont plus faibles. Dans les puits quantiques InGaN/GaN, deux contributions sont à l'origine de ce phénomène : la localisation des porteurs et l'effet Stark confiné quantique. Lefebvre *et al.* [69] montrent que ce décalage de Stokes s'accroît avec l'augmentation de l'épaisseur des puits quantiques, passant de 120 meV pour une épaisseur de puits de 1.8 nm à 830 meV pour 5.5 nm. Les auteurs estiment qu'avec une faible épaisseur de puits quantique, la contribution du QCSE devient négligeable et donc évaluent à 120 meV la contribution de la localisation des porteurs dans ce décalage de Stokes. L'impact du champ électrique devient plus important lorsque l'on augmente l'épaisseur des puits quantiques puisque l'on rend accessibles des états excités (situés dans la bande de valence), dont la force d'oscillateur peut être supérieure à celle de la transition fondamentale.

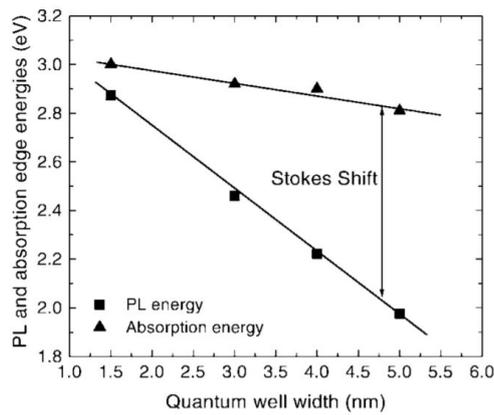


FIGURE 1.34 – Spectres d’absorption et d’émission d’une couche d’InGaN sujette au décalage de Stokes [127].

Cependant, le confinement des porteurs dans l’InGaN présente également son lot d’inconvénients. En effet, même si les nanostructures impliquées dans la localisation des porteurs s’avèrent être des centres de recombinaisons radiatives, on ne sait pas, du moins pas encore, contrôler ce phénomène de manière fiable et précise. De plus, si on a vu qu’aux abords des dislocations traversantes se trouvaient des chaînes In-N-In, il est difficile de savoir si leur présence est préférable à l’absence de dislocations. Enfin la présence de condensats In-N et de chaînes In-N-In est une des causes de la non homogénéité dans l’InGaN, et peuvent impacter l’émission des puits quantiques, avec une plus grande largeur à mi-hauteur.

1.5 Obtenir une émission à grande longueur d'onde grâce à un pseudo-substrat InGaN relaxé

1.5.1 L'alliage (In,Ga)N propice à la réalisation de micro-écrans

Les technologies d'affichage, écrans ou *displays*, font partie de notre vie quotidienne. Nous les retrouvons dans la rue avec les panneaux d'affichages numériques, jusque dans notre poche avec nos *smartphones*, en passant par notre maison avec nos télévisions. Ces écrans peuvent être aussi simples que des indicateurs monochromatiques ou aussi complexes que des affichages en couleurs (rouge, vert et bleu, ou RGB). Chaque point de l'image d'un écran constitue un *pixel*. Les écrans couleur sont constitués de pixels qui ont trois sous-pixels (rouge, vert et bleu), permettant de reproduire toute la palette de couleur.

1.5.1.1 Des écrans à tubes cathodiques jusqu'aux micro-écrans à micro-LEDs

Jusqu'au début des années 2000, les écrans à tubes cathodiques composaient l'immense majorité des téléviseurs et des ordinateurs. À l'intérieur du tube cathodique se trouve un tube à vide avec des canons à électrons faisant office de sources de lumière pour l'écran. Les électrons sont accélérés et déviés (par déviation électrostatique ou magnétique) vers des écrans RGB recouverts de phosphores. Les tubes cathodiques étaient la technologie d'affichage dominante jusqu'à ce qu'ils soient remplacés par des écrans à cristaux liquides (LCD). Ces écrans LCD disposent d'une source lumineuse blanche placée à l'arrière de ceux-ci. Cette lumière est guidée à travers divers couches (polariseurs optiques, cristaux liquides, filtres de couleur, etc.) jusqu'à une matrice de pixels. En raison de la multiplicité des couches, les LCD ont des limites en matière d'encombrement et d'efficacité énergétique. Malgré ces défauts, les écrans à cristaux liquides sont encore très présents sur les marchés de la télévision, des écrans d'ordinateur et des téléphones portables. Plus récemment, les écrans à LEDs organiques (OLED) ont fait leur entrée sur le marché et représentent désormais la deuxième technologie d'affichage la plus utilisée, derrière les LCD. Des matériaux organiques (C, O, H, N) composent les diodes de la couche électro-optique de l'écran. Les écrans OLED disposent d'un meilleur rendu des couleurs sombres, des rapports de contraste plus élevés et une consommation d'énergie plus faible par rapport à leurs concurrents LCD, mais également un plus faible rendement et une plus courte durée de vie.

Cependant, du fait de la constante miniaturisation des appareils électroniques et de l'augmentation de leurs capacités de calcul, les technologies d'affichage nécessitent également d'évoluer dans cette direction. Pour les applications de réalité augmentée (AR) et réalité virtuelle (VR) notamment, les écrans doivent être miniaturisés et atteindre des ultra-hautes résolutions. Il est également impératif qu'ils disposent d'une luminosité élevée tout en conservant une faible consommation d'énergie.

Les écrans à micro-LEDs inorganiques sont la technologie d'affichage la plus adaptée à ces applications. Dans ceux-ci, chaque sous-pixel est constitué par une LED émettant dans le bleu, vert ou rouge. Ces écrans à micro-LEDs jouissent de nombreux avantages par rapport à d'autres types d'écrans (à savoir les écrans LCD et OLED). Tout d'abord, en réduisant la taille des pixels à quelques μm , il est possible d'obtenir des résolutions plus élevées car les pas de pixellisation (ou

pixel pitch) sont plus petits. Ce rétrécissement permet également d'améliorer la transparence, la finesse et la flexibilité des micro-écrans. Ces écrans sont auto-émissifs et n'allument les pixels que lorsque cela est nécessaire. Ce mécanisme d'émission permet d'obtenir les meilleures nuances de noirs et des rapports de contraste aussi élevés que ceux des écrans OLED. De plus, les écrans à micro-LED offrent des niveaux de luminance plus élevés, des rendements lumineux et une durée de vie plus longue que leurs homologues OLED [128, 129].

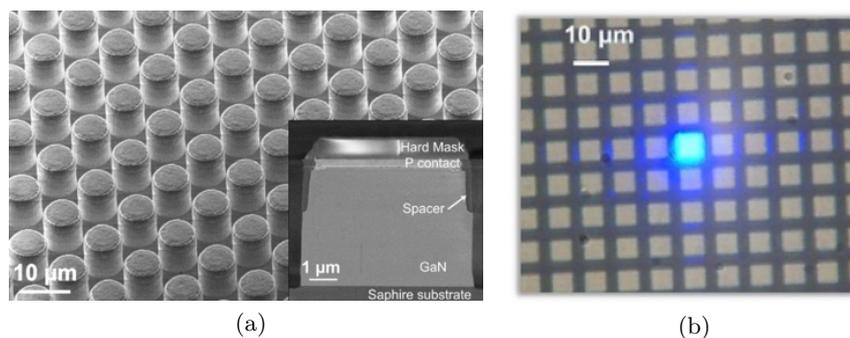


FIGURE 1.35 – (a) et (b) Images MEB de micro-LEDs nitrures bleues (courtesy of François Templier).

Des micro-écrans à base d'OLED disposent de pas de pixellisation de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$ et offrent de bonnes performances en terme de temps de réponse, consommation électrique et compacité. Or, ces micro-écrans ne présentent pour l'instant que des luminances de l'ordre de $10^3\ \text{cd.m}^{-2}$, insuffisant pour les applications d'AR et de VR adressées [130, 131]. L'essor de ces nouvelles technologies pour la décennie à venir, est ainsi fortement corrélée à la capacité à produire des micro-écrans à base de micro-LEDs inorganiques d'une taille inférieure à $10\ \mu\text{m}$, voir Fig. 1.35.

La figure 1.36 nous renseigne sur les matériaux candidats pour les micro-LEDs RGB. La famille des nitrures d'éléments III couvre une gamme spectrale allant de l'ultraviolet profond jusqu'à l'infrarouge proche. Tandis que la famille des phosphures d'éléments III couvre la gamme spectrale du jaune-vert jusqu'au rouge.

Ainsi, des micro-écrans monochromes ont pu être confectionnés à partir d'alliages issus de ces deux familles de matériaux : l'InGaN pour les micro-écrans bleus et verts, Fig. 1.37(a), et l'AlInGaP pour les micro-écrans rouges, Fig. 1.37(b). Cependant, la taille des pixels nécessaire pour les applications de VR et AR, inférieure à $10\ \mu\text{m}$, restreint l'utilisation de la technique de *pick and place*, et ainsi la combinaison de plusieurs familles de matériaux issus de substrats différents pour les micro-écrans.

Une approche monolithique avec les trois couleurs primaires issues du même matériau semble donc être la meilleure option pour répondre à ce problème. L'alliage (In,Ga)N apparaît comme le candidat idéal : son énergie de gap variant de 0,7 à 3,4 eV permet, théoriquement, d'atteindre des émissions bleues, vertes et rouges natives sur le même substrat. Cependant, au delà de $\lambda = 500\ \text{nm}$, des difficultés sont rencontrées pour l'élaboration de dispositifs émetteurs efficaces en nitrures d'éléments III. C'est ce que l'on nomme le *Green Gap*.

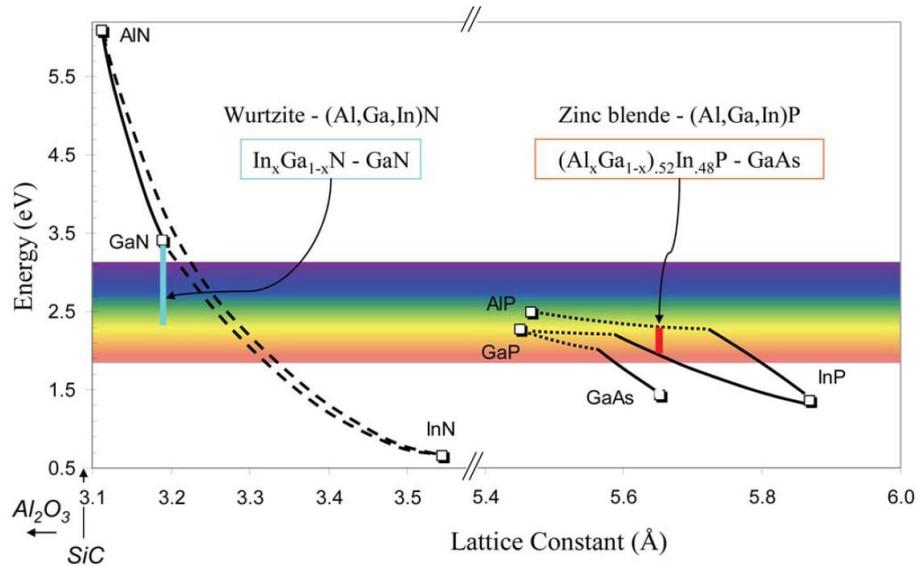


FIGURE 1.36 – Energie d'émission en fonction du paramètre de maille pour les nitrures et les phosphures [132].

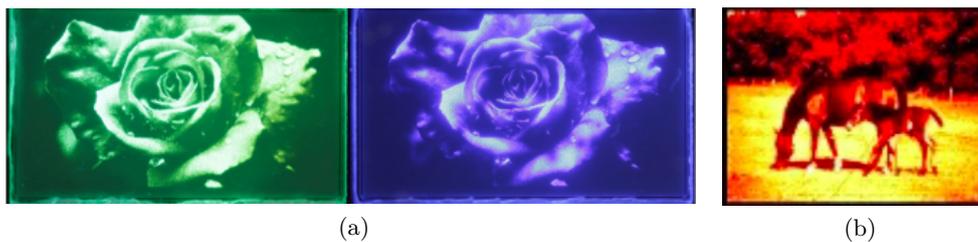


FIGURE 1.37 – Micro displays monochromes (a) verts et bleus obtenu à partir de nitrures d'éléments III [133] et (b) rouge à partir de phosphures [134].

1.5.2 Green Gap : explication du problème et origines

L'alliage (In,Ga)N promet donc théoriquement la possibilité d'une approche monolithique avec les trois couleurs primaires issues du même substrat. Cependant, il n'y a eu pour l'instant, aucune démonstration d'un système pouvant offrir une émission efficace sur tout le spectre visible. L'EQE maximal des LEDs varie selon leur longueur d'onde d'émission. Il a été reporté de très forts EQE de 84,3% à 444 nm avec une structure en InGaN pour l'émission bleue par Narukawa *et al.* [135] et de 72% à 650 nm avec une structure en AlInGaP pour l'émission rouge par OSRAM [136]. Cependant, les EQE des structures émettrices dans le vert et jaune sont relativement faibles et n'excèdent pas les 35% et 10%, respectivement. Cette barrière technologique, que l'on appelle le green gap, voir fig. 1.38, entrave la création de micro-écrans efficaces sur tout le spectre visible.

Les phosphures d'éléments III présentent des limitations intrinsèques pour l'émission à basse longueur d'onde, liées à leur gap. En effet, celui de l'AlInGaP devient indirect dès lors qu'il prend une composition nécessaire pour une émission verte-jaune, ce qui entraîne une baisse des recombinaisons radiatives. On observe également les phénomènes de réduction du confinement

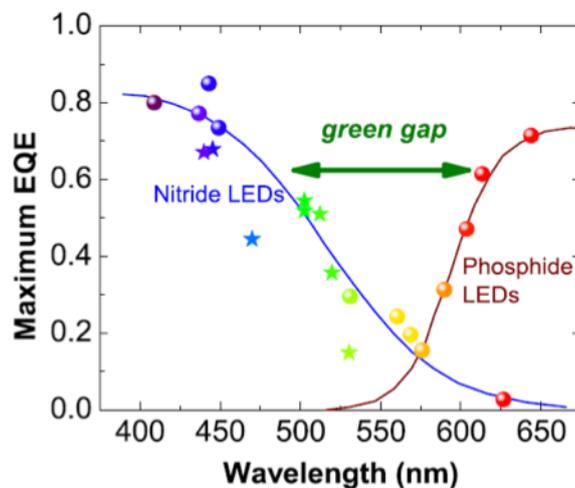


FIGURE 1.38 – EQE maximal des LEDs nitrures et phosphures en fonction de la longueur d'onde d'émission [137].

et de fuite d'électrons, due à la diminution de l'écart entre la bande de conduction de la zone active et de la région dopée p [138]. Par ailleurs, malgré de très bons EQE obtenus par des LEDs issues de matériaux phosphures, pour les applications micro-écran, nécessitant des tailles de pixel réduites, les LEDs AlInGaP rouges s'avèrent inefficaces à cause de la présence de défauts de surface en bord de pixel. En effet, du fait de l'importante longueur de diffusion des porteurs, ces défauts de surface représentent une forte densité de centres de recombinaisons non-radiatives. Cela entraîne donc la chute de l'EQE à des valeurs ne permettant pas d'envisager ce matériau comme une solution concrète pour ces applications.

L'alliage (In,Ga)N présente quant à lui un gap direct sur tout le spectre visible, et peut théoriquement émettre du bleu au rouge suivant sa teneur en indium. La figure 1.39 montre les deux manières d'atteindre l'émission rouge avec des puits quantiques en $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$: en faisant varier la fraction molaire d'InN et en modifiant leur épaisseur. Cependant, plusieurs phénomènes de natures différentes compliquent l'obtention d'une émission à grande longueur d'onde des puits quantiques InGaN.

Comme nous l'avons montré dans la paragraphe 1.4.2, nous observons dans les puits quantiques InGaN/GaN crûs selon l'axe de croissance c , le phénomène du QCSE. La contrainte compressive dans les puits quantiques génère un champ piezo-électrique interne qui courbe les bandes de valence et de conduction lorsque l'on augmente la concentration en indium. Le QCSE est donc un phénomène qu'il faut sérieusement considérer lorsque l'on cherche à atteindre les grandes longueurs d'onde. S'il entraîne un décalage vers le rouge en réduisant l'énergie de gap, il a en plus pour conséquence de séparer spatialement les fonctions d'onde des électrons et des trous de part et d'autre du puits quantique. Or, élargir les puits quantiques InGaN pour atteindre l'émission rouge, reviendrait donc à réduire considérablement le recouvrement des fonctions d'onde des électrons et des trous et ainsi faire chuter le taux de recombinaisons radiatives. Par ailleurs, l'écrantage des porteurs à fort courant d'injection, réduit l'impact du QCSE et entraîne un décalage vers le bleu de la longueur d'onde d'émission des puits quantiques.

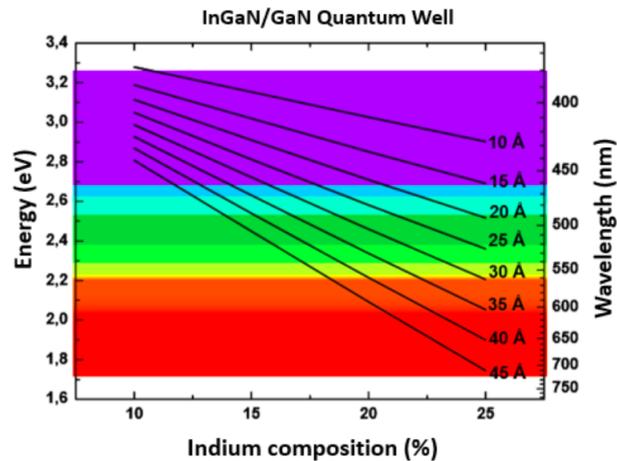


FIGURE 1.39 – Énergie de transition d'un puits quantique $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fonction de sa composition en indium et de son épaisseur [139].

A l'instar du QCSE, le compositional pulling effect est accentué dans les structures à forte teneur en indium, comme détaillé dans la partie 1.4.4.2. Les difficultés d'incorporation d'indium contraignent à diminuer la température de croissance de l'InGaN ce qui entraîne une dégradation de la qualité cristalline du matériau, de par la plus faible stabilité thermique de celui-ci. En effet, des défauts se forment dans le matériau à cause de la forte incorporation d'impuretés et à la formation de lacunes dues à la faible température de croissance [140]. Les dislocations ont un impact particulièrement nocif dans les puits quantiques puisqu'elles sont à l'origine de la modification de leur forme et composition et agissent comme des centres de recombinaison non-radiatifs [141, 142]. Également, elles peuvent être l'origine de V-pits qui affectent grandement l'émission totale de la zone active en réduisant la surface totale d'émission et en générant une émission à différente énergie via les puits quantiques épitaxiés sur leurs facettes semi-polaires.

Aussi, l'effet de ségrégation de l'indium en surface des puits quantiques ajoute une difficulté supplémentaire dans l'obtention d'une émission rouge. En effet, cette ségrégation a pour conséquence de modifier les interfaces en les rendant moins abruptes par la diffusion des atomes d'indium dans les barrières et donc épaissir ainsi les puits quantiques. Un décalage vers le bleu de l'émission est observé avec une chute du taux de recombinaisons. C'est également un phénomène qui s'amplifie lorsque l'on réalise des croissances d'InGaN à forte concentration en indium.

Enfin, un autre phénomène nommé *droop* (ou affaissement en français) est à l'origine de la limitation de l'efficacité d'émission en fonction de la densité de courant. Dans les LEDs en InGaN, cela se traduit par une chute de l'EQE pour les forts courants d'injection, alors qu'il atteint un pic pour les faibles injections de porteurs. Plusieurs explications ont été trouvées pour décrire ce comportement observé, surtout dans les structures émettrices vertes et rouges, donc à forte concentration en indium. Certains avancent que la variabilité des puits quantiques dans leur composition et leur épaisseur encouragerait les recombinaisons Auger [143, 144]. D'autres avancent que les fuites d'électrons ou l'injection des trous seraient à l'origine du *droop* [145] ou encore que le champ piezo-électrique renforcerait la fuite des porteurs [146]. L'origine du *droop* est un sujet controversé sur lequel nous n'avons, pour l'instant, aucune certitude. Des simulations atomistiques ont également été menées pour avoir un autre regard sur le sujet. Elles mettent en

évidence la diminution du coefficient de recombinaisons radiatives B (du modèle ABC) du fait des variations aléatoires de composition de l'alliage InGaN [137].

1.5.3 Approches natives pour outre passer le *Green Gap*

Face aux problèmes rencontrés lors de l'élaboration de LEDs émettant à grandes longueurs d'ondes, de nombreuses approches pour obtenir une émission rouge native ont été explorées. Voici certaines d'entre elles en revue, avant de nous attarder sur la voie que nous avons suivie dans cette thèse.

1.5.3.1 Croissances sur plans semi-polaires, non-polaires et de polarité N

Comme nous l'avons expliqué dans la partie précédente, le champ électrique interne induit par le QCSE est à l'origine de la chute du taux de recombinaisons radiatives dans les puits quantiques InGaN crûs selon l'axe c . L'étude de Romanov *et al.* [147], montre qu'en changeant l'axe de croissance de la structure pour une orientation semi-polaire, ce champ électrique étant parallèle à la direction c , il est possible de réduire son effet, voir Fig. 1.40. En utilisant un substrat non-polaire donc avec des orientations de 45° ou 90° , il est même possible de supprimer l'effet du champ piézoélectrique. Egalement, selon certains groupes [148, 149], la stabilité de la longueur d'onde d'émission serait améliorée.

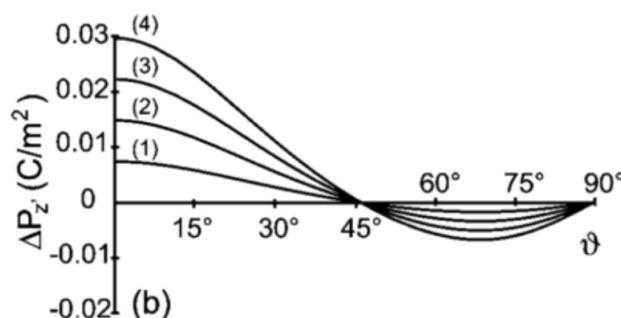


FIGURE 1.40 – Différence delta P_z de la polarisation piézo-électrique à l'interface des puits quantiques $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ pour des différentes concentrations en indium (1) $x = 0.1$, (2) $x = 0.2$, (3) $x = 0.3$, (4) $x = 0.4$ [147].

Cependant, de l'orientation choisie pour la croissance des structures LEDs vont dépendre d'autres paramètres. En effet, il a été montré par Wernicke *et al.* [150], que l'incorporation d'indium dans des puits quantiques $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}/\text{GaN}$ diffère selon l'orientation choisie. Les substrats semi-polaires orientés selon les plans $\{10\bar{1}1\}$ et $\{11\bar{2}2\}$ s'avèrent ainsi plus favorables à l'incorporation d'indium, voir Fig. 1.41(a). Il est donc possible d'atteindre de plus grandes longueurs d'onde, également avec une température de croissance plus élevée. En diminuant le champ de polarisation interne, Fig. 1.41(b), les croissances sur des plans semi-polaires font état plus généralement d'une meilleure efficacité radiative, d'un décalage vers le bleu réduit avec le courant et sont moins sujet au *droop*. La réduction du champ piézo-électrique offre la possibilité

de faire croître des puits quantiques plus larges dans lesquels les porteurs seront moins sensibles aux interfaces.

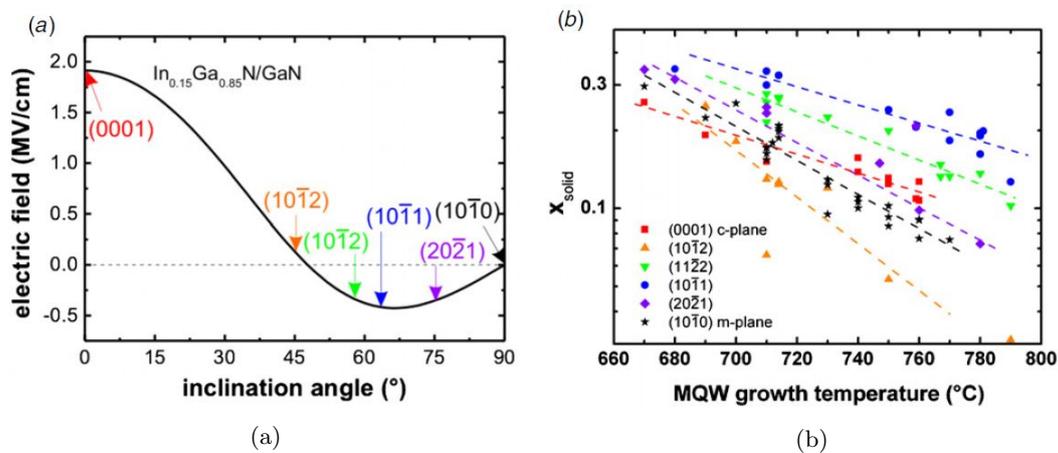


FIGURE 1.41 – (a) Champ électrique interne dans un puits quantique $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}/\text{GaN}$ suivant l'orientation du plan de croissance et (b) concentration en indium en fonction de la température de croissance, pour différentes familles de plans semi- et non-polaires [150]

Un résultat similaire a été également obtenu par une équipe de recherche de l'université de Sheffield [151]. Des LEDs à puits quantique simple ont été crûes sur substrat GaN et sur les plans semi-polaires $\{11\bar{2}2\}$ d'un réseau de micro-tiges émettant dans les régions spectrales verte, jaune-verte, jaune et ambre, voir Fig. 1.42. Par rapport aux LED commerciales crûes sur le plan c , ces LED vertes crûes sur plan semi-polaire ont montré un décalage vers le bleu réduit avec l'augmentation de la densité courant appliquée. Les mêmes observations ont été faites pour les LEDs jaune-vertes et jaunes, ce qui, selon Bai *et al.*, suggère une suppression efficace du QCSE dans ces LEDs. Les mesures ont montré une augmentation linéaire du rendement lumineux avec le courant, et mais aucune valeur d'EQE n'est donnée.

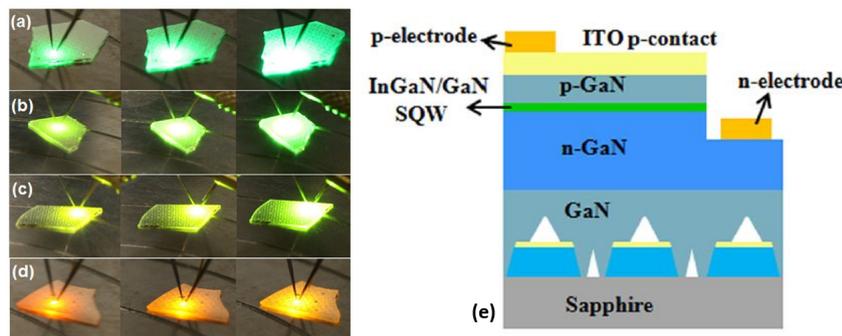


FIGURE 1.42 – Photos des LEDs sous injection de courant (a) verte, (b) jaune-vert, (c) jaune, et (d) ambre, prise pour des valeurs de courant de 5, 20, et 100mA, et (e) le schéma de la structure LEDs à réseau de micro-tiges [151].

Il a aussi été question de croissance de LEDs de polarité N [8, 152, 153], qui présentent ainsi un champ de polarisation inversé par rapport à une polarité Ga, permettant de diminuer la tension d'alimentation des LEDs. La polarité N offre également une plus forte incorporation

d'indium dans l'InGaN, voir Fig. 1.43(a), une plus grande efficacité radiative, voir Fig. 1.43(b), et cela avec des températures de croissance plus élevées.

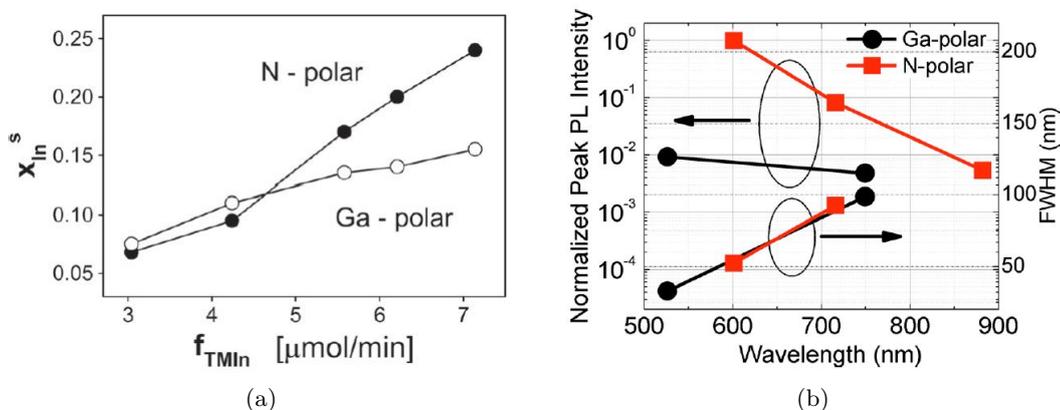


FIGURE 1.43 – Pour des structures de LEDs crûes sur polarité Ga et N, (a) la concentration en indium x_{In} dans l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fonction du flux de TMin [153], et (b) l'intensité normalisée du pic d'émission de PL et la largeur à mi-hauteur en fonction de la longueur d'onde d'émission [152].

Shojiki [154] *et al.*, parviennent même à obtenir grâce à des LEDs InGaN de polarité N (000 $\bar{1}$) (plan- c) des électroluminescences (EL) du bleu jusqu'à l'ambre, voir Fig. 1.44, en faisant varier la température de croissance des multi puits quantiques InGaN/GaN. Avec un courant constant de 20mA, les structures LEDs génèrent des émission de 444 nm à 630 nm.

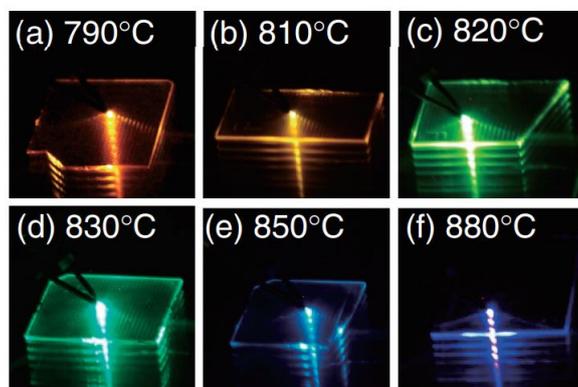


FIGURE 1.44 – Photo de l'électroluminescence de LEDs InGaN de polarité N crûes avec différentes températures de croissance [154].

Pourtant, malgré l'utilisation des substrats polaires et non-polaires, nous observons toujours une chute de l'EQE aux grandes longueurs d'onde [155]. Les fortes densités de dislocation observées dans ces substrats, qui se propagent ensuite dans les puits quantiques, semblent en être la cause principale. Même si des progrès sont fait dans ce domaine grâce à des substrats plan m en free-standing [149], et grâce à la croissance sur l'orientation $\{20\bar{2}1\}$ [156], le coût actuel et la taille de ces substrats compromettent leur utilisation à grande échelle pour l'industrie du micro-écran.

1.5.3.2 Ingénierie de bande

Plusieurs groupes d'étude [157–159] s'en sont remis à l'ingénierie de bande pour tenter d'outre-passer le problème du green gap. Une des solutions les plus employées consiste en l'insertion d'une couche d'AlGaN dans la zone active. Cette couche placée directement après la barrière a pour effet de réduire la contrainte compressive dans la structure [159]. Sur template GaN, un interlayer de d'AlGaN est donc soumise à une contrainte en tension, ce qui compense avec la contrainte compressive dans le reste de la structure.

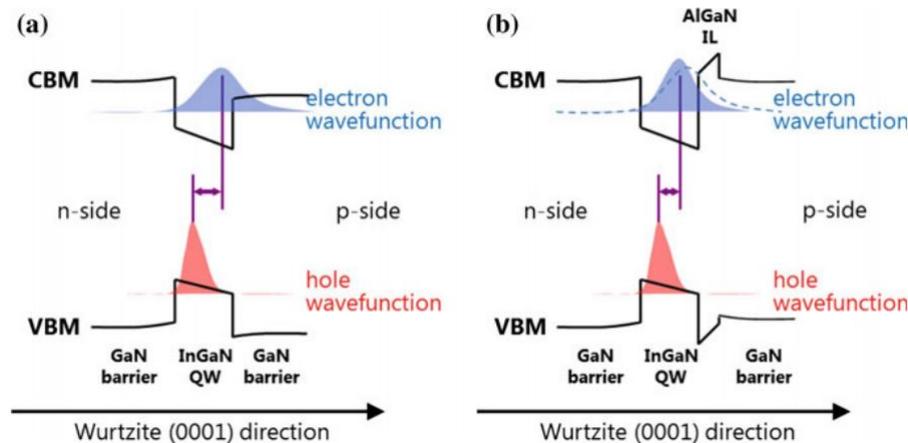


FIGURE 1.45 – Diagramme de bande d'un puits quantique InGaN/GaN et fonction d'onde des électrons et des trous (a) sur une surface polaire (0001) et (b) lorsque l'on insère un interlayer d'AlGaN après le puits quantique InGaN [157].

Il a été reporté par Seong *et al.* [157], que l'insertion d'une couche d'AlGaN entraîne l'augmentation de l'IQE par l'amélioration du confinement dans les puits ainsi qu'un meilleur recouvrement des fonctions d'onde, voir Fig. 1.45. De l'ajout de cette couche d'AlGaN en résulte également d'autres effets positifs, tels que la réduction des fluctuations de concentration en indium et de la genèse de nouvelles dislocations, ainsi que l'obtention de couches plus lisses. Cependant, la mobilité des porteurs s'en trouve affectée et le *wall plug efficiency* (WPE) est donc réduit malgré de bonnes valeurs d'EQE.

C'est aussi par l'insertion d'une couche d' $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{N}$ pour réduire la contrainte que Hwang [158] *et al.*, obtiennent ce qui est, au moment de la rédaction de ce manuscrit, considéré comme l'état de l'art de l'émission rouge avec les nitrures, voir Fig. 1.46(a). A température ambiante, l'EQE de la LED s'élève à 2,9% à 629 nm pour une valeur de courant de 20 mA, voir Fig. 1.46(b). Cependant, on note également sur cette figure que l'émission à 629 nm est large (60 nm) et que la structure émettrice est soumise à un fort décalage vers le bleu avec l'augmentation de l'intensité du courant.

Zhang *et al.* parviennent également à développer des structures à base d'InGaN émettant à 621 nm avec une largeur à mi-hauteur de 47.4 nm sur substrat Silicium (111) [160]. Celles-ci comportent 7 puits quantiques jaunes et 2 puits quantiques rouges, à plus forte teneur en indium. Les auteurs attribuent cette émission rouge à la réduction du compositional pulling effect grâce à la présence de puits quantiques jaunes, à plus faible teneur en indium et de meilleure qualité

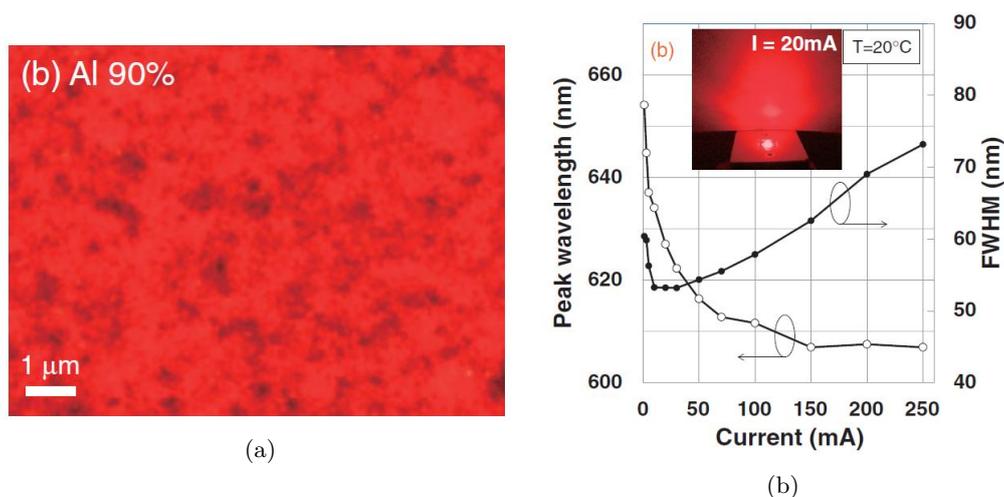


FIGURE 1.46 – (a) Image de fluorescence d'une LED rouge avec insertion d'interlayers d' $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{N}$ et (b) longueur d'onde centrale du pic d'émission de PL et la largeur à mi-hauteur en fonction du courant à 20°C [158]

crystalline, en comparaison avec les structures ne comportant que des puits quantiques rouges.

1.5.3.3 Structures 3D

Également, certains groupes d'étude ont essayé de répondre au problème du *green gap* par des structures en 3D à émission native. Sekiguchi [161] *et al.* réalisent par épitaxie par jet moléculaire la croissance de réseaux de nanocolonnes InGaN/GaN sur le même substrat. Ils observent que l'augmentation du diamètre des nanocolonnes de 137 à 270 nm entraîne une variation de 513 à 632 nm de la longueur d'onde du pic d'émission d'EL, voir figure 1.47(a) et (b). Les auteurs précisent que ce décalage vers le rouge de l'émission est due à l'augmentation de la teneur en indium x_{In} de 0.23 à 0.35% avec l'accroissement du diamètre des fils. Nous pouvons également citer d'autres approches en 3D, telles que des puits quantiques InGaN dans pyramides tronquées de Samuelson [162] *et al.*, qui obtiennent des émissions vertes et rouges mais avec un très faible EQE.

1.5.4 Notre approche : un substrat à paramètre de maille adapté pour la croissance de couches d'InGaN à forte teneur en indium

Les difficultés rencontrées pour la croissance de couches d'InGaN à forte composition en indium, évoquées dans la partie 1.5.2, sont nombreuses. Une des origines communes est la contrainte compressive. Celle-ci a en effet plusieurs conséquences dans la zone active : le compositionnal pulling effect, la ségrégation d'indium en surface, la faible épaisseur critique, le QCSE ou encore la formation de nouveaux défauts dans les couches.

Notre approche pour atteindre les grandes longueurs d'onde avec les matériaux l'III-N consiste donc à diminuer cette contrainte compressive imposée à la zone active par le substrat GaN. Pour réduire la contrainte de la manière la plus efficace dans une structure 2D, l'utilisation d'un substrat dont le paramètre de maille est plus grand que celui du GaN apparaît comme la

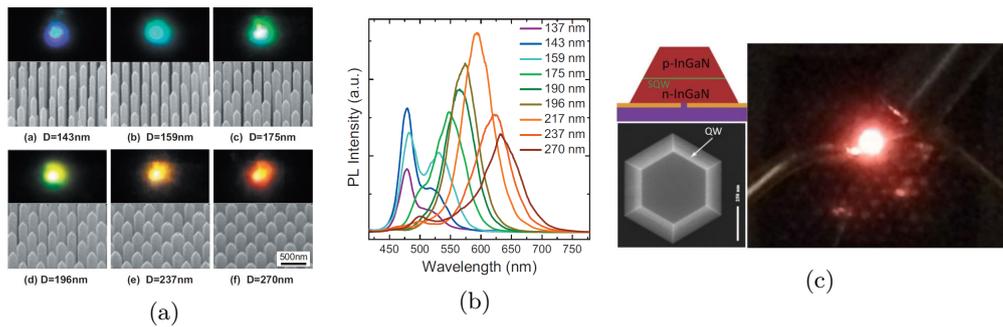


FIGURE 1.47 – (a) Photo des émissions et images MEB associées de différents puits quantiques crûs sur nanofils selon leur diamètre, (b) spectres de PL des LEDs à nanofils selon leur diamètre [161] et (c) schéma de la structure, image MEB et photo de l'émission d'électroluminescence d'une pyramide d'InGaN tronquée [162].

meilleure solution. Cependant l'alliage (In,Ga)N ne dispose pas, pour l'instant, d'un substrat avec un paramètre de maille adapté, c'est à dire, en accord de maille avec les couches crûes sur celui-ci.

1.5.4.1 Simulations de substrats InGaN relaxés

Diverses études théoriques de puits quantiques InGaN/InGaN crûes sur des substrats ternaires en InGaN ont montré la contribution positive que de tels substrats, combinés à l'utilisation de barrières en InGaN, auraient sur des LEDs émettant à grandes longueurs d'onde. Durnev [87] *et al.*, simulent la croissance d'un puits quantique sur un substrat $\text{In}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$, donc avec un paramètre de maille a de 3.217\AA . Ils reportent une diminution de l'énergie de transition sur toutes les orientations de l'axe c , et donc un décalage vers le rouge de l'émission avec un maximum de 520 nm contre 475 nm sur substrat GaN, voir Fig. 1.48. Le groupe donne comme explication la réduction du compositional pulling effect dans la structure qui entraîne une augmentation de la concentration en indium.

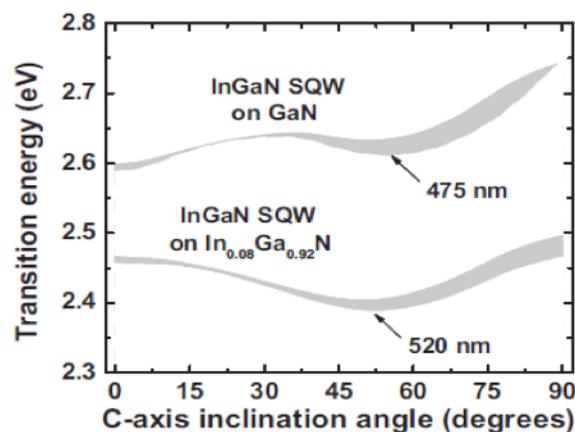


FIGURE 1.48 – Énergie de transition en fonction de l'orientation et de la nature du substrat [87].

D'autres simulations menées par Zhang [163] *et al.*, mettent en avant la réduction du champ électrique interne dans le puits quantique $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ crû sur substrat $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ ($a = 3.241\text{\AA}$) avec des barrières de même composition, par rapport à un puits quantique crû sur template GaN avec des barrières en GaN, voir Fig. 1.49(a). La réduction de la contrainte et l'abaissement du champ électrique interne (de près de $1,5\text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$) qui en résulte entraînent une augmentation du taux de recombinaison radiative.

La figure Fig. 1.49(b) illustre ce comportement, en montrant que le taux de recombinaison des porteurs dans un des puits quantiques $\text{In}_{0.325}\text{Ga}_{0.675}\text{N}$ sur substrat $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ augmente plus rapidement en fonction de la densité de porteurs que dans des puits $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ sur substrat GaN. Par ailleurs, une meilleure stabilité de la longueur d'onde d'émission devrait être obtenue.

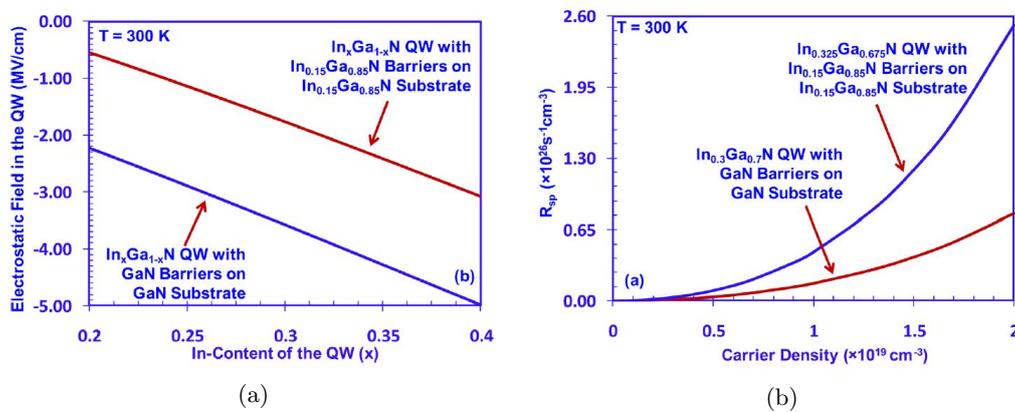


FIGURE 1.49 – Simulations (a) du champ électrique interne en fonction de la concentration en indium dans les puits quantiques $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ crû sur substrat $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ et (b) le taux de recombinaisons radiatives en fonction de la densité de porteurs [163].

L'utilisation d'un substrat au paramètre de maille adapté à la croissance de l'InGaN réduit également le compositional pulling effect, permettant ainsi une incorporation plus élevée de l'indium dans les puits quantiques pour la même température de croissance [84, 87]. La Fig. 1.50 donne la concentration en indium que l'on peut attendre pour la croissance de l'InGaN sur GaN *free standing* (rouge), sur $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ (bleu) et sur bulk (non contraint) (noir) en fonction de la température de croissance et des pressions partielles de l'indium. Dans tous les cas, la croissance sur $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ ou sur le bulk permet une incorporation d'indium plus importante que sur GaN pour une même température de croissance.

1.5.4.2 Élaboration de substrats InGaN relaxés

Devant les avantages incontestables que procure un substrat InGaN au paramètre de maille adapté pour la croissance de puits quantiques à base d'InGaN à fortes concentrations en indium, de nombreuses équipes ont axé leurs recherches sur cette approche-là. Or, il n'existe pas, à l'heure de la rédaction de ce manuscrit, de substrats InGaN commercialisés. Il a donc été nécessaire que des groupes de recherche créent leurs propres pseudo-substrats InGaN en réalisant la croissance de buffers InGaN relaxés. Voici un état de l'art des différents buffers InGaN relaxés crûs par des groupes de recherche.

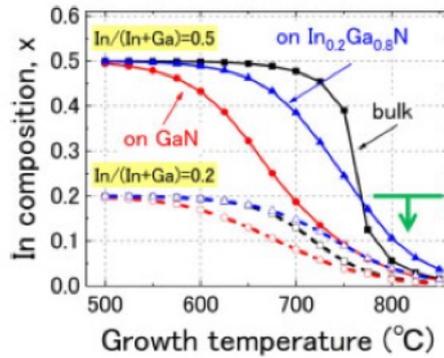


FIGURE 1.50 – Comparaison pour différents substrats de l'incorporation d'indium, en fonction de la température de croissance, pour deux flux d'indium différents [84].

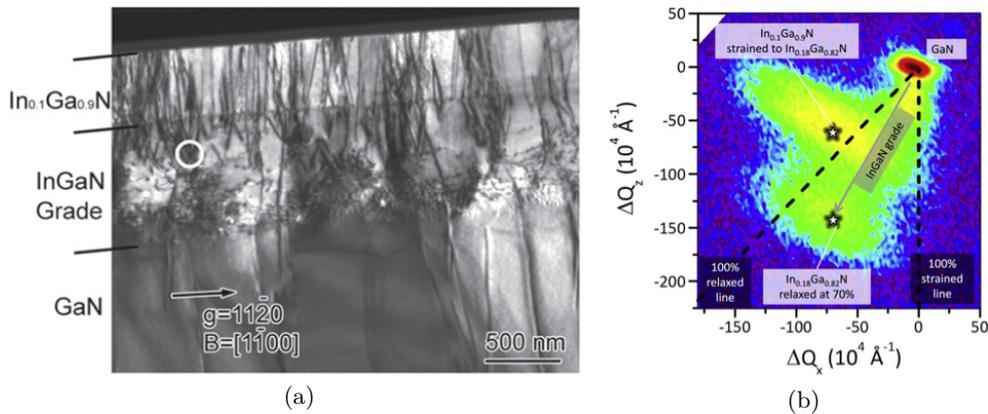


FIGURE 1.51 – (a) Image TEM de la structure avec la partie supérieure du substrat GaN, le buffer InGaN à gradient de composition et la couche $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ et (b) cartographie dans l'espace réciproque de cette même structure [164].

Hestroffer [164] *et al.*, ont opté pour la croissance d'un buffer InGaN avec un gradient de composition en indium sur substrat GaN, voir Fig. 1.51(a). Ce buffer présente une concentration finale en indium de 18% et une relaxation de 70%, voir Fig. 1.51(b). La couche d' $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ épitaxiée est contrainte sur ce buffer InGaN partiellement relaxé mais présente des fortes densités de dislocation ($1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) et de V-pit.

L'insertion d'interlayers de GaN dans un buffer InGaN a également été expérimentée pour la création de pseudo-substrats InGaN. En plaçant 16 interlayers de GaN dans un buffer InGaN sur substrat GaN, Pantzas [165] *et al.* démontrent une relaxation de 15%. Le super-réseau a également comme avantage d'agir de manière efficace sur la réduction de la densité de V-pits, voir Fig. 1.52. Cependant, ils ont démontré l'efficacité de cette structure seulement pour l'émission bleue.

Däubler [166] *et al.* ont quant à eux choisit d'élaborer un buffer InGaN relaxé en combinant les deux procédés cités plus haut. Ils réalisent en effet la croissance d'un buffer InGaN à gradient de composition en indium avec des interlayers de GaN. L'association de ces deux approches

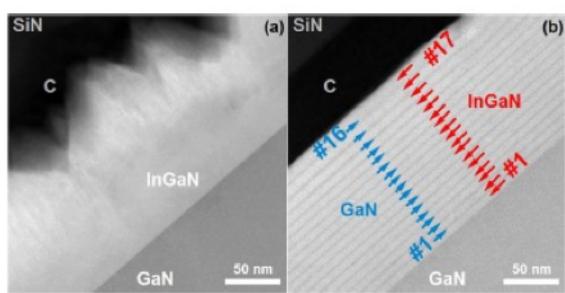


FIGURE 1.52 – Image TEM de la partie supérieure du substrat GaN et (a) d'une couche épaisse InGaN et (b) d'un buffer InGaN avec 16 interlayers de GaN [165].

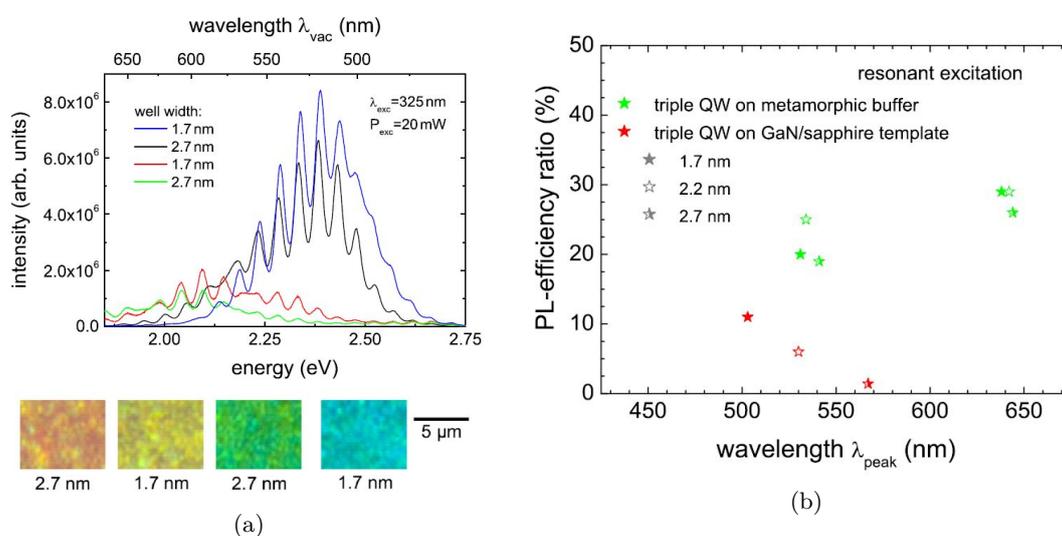


FIGURE 1.53 – (a) Spectres de photoluminescence des puits quantiques crûs sur pseudo-substrat InGaN avec interlayers et photographie de la fluorescence des surfaces de ces puits quantiques, et (b) les efficacités de PL, en fonction de la longueur d'onde d'émission pour ces mêmes puits quantiques [166].

confère à leur pseudo-substrat InGaN une concentration de 17% en indium et un paramètre de maille de 3.205 \AA . L'amélioration de l'incorporation en indium des couches épitaxiées sur ce buffer leur permet d'obtenir des concentrations en indium de l'ordre de $x_{In} = 45\%$ et des IQE de 20-30% pour l'émission verte, voir Fig. 1.53(b). Ils obtiennent également une émission ambre avec la croissance de puits quantiques de 2,7 nm d'épaisseur sur leur buffer InGaN, cependant ils précisent que les valeurs d'IQE données pour cette structure émettrice à grande longueur d'onde ne sont pas fiables.

Certaines équipes de recherche se sont également penchées sur l'effet de la polarité sur la relaxation des couches InGaN. C'est le cas de Ohata [167] *et al.*, qui reportent la reprise d'épitaxie d'une couche d' $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ sur une couche d'InGaN crûe par *physical vapor deposition* (PVD), voir Fig. 1.54(a)(a). La polarité N de la couche InGaN crûe entraîne cependant une forte densité d'impuretés, mais la technique PVD offre une vitesse de croissance élevée ($2 \mu\text{m.h}^{-1}$) et une qualité cristalline correcte de la couche, mise en évidence par la largeur à mi-hauteur de 820 arcsec de la Rocking Curve sur la raie (002). Sur le spectre DRX $2\theta-\omega$ sur la raie (002) (Fig. 1.54(a)(b)),

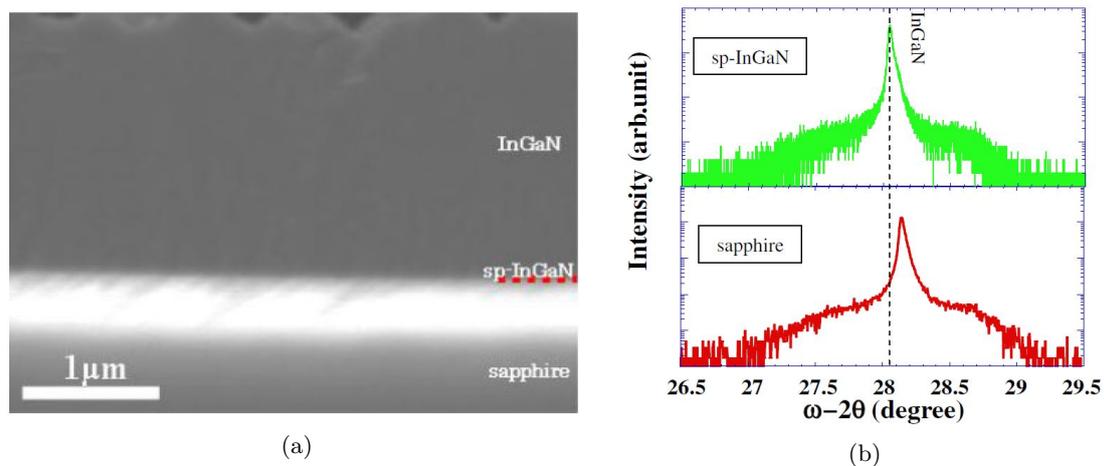


FIGURE 1.54 – (a) Image TEM de la partie supérieure d'un substrat saphir, une couche d'InGaN crûe par PVD et le buffer $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ et (b) les spectres DRX $2\theta-\omega$ sur la raie (002) des couches d'InGaN sur saphir (rouge) et sur la couche d'InGaN crûe par PVD (vert) [167].

le décalage de la couche d'InGaN crûe sur le buffer InGaN prouve la réduction du compositional pulling effect et donc que le buffer InGaN s'avère plus efficace pour la recroissance de couches d'InGaN riches en indium.

Al Balushi [168] *et al.*, ont aussi consacré leurs travaux à l'étude de la croissance de couches d'InGaN de polarité N et parviennent à obtenir des couches sans V-pits par rapport à la même structure crûe sur polarité métal, voir Fig. 1.55 (a) et (b). L'examen de ces couches par EDX montrent également une réduction des inhomogénéités de composition, s'accompagnant d'une amélioration de l'incorporation de l'indium, voir Fig. 1.55 (c) et (d). Cependant, il est à noter que ces croissances d'InGaN de polarité N présentent des inhomogénéités de composition et/ou d'état de contrainte dues aux variations d'épaisseur de la couche.

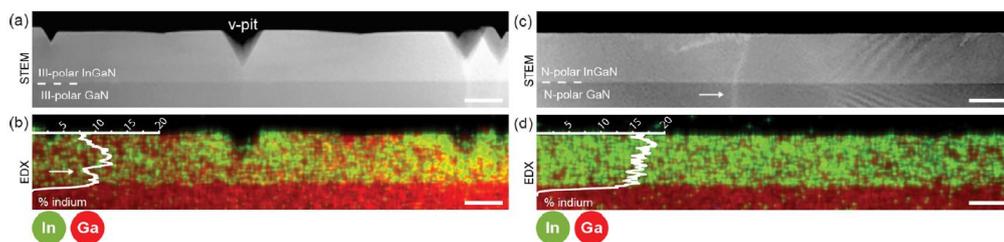


FIGURE 1.55 – Image STEM d'une couche d'InGaN sur un substrat GaN (a) de polarité III et (b) de polarité N, et (c) et (d) les clichés EDX respectifs [168].

1.5.4.3 Croissances hétéroépitaxiales directes d'InGaN sur d'autres substrats

Enfin, de nombreuses études ont été menées de manière approfondie sur la croissance hétéroépitaxiale d'InGaN directement sur divers substrats tels que Si [169], SiC [170], GaAs [171], ZnO [172–177] et ScAlMgO_4 [178–181], afin de s'affranchir des problèmes liés au désaccord de maille avec le substrat.

L'emploi du ZnO est intéressant car le désaccord de maille avec le GaN (en tension) n'est que de 1,9% et l' $\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}$ dispose du même paramètre de maille que le ZnO, c'est-à-dire $a = 3.250 \text{ \AA}$ [172]. De plus, des substrats de ZnO de grande taille sont disponibles commercialement. Le GaN et l'InGaN doivent être déposés à une faible température de croissance ($<380^\circ\text{C}$) pour éviter de former une interface de mauvaise qualité entre le ZnO et le matériau nitrure, ainsi ils peuvent être crûs sur le ZnO par dépôt au laser pulsé (PLD) [172,173]. La croissance d'une structure LED a pu être réalisée par MBE [177] avec une émission d'électroluminescence centrée à 415 nm à température ambiante (RT), voir Fig. 1.56(a). Cependant, ces trop faibles températures de croissance ne sont pas compatibles avec la croissance par MOCVD; d'autres méthodes telles que la passivation du ZnO par Al_2O_3 [175] ou l'emploi de N_2 comme gaz vecteur ont été expérimentées par Lei [176] *et al.*, qui obtiennent des puits quantiques avec une émission de PL centrée à 465 nm et un EQE de 21.3% à RT, voir Fig. 1.56(b).

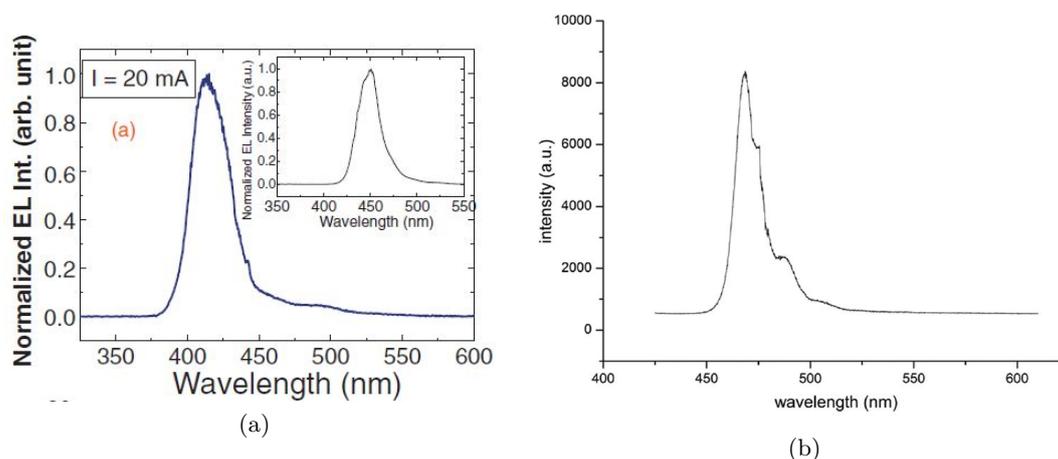


FIGURE 1.56 – (a) Spectre d'EL d'une LED à base d'InGaN crûe sur ZnO émettant à 415 nm à 20 mA [177] (b) spectre de PL de puits quantiques InGaN/GaN émettant à 465 nm à température ambiante [176].

Les substrats à base de ScAlMgO_4 (aussi nommés SCAM) représentent un autre potentiel candidat pour la croissance de nitrures d'éléments III, en raison du faible désaccord de maille de 1.8% avec le GaN [182]. L' $\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}$ dispose du même paramètre de maille que le ScAlMgO_4 , c'est-à-dire $a = 3.246 \text{ \AA}$, voir Fig. 1.57(a). Par ailleurs, la croissance par MOCVD sur ces substrats est possible [179] ce qui rend propice son utilisation pour des dispositifs émettant dans le visible [180,181] et l'UV, d'autant plus que le ScAlMgO_4 s'avère transparent pour les émissions inférieures à 196 nm [183]. Peu d'études ont été cependant menées [178–181] en raison de la faible disponibilité du substrat. Ozaki *et al.* ont récemment réalisé la croissance de puits quantiques $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ avec $x > 0.2$ et $y = 0.17$ sur substrat ScAlMgO_4 [181]. Par rapport à des puits quantiques conventionnels InGaN/GaN sur GaN/saphir, leur structure présente une émission uniforme et plus intense d'un ordre de grandeur dans le domaine spectral rouge, voir Fig. 1.57(b). Cependant, la conductivité de type n élevée de l'InGaN crû sur des substrats de ScAlMgO_4 restreint leur utilisation

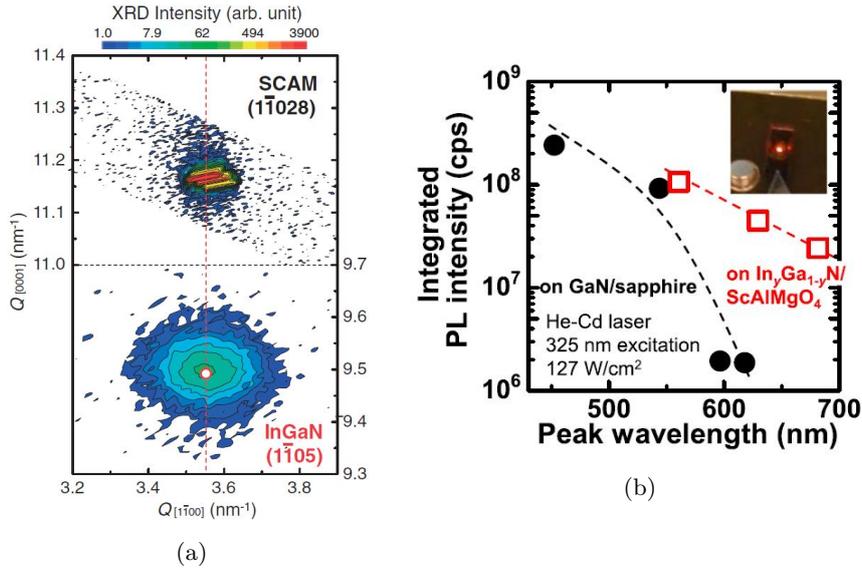


FIGURE 1.57 – (a) Cartographies dans l'espace réciproque suivant l'orientation $(1\bar{1}028)$ du substrat SCAM et $(1\bar{1}05)$ d'une couche de 150 nm d' $\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}$ [179] et (b) l'intensité intégrée de PL de puits quantiques $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ sur ScAlMgO_4 (en rouge) et de puits quantiques $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ sur template GaN (en noir), en fonction de la longueur d'onde d'émission. La photographie montre les puits quantiques sur ScAlMgO_4 émettant à 625 nm [181].

1.5.4.4 Premiers résultats sur InGaNOS

Nous avons également choisi de suivre l'approche de l'utilisation d'un pseudo-substrat InGaN relaxé pour atteindre une émission à grande longueur d'onde. Ce substrat, portant le nom InGaNOS, signifiant *InGaN On Sapphire*, est fabriqué par Soitec, grâce à son procédé Smart CutTM. De plus amples explications sur son procédé de fabrication et ses caractéristiques sont données dans le chapitre suivant, au paragraphe 2.1.1.1. L'efficacité de l'emploi de ces pseudo-substrats InGaN pour améliorer l'incorporation d'indium a déjà été démontré au sein de notre laboratoire de recherche par Armelle Even, avant le début de la thèse [88, 184]. Trois types d'InGaNOS ont été testés avec des paramètres de maille a différents allant de $3,190\text{\AA}$ à $3,205\text{\AA}$. Un fort décalage vers le rouge de l'émission de PL a été observé sur les buffers en $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ et également sur les puits quantiques d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ en fonction de l'augmentation du paramètre de maille a du pseudo-substrat InGaNOS, par rapport à une référence sur template GaN. Il a été constaté que ces pseudo-substrats ont la capacité d'améliorer le taux d'incorporation de l'indium, probablement par la réduction du compositional pulling effect et des effets de ségrégation de l'indium en surface, avec un effet croissant à mesure que le paramètre de maille augmente. Des émissions bleues, vertes, ambres et rouges sont obtenues, voir Fig. 1.58. Des valeurs d'IQE de 45% à 516 nm, 31% à 536 nm, de 17% à 563 nm et 2.7% à 617 nm à 300K ont été mesurées [184].

C'est donc sur la bases de ces résultats-là que nous continuons à développer les structures émettrice à puits quantiques InGaN/InGaN sur InGaNOS. Les résultats obtenus, présentés dans les parties suivantes, sont le fruit de l'amélioration de plusieurs points :

- Les substrats InGaNOS sont en constante évolution, avec l'agrandissement de leur paramètre de maille, mais aussi l'amélioration de la qualité cristalline de la couche d'InGaN

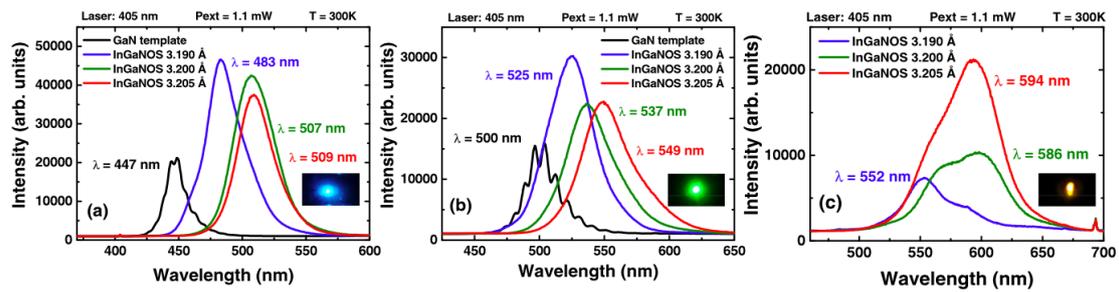


FIGURE 1.58 – Spectres PL à 300 K d’hétérostructures à base d’InGaN sur InGaNOS (a) conditions de croissance bleues, (b) condition de croissance vertes, et (c) condition de croissance rouge (la courbe bleue est liée à InGaNOS 3.190 Å, la courbe verte à 3.200 Å, la courbe ambré à 3.205 Å, et la courbe noire à l’échantillon de référence sur GaN). Insertions : Images de l’émission sous excitation laser à partir des échantillons crus sur (a) InGaNOS 3.190 Å, (b) InGaNOS 3.200 Å, et (c) InGaNOS 3.205 Å [88].

relaxée.

- Notre compréhension du comportement de l’InGaN lors de l’hétéro épitaxie sur ces substrats particuliers.
- Le développement de briques technologiques optimisées pour l’émission rouge sur InGaNOS, telles que le buffer à super-réseau $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{GaN}$ ou les puits quantiques $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ à forte teneur en indium.

1.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les propriétés des nitrures d’éléments III en mettant l’accent sur l’alliage InGaN. Les spécificités de l’hétéroépitaxie de l’InGaN sur le GaN ont été passées en revue. Le désaccord de maille entre les puits quantiques à forte teneur en indium, nécessaires pour l’émission à grande longueur d’onde, et le substrat GaN est responsable de plusieurs phénomènes néfastes. Parmi ceux-ci, nous pouvons citer l’apparition de nombreux défauts, le champ piézoélectrique important, la ségrégation d’indium en surface et le compositional pulling effect.

Nous avons ensuite vu que l’élaboration de micro-écrans couleur fait face à de nombreux obstacles. Les technologies d’affichage traditionnelles (LCD et OLED) ne peuvent être employées en raison des applications de VR et d’AR adressées, les micro-écrans nécessitent donc d’être confectionnés à partir de micro-LEDs inorganiques. Cependant, la taille des pixels ($<10 \mu\text{m}$) réduit l’efficacité des micro-LEDs en AlInGaP, rend impossible la technique de *pick and place* et donc l’emploi de LEDs nitrures et phosphures issus de substrats différents. L’approche monolithique avec les nitrures est théoriquement envisageable, cependant, elle se heurte à une réduction de l’efficacité d’émission aux grandes longueurs d’onde.

Pour pallier à cela, plusieurs approches sont à l’étude, telles que la croissance de LEDs sur plans semi et non-polaires, l’emploi de substrats de polarité N, l’ingénierie de bande ou encore la réalisation de structures 3D. L’approche que nous avons choisie de suivre consiste à utiliser un substrat dont le paramètre de maille a se rapproche de celui des couches d’InGaN à épitaxier.

La réduction du désaccord de maille par l'emploi de tels substrats diminue la contrainte compressive dans les couches d'InGaN et donc limite ses conséquences néfastes. Les premiers essais de puits quantiques crûs sur des pseudos-substrats InGaN relaxés avec des paramètres de maille a allant de 3.190 Å à 3.205 Å, nommés InGaNOS, affichent des émissions de photoluminescence allant du vert jusqu'au rouge. Le chapitre suivant examinera des structures à puits quantiques InGaN/InGaN crûes sur InGaNOS émettant dans le rouge, et en particulier les inhomogénéités d'émission auxquelles elles font face.

Références du chapitre 1

- [1] S.-g. Zhu, J.-j. Shi, S. Zhang, M. Yang, Z.-q. Bao, and M. Zhang, "Microscopic indium distribution and electron localization in zinc blende InGaN alloys and InGaN/GaN strained quantum wells," *Applied Physics B*, vol. 104, pp. 105–111, July 2011.
- [2] T. Zhu and R. A. Oliver, "Unintentional doping in GaN," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, no. 27, pp. 9558–9573, 2012.
- [3] M. Yamaguchi, T. Yagi, T. Sota, T. Deguchi, K. Shimada, and S. Nakamura, "Brillouin scattering study of bulk GaN," *Journal of Applied Physics*, vol. 85, pp. 8502–8504, May 1999. Publisher : American Institute of Physics.
- [4] W. Paszkowicz, S. Podsiadło, and R. Minikayev, "Rietveld-refinement study of aluminium and gallium nitrides," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 382, pp. 100–106, Nov. 2004.
- [5] W. Paszkowicz, "X-ray powder diffraction data for indium nitride," *Powder Diffraction*, vol. 14, no. 4, pp. 258–260, 1999.
- [6] A. E. Romanov, E. C. Young, F. Wu, A. Tyagi, C. S. Gallinat, S. Nakamura, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, "Basal plane misfit dislocations and stress relaxation in III-nitride semipolar heteroepitaxy," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, p. 103522, May 2011.
- [7] E. S. Hellman, "The Polarity of GaN : a Critical Review," *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, vol. 3, 1998.
- [8] S. Keller, H. Li, M. Laurent, Y. Hu, N. Pfaff, J. Lu, D. F. Brown, N. A. Fichtenbaum, J. S. Speck, and S. P. DenBaars, "Recent progress in metal-organic chemical vapor deposition of N-polar group-III nitrides," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 29, no. 11, p. 113001, 2014.
- [9] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, "Band parameters for nitrogen-containing semiconductors," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, pp. 3675–3696, Sept. 2003.
- [10] T. P. Chow, "Silicon carbide power devices," *Handbook of Thin Film Devices*, pp. 249–298, 2000.
- [11] Q. Guo and A. Yoshida, "Temperature Dependence of Band Gap Change in InN and AlN," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 33, p. 2453, May 1994.
- [12] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, Y. Saito, and Y. Nanishi, "Unusual properties of the fundamental band gap of InN," *Applied Physics Letters*, vol. 80, pp. 3967–3969, May 2002.
- [13] L. Vegard, "Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome," *Zeitschrift für Physik*, vol. 5, no. 1, pp. 17–26, 1921.
- [14] B. Damilano and B. Gil, "Yellow–red emission from (Ga,In)N heterostructures," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 48, p. 403001, Oct. 2015.
- [15] J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, H. Lu, and W. J. Schaff, "Effects of the narrow band gap on the properties of InN," *Physical Review B*, vol. 66, Nov. 2002.

- [16] V. Y. Davydov, A. A. Klochikhin, R. P. Seisyan, V. V. Emtsev, S. V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A. V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, and J. Graul, "Absorption and Emission of Hexagonal InN. Evidence of Narrow Fundamental Band Gap," *physica status solidi (b)*, vol. 229, pp. r1–r3, Feb. 2002.
- [17] G. Steude, D. M. Hofmann, B. K. Meyer, H. Amano, and I. Akasaki, "The Dependence of the Band Gap on Alloy Composition in Strained AlGaIn on GaN," *physica status solidi (b)*, vol. 205, pp. R7–R8, Jan. 1998.
- [18] I. Ho and G. B. Stringfellow, "Solid phase immiscibility in GaInN," *Applied Physics Letters*, vol. 69, pp. 2701–2703, Oct. 1996.
- [19] J. Adhikari and D. A. Kofke, "Molecular simulation study of miscibility of ternary and quaternary InGaAlN alloys," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, pp. 6129–6137, May 2004.
- [20] A. Koukitsu and H. Seki, "Thermodynamic study on phase separation during MOVPE growth of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$," *Journal of Crystal Growth*, vol. 189-190, pp. 13–18, June 1998.
- [21] N. A. El-Masry, E. L. Piner, S. X. Liu, and S. M. Bedair, "Phase separation in InGaIn grown by metalorganic chemical vapor deposition," *Applied Physics Letters*, vol. 72, pp. 40–42, Jan. 1998.
- [22] L. Lymperakis, T. Schulz, C. Freysoldt, M. Anikeeva, Z. Chen, X. Zheng, B. Shen, C. Chèze, M. Siekacz, X. Q. Wang, M. Albrecht, and J. Neugebauer, "Elastically frustrated rehybridization : Origin of chemical order and compositional limits in InGaIn quantum wells," *Physical Review Materials*, vol. 2, Jan. 2018.
- [23] V. Potin, E. Hahn, A. Rosenauer, D. Gerthsen, B. Kuhn, F. Scholz, A. Dussaigne, B. Damilano, and N. Grandjean, "Comparison of the In distribution in InGaIn/GaN quantum well structures grown by molecular beam epitaxy and metalorganic vapor phase epitaxy," *Journal of Crystal Growth*, vol. 262, pp. 145–150, Feb. 2004.
- [24] M. Takeguchi, M. R. McCartney, and D. J. Smith, "Mapping In concentration, strain, and internal electric field in InGaIn/GaN quantum well structure," *Applied Physics Letters*, vol. 84, pp. 2103–2105, Mar. 2004.
- [25] D. Gerthsen, E. Hahn, B. Neubauer, V. Potin, A. Rosenauer, and M. Schowalter, "Indium distribution in epitaxially grown InGaIn layers analyzed by transmission electron microscopy," *physica status solidi (c)*, vol. 0, no. 6, pp. 1668–1683.
- [26] N. Wieser, O. Ambacher, H.-P. Felsl, L. Görgens, and M. Stutzmann, "Compositional fluctuations in GaInN/GaN double heterostructures investigated by selectively excited photoluminescence and Raman spectroscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 74, pp. 3981–3983, June 1999.
- [27] J. T. Griffiths, F. Oehler, F. Tang, S. Zhang, W. Y. Fu, T. Zhu, S. D. Findlay, C. Zheng, J. Etheridge, T. L. Martin, P. A. J. Bagot, M. P. Moody, D. Sutherland, P. Dawson, M. J. Kappers, C. J. Humphreys, and R. A. Oliver, "The microstructure of non-polar a-plane (11 20) InGaIn quantum wells," *Journal of Applied Physics*, vol. 119, p. 175703, May 2016.
- [28] B. Bonef, M. Catalano, C. Lund, S. P. Denbaars, S. Nakamura, U. K. Mishra, M. J. Kim, and S. Keller, "Indium segregation in N-polar InGaIn quantum wells evidenced by

- energy dispersive X-ray spectroscopy and atom probe tomography,” *Applied Physics Letters*, vol. 110, p. 143101, Apr. 2017.
- [29] H. K. Cho, J. Y. Lee, N. Sharma, C. J. Humphreys, G. M. Yang, C. S. Kim, J. H. Song, and P. W. Yu, “Effect of growth interruptions on the light emission and indium clustering of InGaN/GaN multiple quantum wells,” *Applied Physics Letters*, vol. 79, pp. 2594–2596, Oct. 2001.
- [30] T. M. Smeeton, M. J. Kappers, J. S. Barnard, M. E. Vickers, and C. J. Humphreys, “Electron-beam-induced strain within InGaN quantum wells : False indium “cluster” detection in the transmission electron microscope,” *Applied Physics Letters*, vol. 83, pp. 5419–5421, Dec. 2003.
- [31] K. H. Baloch, A. C. Johnston-Peck, K. Kisslinger, E. A. Stach, and S. Gradečák, “Revisiting the “In-clustering” question in InGaN through the use of aberration-corrected electron microscopy below the knock-on threshold,” *Applied Physics Letters*, vol. 102, p. 191910, May 2013.
- [32] V. B. Özdöl, C. T. Koch, and P. A. van Aken, “A nondamaging electron microscopy approach to map In distribution in InGaN light-emitting diodes,” *Journal of Applied Physics*, vol. 108, p. 056103, Sept. 2010.
- [33] S. Kret, P. Dłużewski, A. Szczepańska, M. Żak, R. Czernecki, M. Kryško, M. Leszczyński, and G. Maciejewski, “Homogenous indium distribution in InGaN/GaN laser active structure grown by LP-MOCVD on bulk GaN crystal revealed by transmission electron microscopy and x-ray diffraction,” *Nanotechnology*, vol. 18, no. 46, p. 465707, 2007.
- [34] M. J. Galtrey, R. A. Oliver, M. J. Kappers, C. J. Humphreys, P. H. Clifton, D. Larson, D. W. Saxey, and A. Cerezo, “Three-dimensional atom probe analysis of green and blue-emitting $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ GaN multiple quantum well structures,” *Journal of Applied Physics*, vol. 104, p. 013524, July 2008.
- [35] F. Tang, T. Zhu, F. Oehler, W. Y. Fu, J. T. Griffiths, F. C.-P. Massabuau, M. J. Kappers, T. L. Martin, P. A. J. Bagot, M. P. Moody, and R. A. Oliver, “Indium clustering in a-plane InGaN quantum wells as evidenced by atom probe tomography,” *Applied Physics Letters*, vol. 106, p. 072104, Feb. 2015.
- [36] T. Matsuoka, “Progress in nitride semiconductors from GaN to InN—MOVPE growth and characteristics,” *Superlattices and Microstructures*, vol. 37, pp. 19–32, Jan. 2005.
- [37] C. Yang, X. Wang, H. Xiao, X. Zhang, G. Hu, J. Ran, C. Wang, J. Li, J. Li, and Z. Wang, “Growth temperature dependences of InN films grown by MOCVD,” *Applied Surface Science*, vol. 255, pp. 3149–3152, Dec. 2008.
- [38] R. W. Martin, P. R. Edwards, R. Pecharroman-Gallego, C. Liu, C. J. Deatcher, I. M. Watson, and K. P. O'Donnell, “Light emission ranging from blue to red from a series of InGaN/GaN single quantum wells,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 35, no. 7, p. 604, 2002.
- [39] S. F. Yin, B. Q. Xu, X. P. Zhou, and C. T. Au, “A mini-review on ammonia decomposition catalysts for on-site generation of hydrogen for fuel cell applications,” *Applied Catalysis A : General*, vol. 277, pp. 1–9, Dec. 2004.

- [40] S. Kim, K. Lee, H. Lee, K. Park, C.-S. Kim, S.-J. Son, and K.-W. Yi, "The influence of ammonia pre-heating to InGaN films grown by TPIS-MOCVD," *Journal of Crystal Growth*, vol. 247, pp. 55–61, Jan. 2003.
- [41] S.-F. Yin, Q.-H. Zhang, B.-Q. Xu, W.-X. Zhu, C.-F. Ng, and C.-T. Au, "Investigation on the catalysis of CO_x-free hydrogen generation from ammonia," *Journal of Catalysis*, vol. 224, pp. 384–396, June 2004.
- [42] V. S. Ban, "Mass Spectrometric Studies of Vapor-Phase Crystal Growth : II .," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 119, p. 761, June 1972. Publisher : IOP Publishing.
- [43] T. D. Veal, C. F. McConville, and W. J. Schaff, *Indium Nitride and Related Alloys*. CRC Press, June 2011.
- [44] W. V. d. Stricht, I. Moerman, P. Demeester, L. Considine, E. J. Thrush, and J. A. Crawley, "MOVPE growth optimization of high quality InGaN films.," *Materials Research Society Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, vol. 2, 1997.
- [45] P. Waltereit, O. Brandt, K. H. Ploog, M. A. Tagliente, and L. Tapfer, "Indium Surface Segregation during Growth of (In,Ga)N/GaN Multiple Quantum Wells by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy," *physica status solidi (b)*, vol. 228, pp. 49–53, Nov. 2001.
- [46] E. L. Piner, F. G. McIntosh, J. C. Roberts, M. E. Aumer, V. A. Joshkin, S. M. Bedair, and N. A. El-Masry, "Growth and Properties of InGaN and AlInGaN Thin Films on (0001) Sapphire," *Materials Research Society Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, vol. 1, 1996.
- [47] D. Fuhrmann, H. Jönen, L. Hoffmann, H. Bremers, U. Rossow, and A. Hangleiter, "High quality, high efficiency and ultrahigh In-content InGaN QWs – the problem of thermal stability," *physica status solidi c*, vol. 5, pp. 1662–1664, May 2008.
- [48] D. Queren, M. Schillgalies, A. Avramescu, G. Brüderl, A. Laubsch, S. Lutgen, and U. Strauß, "Quality and thermal stability of thin InGaN films," *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, pp. 2933–2936, May 2009.
- [49] H. Bremers, H. Jönen, L. Hoffmann, U. Rossow, and A. Hangleiter, "Mechanism of thermal degradation in GaInN/GaN quantum wells," *physica status solidi c*, vol. 6, pp. S594–S597, May 2009.
- [50] S.-N. Lee, T. Sakong, W. Lee, H. Paek, M. Seon, I.-H. Lee, O. Nam, and Y. Park, "Characterization of optical and crystal qualities in In_xGa_{1-x}NIn_yGa_{1-y}N multiquantum wells grown by MOCVD," *Journal of Crystal Growth*, vol. 250, pp. 256–261, Mar. 2003.
- [51] M. A. Moram and M. E. Vickers, "X-ray diffraction of III-nitrides," *Reports on progress in physics*, vol. 72, no. 3, p. 036502, 2009.
- [52] E. Feltin, *Hétéro-épitaxie de Niture de Gallium sur substrat de silicium (111) et applications*. thesis, Nice, Jan. 2003.
- [53] A. F. Wright, "Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN," *Journal of Applied Physics*, vol. 82, pp. 2833–2839, Sept. 1997.
- [54] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall, "Erratum : Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN [Phys. Rev. B 53, 16310 (1996)]," *Physical Review B*, vol. 56, pp. 7018–7018, Sept. 1997.

- [55] K. Shimada, T. Sota, and K. Suzuki, "First-principles study on electronic and elastic properties of BN, AlN, and GaN," *Journal of Applied Physics*, vol. 84, pp. 4951–4958, Oct. 1998.
- [56] A. Polian, M. Grimsditch, and I. Grzegory, "Elastic constants of gallium nitride," *Journal of Applied Physics*, vol. 79, pp. 3343–3344, Mar. 1996.
- [57] M. A. Moram, Z. H. Barber, and C. J. Humphreys, "Accurate experimental determination of the Poisson's ratio of GaN using high-resolution x-ray diffraction," *Journal of Applied Physics*, vol. 102, p. 023505, July 2007.
- [58] C. Kim, I. K. Robinson, J. Myoung, K. Shim, M. Yoo, and K. Kim, "Critical thickness of GaN thin films on sapphire (0001)," *Applied Physics Letters*, vol. 69, pp. 2358–2360, Oct. 1996.
- [59] J. W. Matthews, S. Mader, and T. B. Light, "Accommodation of Misfit Across the Interface Between Crystals of Semiconducting Elements or Compounds," *Journal of Applied Physics*, vol. 41, pp. 3800–3804, Aug. 1970.
- [60] D. Holec, P. M. F. J. Costa, M. J. Kappers, and C. J. Humphreys, "Critical thickness calculations for InGaN/GaN," *Journal of Crystal Growth*, vol. 303, pp. 314–317, May 2007.
- [61] R. People and J. C. Bean, "Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ strained-layer heterostructures," *Applied Physics Letters*, vol. 47, pp. 322–324, Aug. 1985.
- [62] A. Fischer, H. Kühne, and H. Richter, "New Approach in Equilibrium Theory for Strained Layer Relaxation," *Physical Review Letters*, vol. 73, pp. 2712–2715, Nov. 1994. Publisher : American Physical Society.
- [63] S. Srinivasan, L. Geng, R. Liu, F. A. Ponce, Y. Narukawa, and S. Tanaka, "Slip systems and misfit dislocations in InGaN epilayers," *Applied Physics Letters*, vol. 83, pp. 5187–5189, Dec. 2003.
- [64] M. J. Reed, N. A. El-Masry, C. A. Parker, J. C. Roberts, and S. M. Bedair, "Critical layer thickness determination of GaN/InGaN/GaN double heterostructures," *Applied Physics Letters*, vol. 77, pp. 4121–4123, Dec. 2000.
- [65] C. A. Parker, J. C. Roberts, S. M. Bedair, M. J. Reed, S. X. Liu, and N. A. El-Masry, "Determination of the critical layer thickness in the InGaN/GaN heterostructures," *Applied Physics Letters*, vol. 75, pp. 2776–2778, Oct. 1999. Publisher : American Institute of Physics.
- [66] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, "Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides," *Physical Review B*, vol. 56, pp. R10024–R10027, Oct. 1997.
- [67] F. Bernardini and V. Fiorentini, "Polarization fields in nitride nanostructures : 10 points to think about," *Applied Surface Science*, vol. 166, pp. 23–29, Oct. 2000.
- [68] F. Bernardini and V. Fiorentini, "Spontaneous versus Piezoelectric Polarization in III–V Nitrides : Conceptual Aspects and Practical Consequences," *physica status solidi (b)*, vol. 216, pp. 391–398, Nov. 1999.

- [69] P. Lefebvre, A. Morel, M. Gallart, T. Taliercio, J. Allègre, B. Gil, H. Mathieu, B. Damilano, N. Grandjean, and J. Massies, "High internal electric field in a graded-width InGaN/GaN quantum well : Accurate determination by time-resolved photoluminescence spectroscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 78, pp. 1252–1254, Feb. 2001.
- [70] D. Cooper, V. Boureau, A. Even, F. Barbier, and A. Dussaigne, "Determination of the internal piezoelectric potentials and indium concentration in InGaN based quantum wells grown on relaxed InGaN pseudo-substrates by off-axis electron holography," *Nanotechnology*, vol. 31, p. 475705, Sept. 2020.
- [71] P. Mottier, *Les diodes électroluminescentes pour l'éclairage*. EGEM, Hermes Science Publications, 2008.
- [72] S. F. Chichibu, A. C. Abare, M. S. Minsky, S. Keller, S. B. Fleischer, J. E. Bowers, E. Hu, U. K. Mishra, L. A. Coldren, S. P. DenBaars, and T. Sota, "Effective band gap inhomogeneity and piezoelectric field in InGaN/GaN multiquantum well structures," *Applied Physics Letters*, vol. 73, pp. 2006–2008, Oct. 1998.
- [73] B. Gil, O. Briot, and R.-L. Aulombard, "Valence-band physics and the optical properties of GaN epilayers grown onto sapphire with wurtzite symmetry," *Physical Review B*, vol. 52, pp. R17028–R17031, Dec. 1995.
- [74] W. G. Perry, T. Zheleva, M. D. Bremser, R. F. Davis, W. Shan, and J. J. Song, "Correlation of biaxial strains, bound exciton energies, and defect microstructures in gan films grown on AlN/6H-SiC(0001) substrates," *Journal of Electronic Materials*, vol. 26, pp. 224–231, Mar. 1997.
- [75] H. Lahrèche, M. Leroux, M. Laügt, M. Vaille, B. Beaumont, and P. Gibart, "Buffer free direct growth of GaN on 6H-SiC by metalorganic vapor phase epitaxy," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, pp. 577–583, Dec. 1999. Publisher : American Institute of Physics.
- [76] W. Shan, R. J. Hauenstein, A. J. Fischer, J. J. Song, W. G. Perry, M. D. Bremser, R. F. Davis, and B. Goldenberg, "Strain effects on excitonic transitions in GaN : Deformation potentials," *Physical Review B*, vol. 54, pp. 13460–13463, Nov. 1996.
- [77] A. Shikanai, T. Azuhata, T. Sota, S. Chichibu, A. Kuramata, K. Horino, and S. Nakamura, "Biaxial strain dependence of exciton resonance energies in wurtzite GaN," *Journal of Applied Physics*, vol. 81, pp. 417–424, Jan. 1997. Publisher : American Institute of Physics.
- [78] C. A. Parker, J. C. Roberts, S. M. Bedair, M. J. Reed, S. X. Liu, N. A. El-Masry, and L. H. Robins, "Optical band gap dependence on composition and thickness of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$," *Applied Physics Letters*, vol. 75, pp. 2566–2568, Oct. 1999.
- [79] F. K. Yam and Z. Hassan, "InGaN : An overview of the growth kinetics, physical properties and emission mechanisms," *Superlattices and Microstructures*, vol. 43, pp. 1–23, Jan. 2008.
- [80] G. Orsal, Y. E. Gmili, N. Fressengeas, J. Streque, R. Djerboub, T. Moudakir, S. Sundaram, A. Ougazzaden, and J. P. Salvestrini, "Bandgap energy bowing parameter of strained and relaxed InGaN layers," *Optical Materials Express*, vol. 4, pp. 1030–1041, May 2014.
- [81] S. Y. Karpov, "Suppression of phase separation in InGaN due to elastic strain," *Materials Research Society Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, vol. 3, 1998.

- [82] J. Tersoff, "Surface-Confined Alloy Formation in Immiscible Systems," *Physical Review Letters*, vol. 74, pp. 434–437, Jan. 1995.
- [83] A. I. Duff, L. Lymperakis, and J. Neugebauer, "Understanding and controlling indium incorporation and surface segregation on $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ surfaces : An *ab initio* approach," *Physical Review B*, vol. 89, p. 085307, Feb. 2014.
- [84] Y. Inatomi, Y. Kangawa, T. Ito, T. Suski, Y. Kumagai, K. Kakimoto, and A. Koukitu, "Theoretical study of the composition pulling effect in InGaN metalorganic vapor-phase epitaxy growth," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 56, p. 078003, July 2017.
- [85] S. Pereira, M. R. Correia, E. Pereira, K. P. O'Donnell, C. Trager-Cowan, F. Sweeney, and E. Alves, "Compositional pulling effects in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layers : A combined depth resolved cathodoluminescence and Rutherford backscattering channeling study," *Physical Review B*, vol. 64, Nov. 2001.
- [86] K. Hiramatsu, Y. Kawaguchi, M. Shimizu, N. Sawaki, T. Zheleva, R. F. Davis, H. Tsuda, W. Taki, N. Kuwano, and K. Oki, "The Composition Pulling Effect in MOVPE Grown InGaN on GaN and AlGaIn and its TEM Characterization," *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, vol. 2, 1997.
- [87] M. V. Durnev, A. V. Omelchenko, E. V. Yakovlev, I. Y. Evstratov, and S. Y. Karpov, "Strain effects on indium incorporation and optical transitions in green light InGaN heterostructures of different orientations," *physica status solidi (a)*, vol. 208, pp. 2671–2675, Nov. 2011.
- [88] A. Even, G. Laval, O. Ledoux, P. Ferret, D. Sotta, E. Guiot, F. Levy, I. C. Robin, and A. Dussaigne, "Enhanced In incorporation in full InGaN heterostructure grown on relaxed InGaIn pseudo-substrate," *Applied Physics Letters*, vol. 110, p. 262103, June 2017.
- [89] N. Duxbury, U. Bangert, P. Dawson, E. J. Thrush, W. Van der Stricht, K. Jacobs, and I. Moerman, "Indium segregation in InGaIn quantum-well structures," *Applied Physics Letters*, vol. 76, pp. 1600–1602, Mar. 2000.
- [90] A. Dussaigne, B. Damilano, N. Grandjean, and J. Massies, "In surface segregation in InGaIn/GaIn quantum wells," *Journal of Crystal Growth*, vol. 251, pp. 471–475, Apr. 2003.
- [91] Z. Deng, Y. Jiang, W. Wang, L. Cheng, W. Li, W. Lu, H. Jia, W. Liu, J. Zhou, and H. Chen, "Indium segregation measured in InGaIn quantum well layer," *Scientific Reports*, vol. 4, p. 6734, Oct. 2014.
- [92] K. Muraki, S. Fukatsu, Y. Shiraki, and R. Ito, "Surface segregation of In atoms during molecular beam epitaxy and its influence on the energy levels in InGaAs/GaAs quantum wells," *Applied Physics Letters*, vol. 61, pp. 557–559, Aug. 1992.
- [93] C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, "First-principles calculations for defects and impurities : Applications to III-nitrides," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, pp. 3851–3879, Apr. 2004.
- [94] C. Haller, J.-F. Carlin, G. Jacopin, D. Martin, R. Butté, and N. Grandjean, "Burying non-radiative defects in InGaIn underlayer to increase InGaIn/GaIn quantum well efficiency," *Applied Physics Letters*, vol. 111, p. 262101, Dec. 2017.

- [95] C. Haller, J.-F. Carlin, G. Jacopin, W. Liu, D. Martin, R. Butté, and N. Grandjean, "GaN surface as the source of non-radiative defects in InGaN/GaN quantum wells," *Applied Physics Letters*, vol. 113, p. 111106, Sept. 2018.
- [96] E. L. Piner, M. K. Behbehani, N. A. El-Masry, J. C. Roberts, F. G. McIntosh, and S. M. Bedair, "Impurity dependence on hydrogen and ammonia flow rates in InGaN bulk films," *Applied Physics Letters*, vol. 71, pp. 2023–2025, Oct. 1997. Publisher : American Institute of Physics.
- [97] J. P. Hirth, "Some current topics in dislocation theory," *Acta Materialia*, vol. 48, pp. 93–104, Jan. 2000.
- [98] P. Gibart, "Metal organic vapour phase epitaxy of GaN and lateral overgrowth," *Reports on Progress in Physics*, vol. 67, no. 5, p. 667, 2004.
- [99] S. L. Rhode, M. K. Horton, S.-L. Sahonta, M. J. Kappers, S. J. Haigh, T. J. Pennycook, C. McAleese, C. J. Humphreys, R. O. Dusane, and M. A. Moram, "Dislocation core structures in (0001) InGaN," *Journal of Applied Physics*, vol. 119, p. 105301, Mar. 2016.
- [100] J. A. Floro, D. M. Follstaedt, P. Provencio, S. J. Hearne, and S. R. Lee, "Misfit dislocation formation in the AlGaIn GaN heterointerface," *Journal of Applied Physics*, vol. 96, pp. 7087–7094, Dec. 2004.
- [101] J. Moneta, M. Siekacz, E. Grzanka, T. Schulz, T. Markurt, M. Albrecht, and J. Smalc-Koziorowska, "Peculiarities of plastic relaxation of (0001) InGaN epilayers and their consequences for pseudo-substrate application," *Applied Physics Letters*, vol. 113, p. 031904, July 2018.
- [102] M. Iwaya, T. Yamamoto, D. Iida, Y. Kondo, M. Sowa, H. Matsubara, K. Ishihara, T. Takeuchi, S. Kamiyama, and I. Akasaki, "Relationship between misfit-dislocation formation and initial threading-dislocation density in GaInN - GaN heterostructures," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 54, p. 115501, Oct. 2015.
- [103] R. Liu, J. Mei, S. Srinivasan, H. Omiya, F. A. Ponce, D. Cherns, Y. Narukawa, and T. Mukai, "Misfit Dislocation Generation in InGaN Epilayers on Free-Standing GaN," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 45, p. L549, June 2006.
- [104] Q. T. Li, A. Minj, M. P. Chauvat, J. Chen, and P. Ruterana, "Interface dislocations in InGaN - GaN heterostructures," *physica status solidi (a)*, vol. 214, p. 1600442, Apr. 2017.
- [105] J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, "Defects in epitaxial multilayers : I. Misfit dislocations," *Journal of Crystal Growth*, vol. 27, pp. 118–125, Dec. 1974.
- [106] M. Hao, T. Sugahara, H. Sato, Y. Morishima, Y. Naoi, L. T. Romano, and S. Sakai, "Study of Threading Dislocations in Wurtzite GaN Films Grown on Sapphire by Metalorganic Chemical Vapor Deposition," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 37, p. L291, Mar. 1998.
- [107] F. C.-P. Massabuau, P. Chen, M. K. Horton, S. L. Rhode, C. X. Ren, T. J. O'Hanlon, A. Kovács, M. J. Kappers, C. J. Humphreys, R. E. Dunin-Borkowski, and R. A. Oliver, "Carrier localization in the vicinity of dislocations in InGaN," *Journal of Applied Physics*, vol. 121, p. 013104, Jan. 2017.

- [108] J. E. Northrup and J. Neugebauer, "Indium-induced changes in GaN (0001) surface morphology," *Physical Review B*, vol. 60, no. 12, p. R8473, 1999.
- [109] A. V. Lobanova, A. L. Kolesnikova, A. E. Romanov, S. Y. Karpov, M. E. Rudinsky, and E. V. Yakovlev, "Mechanism of stress relaxation in (0001) InGaNGaN via formation of Vshaped dislocation half-loops," *Applied Physics Letters*, vol. 103, p. 152106, Oct. 2013.
- [110] J. E. Northrup, L. T. Romano, and J. Neugebauer, "Surface energetics, pit formation, and chemical ordering in InGaN alloys," *Applied Physics Letters*, vol. 74, pp. 2319–2321, Apr. 1999.
- [111] G. Perillat-Merceroz, G. Cosendey, J.-F. Carlin, R. Butté, and N. Grandjean, "Intrinsic degradation mechanism of nearly lattice-matched InAlN layers grown on GaN substrates," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, p. 063506, Feb. 2013.
- [112] R. Bouveyron, M. Mrad, and M. Charles, "V-pit pinning at the interface of high and low-temperature gallium nitride growth," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 58, p. SC1035, May 2019.
- [113] Y. P. Varshni, "Temperature dependence of the energy gap in semiconductors," *Physica*, vol. 34, pp. 149–154, Jan. 1967.
- [114] P. R. C. Kent and A. Zunger, "Carrier localization and the origin of luminescence in cubic InGaN alloys," *Applied Physics Letters*, vol. 79, pp. 1977–1979, Sept. 2001.
- [115] J.-j. Shi, S. Zhang, M. Yang, S.-g. Zhu, and M. Zhang, "Light emission from several-atom In-N clusters in wurtzite Ga-rich InGaN alloys and InGaN/GaN strained quantum wells," *Acta Materialia*, vol. 59, pp. 2773–2782, Apr. 2011.
- [116] H. Wang, Z. Ji, S. Qu, G. Wang, Y. Jiang, B. Liu, X. Xu, and H. Mino, "Influence of excitation power and temperature on photoluminescence in InGaN/GaN multiple quantum wells," *Optics Express*, vol. 20, pp. 3932–3940, Feb. 2012.
- [117] S. F. Chichibu, A. Uedono, T. Onuma, B. A. Haskell, A. Chakraborty, T. Koyama, P. T. Fini, S. Keller, S. P. DenBaars, J. S. Speck, U. K. Mishra, S. Nakamura, S. Yamaguchi, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, J. Han, and T. Sota, "Origin of defect-insensitive emission probability in In-containing (Al,In,Ga)N alloy semiconductors," *Nature Materials*, vol. 5, pp. 810–816, Oct. 2006.
- [118] R. W. Martin, P. G. Middleton, K. P. O'Donnell, and W. Van der Stricht, "Exciton localization and the Stokes' shift in InGaN epilayers," *Applied Physics Letters*, vol. 74, pp. 263–265, Jan. 1999.
- [119] Liu Qihang, Lu Jing, Gao Zhengxiang, Lai Lin, Qin Rui, Li Hong, Zhou Jing, and Li Guangping, "Electron localization and emission mechanism in wurtzite (Al, In, Ga)N alloys," *physica status solidi (b)*, vol. 247, pp. 109–114, Dec. 2009.
- [120] B. Lee and L. W. Wang, "Band gap bowing and electron localization of $GaxIn_{1-x}N$," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, p. 093717, Nov. 2006.
- [121] M. S. Hasan, M. S. Islam, M. R. Islam, I. M. Mehedi, and T. Makino, "Temperature induced anomalous exciton localization in InGaN/GaN and GaN/AlInN quantum wells," *Journal of Computational Electronics*, vol. 17, pp. 373–381, Mar. 2018.

- [122] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura, "Spontaneous emission of localized excitons in InGaN single and multiquantum well structures," *Applied Physics Letters*, vol. 69, pp. 4188–4190, Dec. 1996.
- [123] M. Filoche, M. Piccardo, Y.-R. Wu, C.-K. Li, C. Weisbuch, and S. Mayboroda, "Localization landscape theory of disorder in semiconductors. I. Theory and modeling," *Physical Review B*, vol. 95, Apr. 2017.
- [124] M. Piccardo, C.-K. Li, Y.-R. Wu, J. S. Speck, B. Bonef, R. M. Farrell, M. Filoche, L. Martinelli, J. Peretti, and C. Weisbuch, "Localization landscape theory of disorder in semiconductors. II. Urbach tails of disordered quantum well layers," *Physical Review B*, vol. 95, Apr. 2017.
- [125] C.-K. Li, M. Piccardo, L.-S. Lu, S. Mayboroda, L. Martinelli, J. Peretti, J. S. Speck, C. Weisbuch, M. Filoche, and Y.-R. Wu, "Localization landscape theory of disorder in semiconductors. III. Application to carrier transport and recombination in light emitting diodes," *Physical Review B*, vol. 95, Apr. 2017.
- [126] A. Hangleiter, F. Hitzel, C. Netzel, D. Fuhrmann, U. Rossow, G. Ade, and P. Hinze, "Suppression of Nonradiative Recombination by V-Shaped Pits in GaInN/GaN Quantum Wells Produces a Large Increase in the Light Emission Efficiency," *Physical Review Letters*, vol. 95, p. 127402, Sept. 2005. Publisher : American Physical Society.
- [127] N. Grandjean, B. Damilano, and J. Massies, "Group-III nitride quantum heterostructures grown by molecular beam epitaxy," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 13, pp. 6945–6960, Aug. 2001.
- [128] J. Day, J. Li, D. Y. C. Lie, C. Bradford, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, "III-Nitride full-scale high-resolution microdisplays," *Applied Physics Letters*, vol. 99, p. 031116, July 2011.
- [129] H. X. Jiang and J. Y. Lin, "Nitride micro-LEDs and beyond - a decade progress review," *Optics Express*, vol. 21, p. A475, May 2013.
- [130] J. Spindler, M. Kondakova, M. Boroson, J. Hamer, V. Gohri, M. Büchel, M. Ruske, and E. Meulancamp, "Invited Paper : High Brightness OLED Lighting," *SID Symposium Digest of Technical Papers*, vol. 47, pp. 294–297, May 2016.
- [131] A. Ghosh, E. P. Donoghue, I. Khayrullin, T. Ali, I. Wacyk, K. Tice, F. Vazan, O. Prache, Q. Wang, L. Sziklas, D. Fellowes, and R. Draper, "Invited Paper : Ultra-High-Brightness 2K x 2K Full-Color OLED Microdisplay Using Direct Patterning of OLED Emitters," *SID Symposium Digest of Technical Papers*, vol. 48, pp. 226–229, May 2017.
- [132] M. R. Krames, O. B. Shchekin, R. Mueller-Mach, G. O. Mueller, L. Zhou, G. Harbers, and M. G. Craford, "Status and Future of High-Power Light-Emitting Diodes for Solid-State Lighting," *Journal of Display Technology*, vol. 3, pp. 160–175, June 2007.
- [133] F. Olivier, "Etude des caractéristiques électro-optiques de micro-LED GaN pour application aux micro-écrans haute-luminance," p. 193.
- [134] A. Berman, "A New Technology for Fabricating Micro-LED Microdisplays / <https://www.displaydaily.com/article/display-daily/a-new-technology-for-fabricating-micro-led-microdisplays>," Mar. 2018. Section : Display Daily.

- [135] Y. Narukawa, M. Ichikawa, D. Sanga, M. Sano, and T. Mukai, "White light emitting diodes with super-high luminous efficacy," *Journal of physics D : Applied physics*, vol. 43, no. 35, p. 354002, 2010.
- [136] M. Broell, P. Sundgren, A. Rudolph, W. Schmid, A. Vogl, and M. Behringer, "New developments on high-efficiency infrared and InGaAlP light-emitting diodes at OSRAM Opto Semiconductors," (San Francisco, California, United States), p. 90030L, Feb. 2014.
- [137] M. Auf der Maur, A. Pecchia, G. Penazzi, W. Rodrigues, and A. Di Carlo, "Efficiency Drop in Green InGaN - GaN Light Emitting Diodes : The Role of Random Alloy Fluctuations," *Physical Review Letters*, vol. 116, p. 027401, Jan. 2016.
- [138] J. Phillips, M. Coltrin, M. Crawford, A. Fischer, M. Krames, R. Mueller-Mach, G. Mueller, Y. Ohno, L. Rohwer, J. Simmons, and J. Tsao, "Research challenges to ultra-efficient inorganic solid-state lighting," *Laser & Photonics Review*, vol. 1, pp. 307–333, Dec. 2007.
- [139] A. Dussaigne, *Diodes électroluminescentes blanches monolithiques*. PhD Thesis, 2005.
- [140] D. D. Koleske, A. E. Wickenden, R. L. Henry, and M. E. Twigg, "Influence of MOVPE growth conditions on carbon and silicon concentrations in GaN," *Journal of Crystal Growth*, vol. 242, pp. 55–69, July 2002.
- [141] S. J. Rosner, E. C. Carr, M. J. Ludowise, G. Girolami, and H. I. Erikson, "Correlation of cathodoluminescence inhomogeneity with microstructural defects in epitaxial GaN grown by metalorganic chemical-vapor deposition," *Applied Physics Letters*, vol. 70, pp. 420–422, Jan. 1997.
- [142] T. Sugahara, M. Hao, T. Wang, D. Nakagawa, Y. Naoi, K. Nishino, and S. Sakai, "Role of Dislocation in InGaN Phase Separation," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 37, p. L1195, Oct. 1998.
- [143] M. Shahmohammadi, W. Liu, G. Rossbach, L. Lahourcade, A. Dussaigne, C. Bougerol, R. Butté, N. Grandjean, B. Deveaud, and G. Jacopin, "Enhancement of Auger recombination induced by carrier localization in InGaN-GaN quantum wells," *Physical Review B*, vol. 95, no. 12, 2017.
- [144] Y. C. Shen, G. O. Mueller, S. Watanabe, N. F. Gardner, A. Munkholm, and M. R. Krames, "Auger recombination in InGaN measured by photoluminescence," *Applied Physics Letters*, vol. 91, p. 141101, Oct. 2007.
- [145] M. F. Schubert, S. Chhajed, J. K. Kim, E. F. Schubert, D. D. Koleske, M. H. Crawford, S. R. Lee, A. J. Fischer, G. Thaler, and M. A. Banas, "Effect of dislocation density on efficiency droop in GaInN - GaN light-emitting diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 91, p. 231114, Dec. 2007.
- [146] J.-L. Liu, J.-L. Zhang, G.-X. Wang, C.-L. Mo, L.-Q. Xu, J. Ding, Z.-J. Quan, X.-L. Wang, S. Pan, C.-D. Zheng, X.-M. Wu, W.-Q. Fang, and F.-Y. Jiang, "Status of GaN-based green light-emitting diodes," *Chinese Physics B*, vol. 24, p. 067804, June 2015.
- [147] A. E. Romanov, T. J. Baker, S. Nakamura, J. S. Speck, and ERATO/JST UCSB Group, "Strain-induced polarization in wurtzite III-nitride semipolar layers," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, p. 023522, July 2006.

- [148] Jae-Hyun Ryou, P. Yoder, Jianping Liu, Z. Lochner, Hyunsoo Kim, Suk Choi, Hee Jin Kim, and R. Dupuis, "Control of Quantum-Confined Stark Effect in InGaN-Based Quantum Wells," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 15, pp. 1080–1091, July 2009.
- [149] K.-C. Kim, M. C. Schmidt, H. Sato, F. Wu, N. Fellows, M. Saito, K. Fujito, J. S. Speck, S. Nakamura, and S. P. DenBaars, "Improved electroluminescence on nonpolar m-plane InGaN-GaN quantum wells LEDs," *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, vol. 1, no. 3, pp. 125–127, 2007. [_eprint : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssr.200701061](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssr.200701061).
- [150] T. Wernicke, L. Schade, C. Netzel, J. Rass, V. Hoffmann, S. Ploch, A. Knauer, M. Weyers, U. Schwarz, and M. Kneissl, "Indium incorporation and emission wavelength of polar, nonpolar and semipolar InGaN quantum wells," *Semiconductor science and technology*, vol. 27, no. 2, p. 024014, 2012.
- [151] J. Bai, B. Xu, F. G. Guzman, K. Xing, Y. Gong, Y. Hou, and T. Wang, "(11-22) semipolar InGaN emitters from green to amber on overgrown GaN on micro-rod templates," *Applied Physics Letters*, vol. 107, p. 261103, Dec. 2015.
- [152] D. N. Nath, E. Gür, S. A. Ringel, and S. Rajan, "Molecular beam epitaxy of N-polar InGaN," *Applied Physics Letters*, vol. 97, p. 071903, Aug. 2010.
- [153] S. Keller, N. A. Fichtenbaum, M. Furukawa, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra, "Growth and characterization of N-polar InGaN - GaN multiquantum wells," *Applied Physics Letters*, vol. 90, p. 191908, May 2007. Publisher : American Institute of Physics.
- [154] K. Shojiki, T. Tanikawa, J.-H. Choi, S. Kuboya, T. Hanada, R. Katayama, and T. Matsuoka, "Red to blue wavelength emission of N-polar InGaN light-emitting diodes grown by metalorganic vapor phase epitaxy," *Applied Physics Express*, vol. 8, no. 6, p. 061005, 2015.
- [155] H. Yamada, K. Iso, M. Saito, H. Masui, K. Fujito, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, "Compositional Dependence of Nonpolar m-Plane In_xGa_{1-x}N - GaN Light Emitting Diodes," *Applied Physics Express*, vol. 1, p. 041101, Mar. 2008.
- [156] R. M. Farrell, E. C. Young, F. Wu, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, "Materials and growth issues for high-performance nonpolar and semipolar light-emitting devices," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 27, p. 024001, Jan. 2012. Publisher : IOP Publishing.
- [157] T.-Y. Seong, J. Han, H. Amano, and H. Morkoç, eds., *III-Nitride Based Light Emitting Diodes and Applications*, vol. 133 of *Topics in Applied Physics*. Singapore : Springer Singapore, 2017.
- [158] J.-I. Hwang, R. Hashimoto, S. Saito, and S. Nunoue, "Development of InGaN-based red LED grown on (0001) polar surface," *Applied Physics Express*, vol. 7, p. 071003, July 2014.
- [159] T. Doi, Y. Honda, M. Yamaguchi, and H. Amano, "Strain-Compensated Effect on the Growth of InGaN - AlGaN Multi-Quantum Well by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 52, p. 08JB14, Aug. 2013.

- [160] S. Zhang, J. Zhang, J. Gao, X. Wang, C. Zheng, M. Zhang, X. Wu, L. Xu, J. Ding, Z. Quan, and F. Jiang, "Efficient emission of InGaN-based light-emitting diodes : toward orange and red," *Photonics Research*, vol. 8, p. 1671, Nov. 2020.
- [161] H. Sekiguchi, K. Kishino, and A. Kikuchi, "Emission color control from blue to red with nanocolumn diameter of InGaN - GaN nanocolumn arrays grown on same substrate," *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 231104, June 2010.
- [162] L. Samuelson, B. Monemar, B. J. Ohlsson, and N. Gardner, "Gallium nitride nano-sized LEDs," *Spie Newsroom*, 2016.
- [163] J. Zhang and N. Tansu, "Improvement in spontaneous emission rates for InGaN quantum wells on ternary InGaN substrate for light-emitting diodes," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, p. 113110, Dec. 2011.
- [164] K. Hestroffer, F. Wu, H. Li, C. Lund, S. Keller, J. S. Speck, and U. K. Mishra, "Relaxed c - plane InGaN layers for the growth of strain-reduced InGaN quantum wells," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 30, p. 105015, Oct. 2015.
- [165] K. Pantzas, G. Patriarche, D. Troadec, M. Kociak, N. Cherkashin, M. Hÿtch, J. Barjon, C. Tanguy, T. Rivera, S. Suresh, and A. Ougazzaden, "Role of compositional fluctuations and their suppression on the strain and luminescence of InGaN alloys," *Journal of Applied Physics*, vol. 117, p. 055705, Feb. 2015.
- [166] J. Däubler, T. Passow, R. Aidam, K. Köhler, L. Kirste, M. Kunzer, and J. Wagner, "Long wavelength emitting GaInN quantum wells on metamorphic GaInN buffer layers with enlarged in-plane lattice parameter," *Applied Physics Letters*, vol. 105, p. 111111, Sept. 2014.
- [167] T. Ohata, Y. Honda, M. Yamaguchi, and H. Amano, "Thick InGaN growth by metal organic vapor phase epitaxy with sputtered InGaN buffer layer," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 52, no. 8S, p. 08JB11, 2013.
- [168] Z. Y. Al Balushi and J. M. Redwing, "The effect of polarity on MOCVD growth of thick InGaN," *Applied Physics Letters*, vol. 110, p. 022101, Jan. 2017.
- [169] S. Guha and N. A. Bojarczuk, "Ultraviolet and violet GaN light emitting diodes on silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 72, pp. 415–417, Jan. 1998. Publisher : American Institute of Physics.
- [170] T. Warren Weeks, M. D. Bremser, K. S. Ailey, E. Carlson, W. G. Perry, and R. F. Davis, "GaN thin films deposited via organometallic vapor phase epitaxy on alpha(6H)-SiC(0001) using high-temperature monocrystalline AlN buffer layers," *Applied Physics Letters*, vol. 67, pp. 401–403, July 1995. Publisher : American Institute of Physics.
- [171] M. Mizuta, S. Fujieda, Y. Matsumoto, and T. Kawamura, "Low Temperature Growth of GaN and AlN on GaAs Utilizing Metalorganics and Hydrazine," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 25, p. L945, Dec. 1986. Publisher : IOP Publishing.
- [172] A. Kobayashi, J. Ohta, and H. Fujioka, "Characteristics of InGaN with High In Concentrations Grown on ZnO at Low Temperatures," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 45, p. L611, June 2006. Publisher : IOP Publishing.

- [173] A. Kobayashi, Y. Kawaguchi, J. Ohta, H. Fujioka, K. Fujiwara, and A. Ishii, "Polarity control of GaN grown on ZnO (000-1) surfaces," *Applied Physics Letters*, vol. 88, p. 181907, May 2006. Publisher : American Institute of Physics.
- [174] M. Tian, Y. D. Qian, C. Zhang, L. Li, S. D. Yao, I. T. Ferguson, D. N. Talwar, J. Y. Zhai, D. H. Meng, K. Y. He, L. Y. Wan, and Z. C. Feng, "Investigation of high indium-composition InGaN/GaN heterostructures on ZnO grown by metallic organic chemical vapor deposition," p. 13.
- [175] S.-J. Wang, N. Li, E.-H. Park, S.-C. Lien, Z. C. Feng, A. Valencia, J. Nause, and I. Ferguson, "Metalorganic chemical vapor deposition of InGaN layers on ZnO substrates," *Journal of Applied Physics*, vol. 102, p. 106105, Nov. 2007. Publisher : American Institute of Physics.
- [176] Y. Lei, J. Xu, K. Zhu, M. He, J. Zhou, Y. Gao, L. Zhang, and Y. Chen, "A GaN-Based LED With Perpendicular Structure Fabricated on a ZnO Substrate by MOCVD," *Journal of Display Technology*, vol. 9, pp. 377–381, May 2013. Conference Name : Journal of Display Technology.
- [177] Y. Xia, J. Brault, B. Damilano, S. Chenot, P. Vennéguès, M. Nemoz, M. Teisseire, M. Leroux, R. Obrecht, I.-C. Robin, J.-L. Santailler, G. Feuillet, and J.-M. Chauveau, "Blue Light-Emitting Diodes Grown on ZnO Substrates," *Applied Physics Express*, vol. 6, p. 042101, Mar. 2013. Publisher : IOP Publishing.
- [178] E. S. Hellman, C. D. Brandle, L. F. Schneemeyer, D. Wiesmann, I. Brener, T. Siegrist, G. W. Berkstresser, D. N. E. Buchanan, and E. H. Hartford, "ScAlMgO₄ : An Oxide Substrate for GaN Epitaxy," *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, vol. 395, 1995. Publisher : Cambridge University Press.
- [179] T. Ozaki, Y. Takagi, J. Nishinaka, M. Funato, and Y. Kawakami, "Metalorganic vapor phase epitaxy of GaN and lattice-matched InGaN on ScAlMgO₄(0001) substrates," *Applied Physics Express*, vol. 7, p. 091001, Aug. 2014. Publisher : IOP Publishing.
- [180] T. Ozaki, M. Funato, and Y. Kawakami, "InGaN-based visible light-emitting diodes on ScAlMgO₄(0001) substrates," *Applied Physics Express*, vol. 8, p. 062101, May 2015. Publisher : IOP Publishing.
- [181] T. Ozaki, M. Funato, and Y. Kawakami, "Red-emitting InGaN/InGaN quantum wells grown on lattice-matched InGaN/ScAlMgO₄(0001) templates," *Applied Physics Express*, vol. 12, p. 011007, Dec. 2018. Publisher : IOP Publishing.
- [182] A. Ohtomo, K. Tamura, K. Saikusa, K. Takahashi, T. Makino, Y. Segawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, "Single crystalline ZnO films grown on lattice-matched ScAlMgO₄(0001) substrates," *Applied Physics Letters*, vol. 75, pp. 2635–2637, Oct. 1999. Publisher : American Institute of Physics.
- [183] H. Tang, J. Xu, Y. Dong, H. Lin, and F. Wu, "Study on growth and characterization of ScAlMgO₄ substrate crystal," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 471, pp. L43–L46, Mar. 2009.

- [184] A. Even, *In incorporation improvement in InGaN based active region using InGaN pseudo substrate for monolithic white LED application*. phdthesis, Université Grenoble Alpes, Feb. 2018.

2

Puits quantiques à base d'InGaN émettant dans le rouge sur substrat InGaNOS

Parmi toutes les approches possibles pour atteindre une émission à grande longueur d'onde avec les nitrures d'éléments III, nous avons adopté celle de l'emploi d'un substrat InGaN relaxé avec un plus grand paramètre de maille a que les substrats classiques. Pour relever ce défi, nous disposons d'un substrat nommé InGaNOS et fabriqué par Soitec. Nous évoquerons d'abord le procédé de fabrication et les caractéristiques de ce pseudo-substrat InGaN relaxé, pour ensuite décrire les différentes composantes de notre structure émettrice. A savoir : le buffer à super-réseau InGaN/GaN et les puits quantiques InGaN/InGaN. Ensuite, une étude approfondie sera menée sur les inhomogénéités d'émission des puits quantiques en couplant les caractérisations optiques en surface à des caractérisations structurales en tranche. Nous comparerons d'abord les puits quantiques crus sur GaN et sur InGaNOS, puis ceux de trois zones aux émissions de cathodoluminescence différentes sur InGaNOS. Des mesures de déformation permettront d'estimer la teneur en indium dans des puits quantiques d'une de ces régions. Pour finir, nous proposerons les améliorations possibles sur cette structure émettrice et présenterons les résultats de macro et micro-LEDs tout InGaN émettant à grande longueur d'onde.

2.1 Émission rouge sur substrat InGaNOS

2.1.1 Substrat InGaNOS

2.1.1.1 Pseudo-substrat InGaN

Les substrats InGaNOS sont produits par Soitec en employant la technologie Smart CutTM. Le substrat InGaNOS (InGaN On Sapphire) est composé d'une couche d'InGaN partiellement relaxée, sur un oxyde, lui-même sur un substrat saphir. La technologie est adaptable en format 4 pouces, 6 pouces et au delà.

Les substrats sont structurés, c'est à dire qu'ils comportent des mésas à leur surface. Ces mésas peuvent prendre des tailles variables, de $800 \times 800 \mu\text{m}^2$ jusqu'à $100 \times 100 \mu\text{m}^2$; les croisances présentées dans ce manuscrit ont été réalisées sur des substrats InGaNOS avec une taille de mésas de $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, voir figures 2.1(a) et (b).

La particularité de l'InGaNOS réside en son paramètre de maille. En effet, la couche partiel-

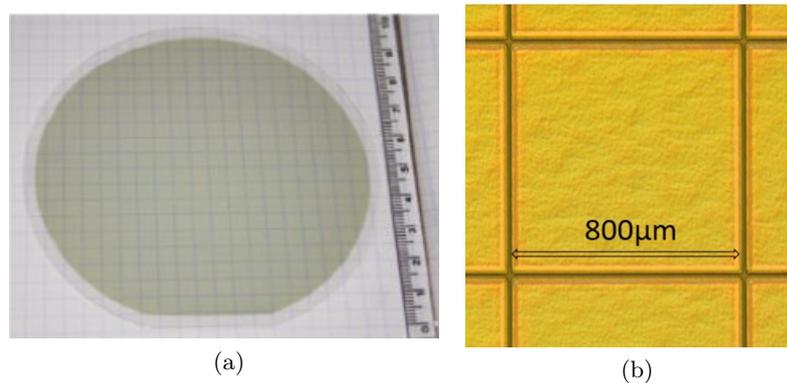


FIGURE 2.1 – (a) Photographie d'une plaque InGaNOS 4 pouces et (b) images d'une méso $800 \times 800 \mu\text{m}^2$, observée par microscopie optique avec un zoom $\times 5$ [1].

lement relaxée d'InGaN en surface présente un paramètre de maille a qui peut varier de 3.190 \AA à 3.205 \AA , en fonction de la concentration en indium de la couche d'InGaN du substrat. Dans cette thèse, seul le substrat avec le paramètre de maille a de 3.205 \AA sera utilisé. Cette couche d'InGaN relaxée provient d'un donneur InGaN et a été transférée sur la couche d'oxyde pour former l'InGaNOS après plusieurs étapes de procédé, voir Figure 2.2.

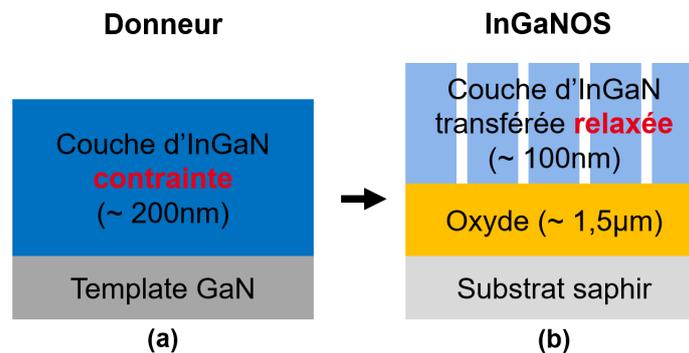


FIGURE 2.2 – Structures (a) du donneur et (b) de l'InGaNOS.

2.1.1.2 Procédé de fabrication

La fabrication de l'InGaNOS est un procédé en plusieurs étapes, voir Figure 2.3. La première consiste à implanter de l'hydrogène dans la couche donneur d'InGaN d'une part et de déposer une couche compliant sur un substrat saphir d'autre part. C'est alors qu'intervient la technologie Smart CutTM de Soitec, qui va permettre de transférer la couche contrainte d'InGaN du donneur sur l'autre couche compliant déposée auparavant sur saphir. Désormais, la couche d'InGaN et le substrat saphir sont reliés entre eux par liaison moléculaire.

La deuxième étape consiste à réaliser les mésas de la couche d'InGaN par lithographie et gravure sèche. Par la suite, plusieurs recuits successifs vont permettre à la couche d'InGaN de relaxer. C'est une étape clé, difficile à réaliser car cette relaxation doit être uniforme sur la couche; celle-ci aura tendance à relaxer en se déformant, on souhaite ainsi éviter une surface



FIGURE 2.3 – Schéma des étapes de la fabrication de substrats InGaNOS [1].

craquelée ou ondulée.

La troisième étape consiste en un nouveau transfert de cette couche désormais relaxée sur un nouvel oxyde sur saphir, par liaison moléculaire. Cette étape est nécessaire pour retrouver la polarité gallium en surface. Le premier substrat saphir est séparé de la couche d'InGaN et pourra être réutilisé.

2.1.1.3 Donneur InGaN

Le donneur est un élément déterminant pour la fabrication de l'InGaNOS car les caractéristiques (paramètre de maille et qualité cristalline) de la couche d'InGaN relaxée du futur substrat InGaNOS sont directement corrélées à celles du donneur InGaN. Le tableau 2.2, regroupe les quelques informations publiques sur les donneurs utilisés par Soitec pour la fabrication des InGaNOS sur lesquels nous avons réalisé nos croissances. L'élaboration d'un donneur InGaN à forte teneur en indium fait l'objet d'une étude complète dans le chapitre 3.

$a_{Donneur}$ (Å)	x_{In} (%)	Rq (nm)	$a_{InGaNOS}$ (Å)
3.184	8.7	3.4	3.205

TABLE 2.1 – Caractéristiques du donneur InGaNOS avec a , le paramètre de maille dans le plan, x_{In} , la teneur en indium et Rq, la rugosité de surface [1].

Compte tenu des différentes étapes de fabrication de l'InGaNOS, une épaisseur supérieure à 200 nm est requise pour la couche d'InGaN du donneur. La concentration en indium a été estimée par DRX, et une cartographie de l'espace réciproque sur la raie (105) est montrée Figure 2.4(b). Les deux taches correspondent au GaN pour celle supérieure et l'InGaN pour celle inférieure. Le fait qu'elles soient parfaitement alignées selon l'axe vertical signifie que l'InGaN est totalement contraint sur le GaN.

La photoluminescence à température ambiante a également été réalisée sur le donneur afin de mettre en évidence les disparités d'émission sur la totalité de la surface, voir Figure 2.4(b). La longueur d'onde moyenne d'émission se situe autour de 398 nm et l'ensemble des émissions est compris entre 396 et 401 nm, témoignant d'une relativement bonne homogénéité du donneur. Les images AFM font état d'une densité élevée de V-pits en surface des ces couches d'InGaN, estimée à $3.3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Leur présence n'est pas surprenante et témoigne de la relaxation

élastique de cette couche d' $\text{In}_{0.087}\text{Ga}_{0.917}\text{N}$ de plus de 200 nm.

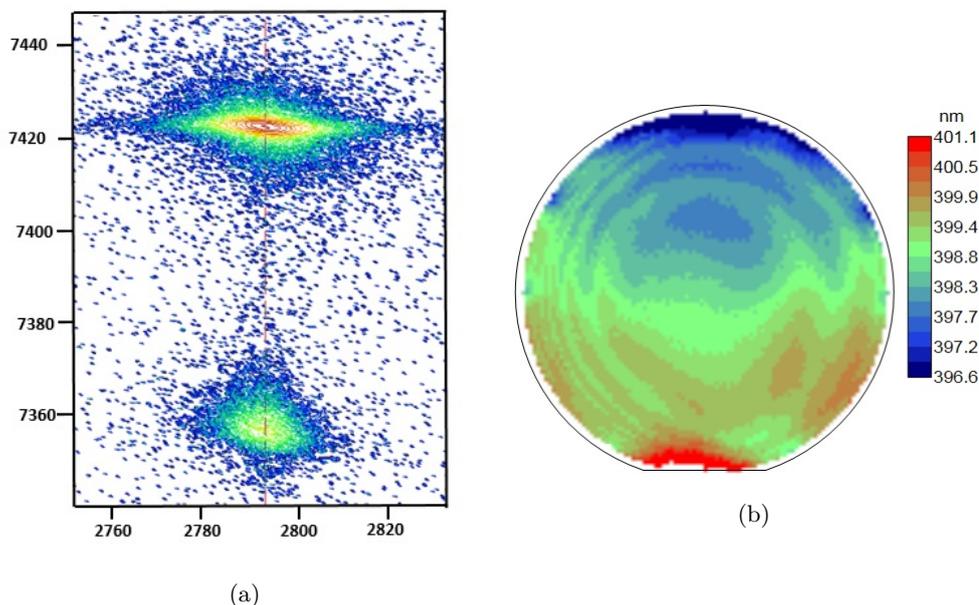


FIGURE 2.4 – Cartographie (a) de l'espace réciproque du donneur selon l'orientation (105) et (b) de longueur d'onde réalisée par photoluminescence du donneur, à température ambiante [1].

2.1.1.4 Substrat InGaNOS

Nous présentons ici les caractéristiques du substrat InGaNOS proprement dit. Des mesures de DRX à incidence rasante ont été faites sur ce substrat à partir desquelles nous avons pu déterminer les valeurs des paramètres de maille a et c , déduites de la position du pic $K - \alpha 1$:

a_{InGaNOS} donné (Å)	a_{InGaNOS} mesuré (Å)	c_{InGaNOS} mesuré (Å)	x_{In} estimée (%)	R (%)
3.205	3.205	5.242	8.9	54.8

TABLE 2.2 – Caractéristiques du substrat InGaNOS, avec a et c , les paramètres de maille dans le plan et la direction de croissance, x_{In} , la teneur en indium et R, le taux de relaxation [1].

La concentration ainsi que la relaxation ont été estimées à partir des valeurs des paramètres de maille. En effet, lorsque l'on connaît les valeurs de a et c , il est possible de remonter à une valeur de concentration en indium, en tenant compte de la déformation de la couche due à l'incorporation d'indium.

Avec un paramètre de maille $a = 3.205\text{Å}$ le substrat InGaNOS se comporte comme une couche d'InGaN relaxée avec 4.5% d'indium alors qu'elle contient 8.9% d'indium. Avec une telle concentration en indium, une couche d'InGaN relaxée aurait un paramètre de maille $a = 3.220\text{Å}$. C'est pourquoi nous considérons que la couche d'InGaN de l'InGaNOS n'est que partiellement

relaxée, à 54.8%.

La Figure 2.5 montre l'évolution du paramètre de maille a de l'InGaN en fonction de la teneur en indium qu'il présente (d'après la loi de Vegard), et est comparé aux substrats template GaN/saphir, GaN free standing et InGaNOS. Ce dernier est donc le substrat qui, à l'heure actuelle, présente le paramètre de maille le plus important pour l'épitaxie de l'alliage InGaN. C'est pour cette raison que nous l'utilisons durant cette thèse : la réduction du désaccord de maille rend possible l'incorporation de plus d'indium dans les couches d'InGaN. Le substrat InGaNOS dispose également d'une bonne qualité cristalline puisque la densité de dislocation traversante dans la couche d'InGaN est d'environ $2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$, similaire à celle des substrats GaN/saphir. Les substrats GaN free standing disposent quant à eux d'une densité de dislocation traversante de l'ordre de 10^7 cm^{-2} , pouvant descendre même jusqu'à $5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ pour certains substrat fabriqués par la société LumilogTM [2].

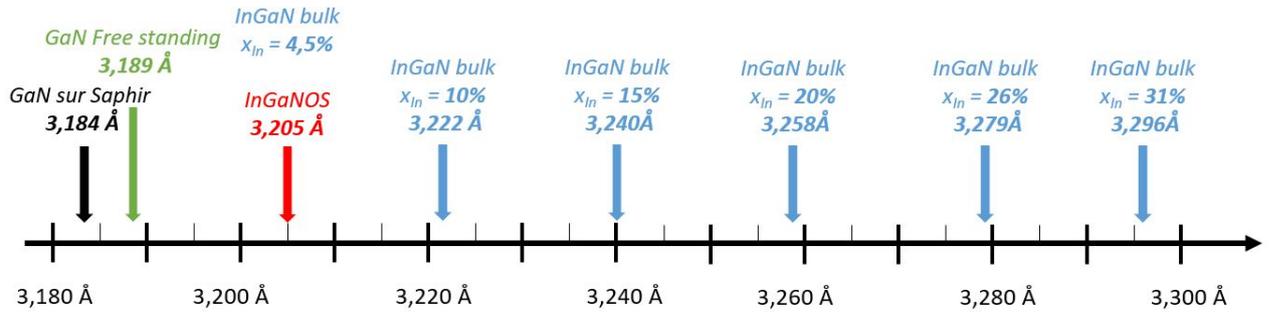


FIGURE 2.5 – Différents paramètres de maille de substrats comparés au paramètre de maille de couches d'InGaN relaxées, selon la concentration en indium.

Des images AFM ont également été réalisées afin d'avoir de plus amples renseignements sur la morphologie de surface du donneur InGaN et de l'InGaNOS, voir Figure 2.6(a) et (b) respectivement. Le tableau 2.3 regroupe les valeurs de densité de V-Pits et de rugosité RMS des donneurs et InGaNOS. La surface devient plus rugueuse avec une rugosité rms de 8.5 nm pour l'InGaNOS alors qu'elle n'était que de 3.4 nm pour le donneur. Néanmoins, le substrat InGaNOS est prêt pour la croissance.

d_{V-pit} donneur (cm^{-2})	d_{V-pit} InGaNOS (cm^{-2})	Rq donneur (nm)	Rq InGaNOS (nm)
$3.3 \cdot 10^8$	$4.7 \cdot 10^8$	3.4	8.7

TABLE 2.3 – Tableau comparatif de la densité de V-pits et de la rugosité du donneur et de l'InGaNOS .

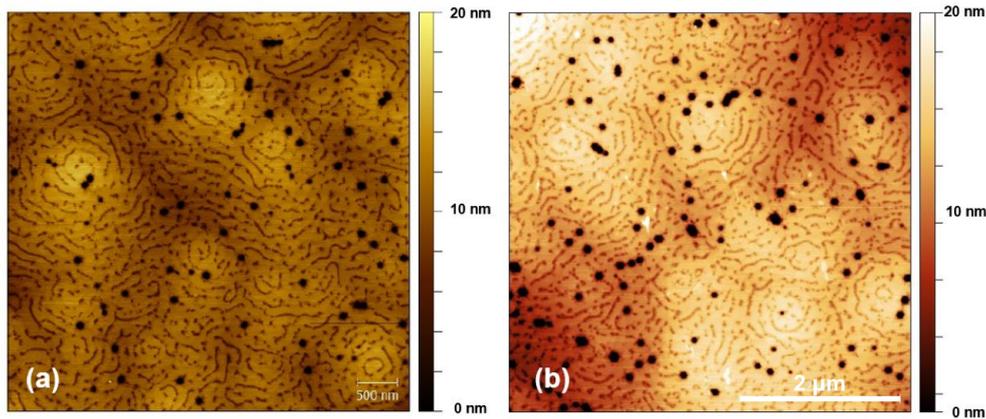


FIGURE 2.6 – Image AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (a) du donneur InGaN et (b) du substrat InGaNOS.

2.1.2 Buffer à super-réseau InGaN/GaN

Le substrat InGaNOS que nous utilisons dans cette thèse présente une couche d'InGaN partiellement relaxée en surface avec un paramètre de maille $a = 3.205 \text{ \AA}$, mais également une densité de V-pits élevée, en comparaison avec les templates GaN où ces défauts pyramidaux sont absents. Afin de tirer pleinement avantage du paramètre de maille du pseudo-substrat pour atteindre les grandes longueurs d'onde, et sans être limité par la densité de V-pits, il a donc fallu élaborer une structure émettrice à puits quantiques InGaN/InGaN en conséquence, crue par MOCVD. Celle-ci se compose d'un buffer à super-réseau $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{GaN}$ dopé n , suivi par la zone active, composée de cinq puits quantiques $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$, comme présenté sur la Fig. 2.7.

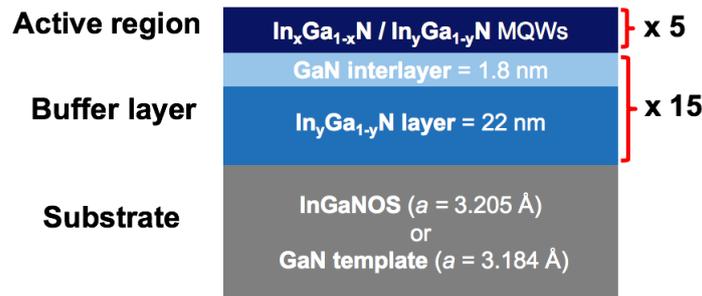


FIGURE 2.7 – Schéma de la structure émettrice à puits quantiques InGaN/InGaN sur template GaN ou InGaNOS.

Le buffer à super-réseau employé au sein de notre structure émettrice à grande longueur d'onde a fait l'objet d'une publication [3].

Ainsi, directement crû sur le substrat InGaNOS, le buffer à super-réseau $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{GaN}$ a le potentiel de couvrir ou de combler les V-pits, tout en maintenant une croissance pseudomorphique. Afin d'atteindre ces objectifs, il a été nécessaire d'associer à chaque couche d'InGaN du buffer une fine couche de GaN, cette dernière se retrouvant légèrement en tension sur l'InGaNOS. En outre, la présence d'interlayers de GaN améliore la qualité du matériau et la rugosité de la

surface, passant de 2,8 nm pour un buffer InGaN simple à 1 nm pour un buffer à super-réseau. La largeur à mi-hauteur de la rocking curve à 780 arcsec du buffer InGaN super-réseau fait également état de l'amélioration de la qualité cristalline, alors qu'elle atteignait 3000 arcsec sur substrat InGaNOS. Avant d'obtenir de tels résultats, de nombreuses études ont été menées sur le buffer. Notamment concernant la température de croissance de l'InGaN et les rapports d'épaisseurs des couches d'InGaN et de GaN. La fraction molaire x de l'InN est réglée en modifiant soit la température de croissance, soit le flux d'In à partir des conditions de croissance de l'InGaN utilisées pour les puits quantique bleus crus sur GaN sur substrat de saphir (c'est-à-dire que la température de croissance, la vitesse de croissance et le flux d'In sont respectivement de 750°C, 0,1 $\mu\text{m}/\text{h}$ et 22 $\mu\text{mol}/\text{min}$). Nous avons vu qu'augmenter la température de croissance (et donc réduire la teneur en indium dans l'InGaN) tout en ajoutant des interlayers de GaN avait pour effet de faire chuter la densité de V-pits d'une décade $1.4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ à $1.5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$, voir Fig. 2.8

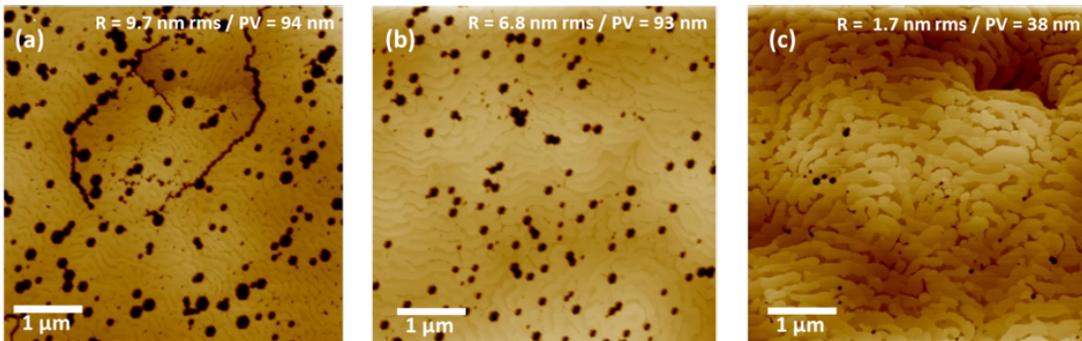


FIGURE 2.8 – Images AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ des surfaces des buffers à super-réseau $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{GaN}$ pour des températures de croissance de (a) 820°C, (b) 840°C et (c) 860°C.

La fraction molaire d'InN présent dans l'InGaN du buffer crû à 860°C est estimée 4% par DRX. Le flux d'indium a ensuite été divisé d'un facteur deux afin de diminuer la teneur en indium à 3% dans le buffer et qu'il soit légèrement en état de tension sur le substrat InGaNOS. La densité de V-pits s'en trouve une fois de plus réduite d'un ordre de grandeur, atteignant $3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$.

L'impact de l'épaisseur des couches d'InGaN et de GaN dans le buffer a aussi été étudié, en modifiant les ratio d'épaisseurs $\text{GaN}/\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}$. Trois rapports d'épaisseur ont donc été testés, 1/12 (avec $e_{\text{InGaN}} = 22 \text{ nm}$ et $e_{\text{GaN}} = 1.8 \text{ nm}$), 1/9 (avec $e_{\text{InGaN}} = 50 \text{ nm}$ et $e_{\text{GaN}} = 5.5 \text{ nm}$) et 1/6 (avec $e_{\text{InGaN}} = 66 \text{ nm}$ et $e_{\text{GaN}} = 11 \text{ nm}$). Si les densités de V-pits restent faibles ($< 6 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$), la rugosité de surface diminue quant à elle à mesure que l'on augmente l'épaisseur de l'interlayer de GaN. Ainsi, la rugosité et le *peak to valley* (PV) passent, respectivement, de 2 nm et 58 nm pour un ratio de 1/12 à 1,7 nm et 7 nm pour un ratio de 1/6. Cela s'explique par l'épaisseur du GaN qui est 6 fois plus élevée que celle de l'échantillon au ratio de 1/12, la surface après chaque interlayer de GaN étant ainsi plus lisse.

Cependant, le paramètre de maille a diminue avec l'augmentation du rapport d'épaisseur comme présenté par la figure ratio épaisseur. Un processus de relaxation des contraintes se produit probablement en raison de l'augmentation de l'épaisseur de GaN. Les paramètres de

maille a ont été mesurés par DRX à incidence rasante, dont la précision justifie l'utilisation de la quatrième décimale. Le paramètre maille a du buffer passe de 3,2057 Å pour des interlayers de GaN de 1,8 nm d'épaisseur (c'est-à-dire que la couche est en contrainte pseudomorphique) à 3,2041 Å pour des interlayers de GaN de 11 nm d'épaisseur, voir Fig. 2.9. Bien que faible, cette variation est suffisante pour avoir un impact sur l'incorporation d'In dans les couches $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [4]. Ce paramètre de maille plus faible sera probablement réduit à nouveau avec une augmentation de l'épaisseur totale du buffer (c'est-à-dire une augmentation du nombre de paires), et la contrainte de tension de la structure ainsi accumulée pourrait éventuellement provoquer la formation de fissures. Un compromis entre la qualité du matériau et la croissance pseudomorphique est donc nécessaire.

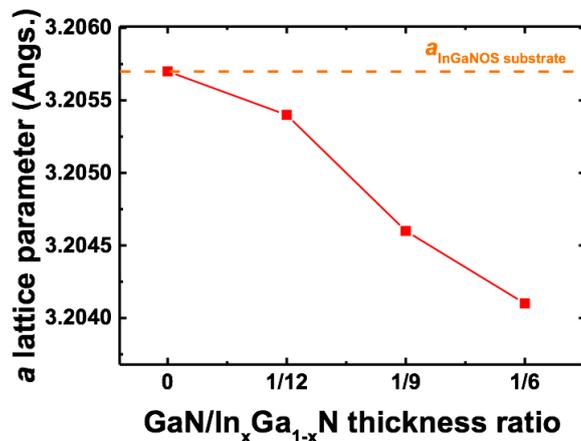


FIGURE 2.9 – Paramètre de maille a des buffers à super-réseau $\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}/\text{GaN}$ pour des ratios d'épaisseurs de $\text{GaN}/\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}$ de 1/12, 1/9 et 1/6. La courbe orange en pointillés représente le paramètre de maille de l'InGaNOS.

Des images à haute résolution obtenues par microscopie électronique en transmission à balayage (HRSTEM) font état des différentes couches du buffer à interlayer, voir Fig. 2.10 et l'encart dans celle-ci. Les 15 paires du super-réseau sont bien définies avec des interfaces $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ abruptes. Les épaisseurs mesurées sont de 22 nm et 1,8 nm, pour les couches $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et GaN, respectivement. Les interfaces abruptes $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ montrent que la ségrégation de surface est relativement faible dans les interlayers de GaN.

L'utilisation d'interlayers dans la structure a un rôle crucial. Les interlayers permettent tout d'abord de limiter l'accumulation d'atomes d'indium en surface des couches d'InGaN à cause de l'effet de ségrégation de surface de l'indium. Cela évite les fluctuations de composition en indium avec l'augmentation de l'épaisseur du buffer et lisse la surface avant chaque couche d'InGaN. La rugosité est ainsi maintenue à une faible valeur tout le long de la croissance du buffer. Également, le nombre élevé d'interfaces présentes dans le buffer à super-réseau pourrait limiter l'accumulation d'indium au niveau des cœurs de dislocations et donc réduire l'énergie de formations des V-pits. De plus, l'état de contrainte en tension de ces interlayers pourrait contre balancer la contrainte compressive générale et ainsi limiter l'apparition des V-pits dans le buffer.

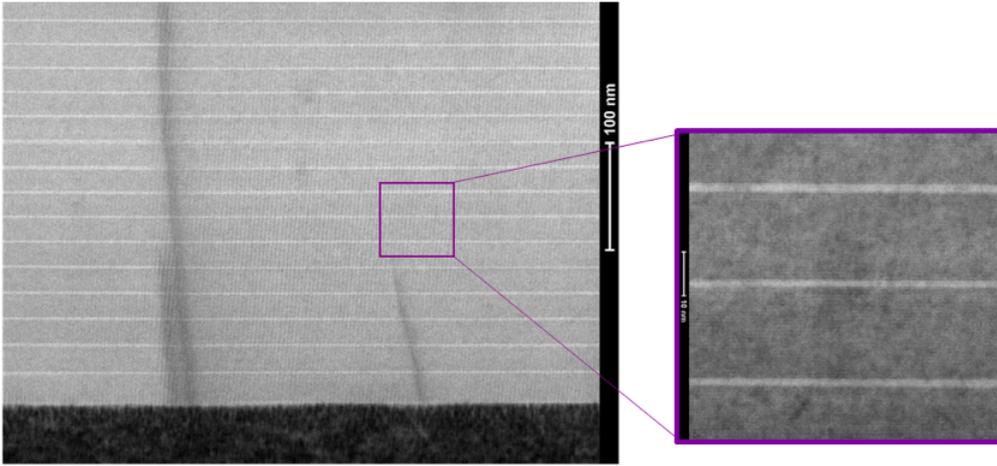


FIGURE 2.10 – Image HRSTEM en champ clair d’un buffer à super-réseau selon l’axe [10-10]. L’encart violet est un zoom sur trois couches $\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}/\text{GaN}$.

2.1.3 Puits quantiques InGaN/InGaN

La zone active se situe directement après la 16^{ème} couche d’InGaN du buffer et se compose de cinq puits quantiques $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$. Le paramètre de maille a de 3.205Å de l’InGaNOS permet de composer une zone active 100% InGaN émettant dans le rouge. Les conditions de croissance pour les barrières $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ sont identiques à celles des couches InGaN du buffer à super-réseau, c’est à dire 860°C . Les puits quantiques quant à eux ont des conditions de croissance particulières. La température de croissance a été diminuée pour atteindre 720°C et la vitesse de croissance doublée.

À température ambiante, les puits quantiques crus sur le substrat InGaNOS exhibent une longueur d’onde d’émission centrale de 624 nm, correspondant à un décalage vers le rouge de 85 nm par rapport aux puits quantiques crû, lors de la même croissance, sur template GaN, émettant à 539 nm, voir figure 2.11(a). En d’autres termes, l’utilisation d’un pseudo-substrat InGaN partiellement relaxé permet aux puits quantiques InGaN/InGaN d’atteindre une émission rouge alors qu’ils émettent dans le vert avec un substrat GaN classique. Ce décalage vers le rouge de l’émission des puits quantiques pourrait être dû à plusieurs facteurs : variation du champ électrique interne dans la zone active, différence d’épaisseur des puits quantiques mais aussi à une hausse de la teneur en In dans ceux-ci. Néanmoins, toutes ces différences potentielles entre les deux structures sont les conséquences de l’augmentation du paramètre maille a du substrat InGaNOS [4], notamment la hausse du taux d’incorporation d’indium dans des puits quantiques à base d’InGaN [5].

Pour les puits quantiques crus sur InGaNOS, nous avons cherché à mesurer l’efficacité quantique interne (IQE) de la structure. La figure 2.12(a) présente les spectres de PL à différentes températures, de 20K à 290K. Les mesures d’IQE ont été effectuées en supposant qu’aucune recombinaison non-radiative n’est présente à basse température. Cela a été confirmé par les plateaux observés à basse température dans les cas de l’intensité de PL intégrée en fonction de l’inverse de la température (figure 2.12(b)) et de l’efficacité de PL en fonction de la puissance d’excitation (figure 2.12(c)) [6]. En traçant l’efficacité normalisée de PL en fonction de la densité

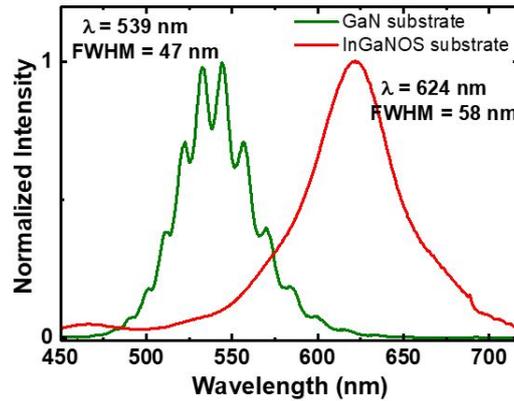


FIGURE 2.11 – (a) Spectres de PL à 290K de puits quantiques $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ crus sur template GaN et sur substrat InGaNOS. Les mêmes conditions de croissance ont été appliquées.

de puissance optique à 20K et 290K, voir figure 2.12(c), la valeur de l'efficacité de PL maximale à 290K peut être déduite. Cette valeur, qui correspond à la valeur d'efficacité quantique interne (IQE), atteint 6,5% pour une émission de longueur d'onde centrale de 624 nm avec une largeur à mi-hauteur (LMH) de 58 nm, voir figure 2.12(d). Cette LMH représente un large spectre par rapport à une LED bleue classique (LMH = 15 nm), néanmoins, cette valeur de LMH de 58 nm demeure un bon résultat pour des puits quantiques nitrures à forte teneur en In émettant à grande longueur d'onde. Sur template GaN, la valeur est légèrement plus faible (47 nm).

Afin d'étudier les propriétés optiques locales de nos échantillons, et d'obtenir ainsi plus d'informations sur la microstructure des puits quantiques, et en particulier sur les larges LMH, des cartographies ont été obtenues en surface par cathodoluminescence (CL) à température ambiante. La position, l'intensité et la LMH de chaque pic de ces spectres ont ensuite été extraites en utilisant des ajustements gaussiens. Ces cartographies permettent de déterminer la variation d'émission des puits quantiques en surface avec une résolution spatiale de 40 nm. Les deux échantillons montrent des résultats similaires (Fig. 2.13 (a) et (b) pour le template GaN et l'InGaNOS, respectivement), c'est-à-dire une émission inhomogène, comme le laissent sous-entendre les larges spectres de PL et la densité de V-pits élevée. Comme pour les mesures de PL, nous observons un décalage vers le rouge de la longueur d'onde centrale d'émission de CL, de 525 nm sur l'échantillon template GaN à 595 nm sur l'échantillon InGaNOS. La cartographie de CL sur InGaNOS montre effectivement une grande variété de contributions sur une surface de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, allant de 560 à 610 nm, ce qui confirme la grande LMH de 58 nm obtenue par PL. Comme attendu avec la plus petite LMH (47 nm) du spectre de PL, les contributions de l'émission de CL s'étendent également sur une plus courte gamme spectrale (de 510 à 536 nm) pour l'échantillon template GaN.

Pour les deux échantillons, une différence entre les spectres PL et CL peut être observée. La longueur d'onde d'émission maximale est plus grande pour les mesures de PL que pour les mesures de CL. En effet, il y a une différence de 14 nm pour les valeurs maximales de ces deux méthodes optiques. L'origine n'est pas encore claire mais elle pourrait provenir de la différence de densité de porteurs dans la zone active, qui dépend des conditions de mesure.

En plus de ces mesures optiques, la microscopie à force atomique (AFM) fonctionnant en

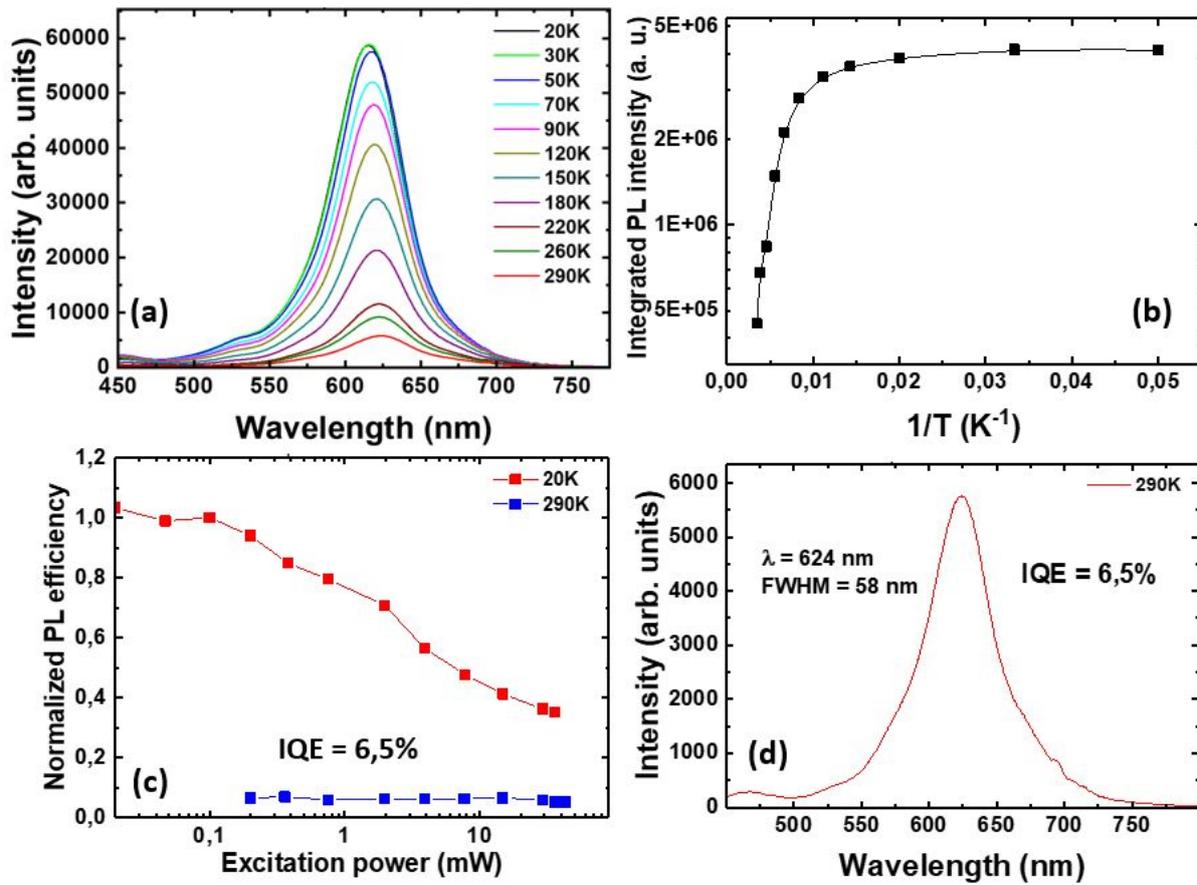


FIGURE 2.12 – Pour les puits quantiques $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ crus sur InGaNOS (a) spectres de PL de 20K à 290K, (b) intensité intégrée de PL en fonction de l'inverse de la température, (c) efficacité normalisée de PL en fonction de la densité de puissance optique à 20K et 290K et (d) spectre de PL à 290K centré à 624 nm.

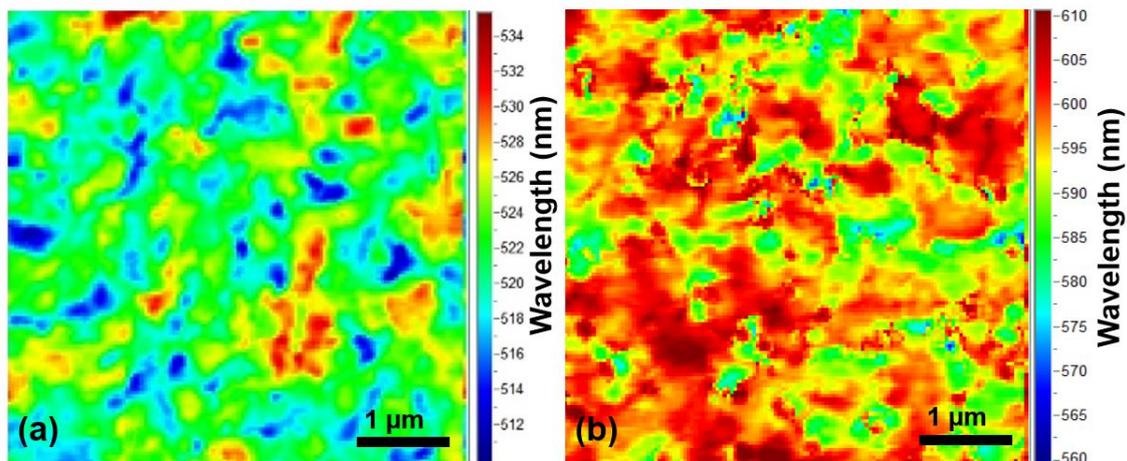


FIGURE 2.13 – Cartographies $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de CL en longueur d'onde à 300K des puits quantiques $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ (a) sur template GaN et (b) sur substrat InGaNOS.

taping mode et effectuée dans les mêmes zones, a été utilisée pour obtenir la rugosité de surface (rms) ainsi que la densité et le diamètre des V-pits. Pour ne pas être biaisés par les nombreux V-pits, ils ont été exclus du calcul de la rugosité de surface afin d'obtenir une valeur plus précise. L'échantillon template GaN présente une rugosité en surface des puits quantiques de 1 nm alors qu'elle s'élève à 5.3 nm en surface de l'échantillon InGaNOS. La densité moyenne des V-pits de la structure sur substrat InGaNOS s'élève à $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ alors qu'elle est de $1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ sur le template GaN. Le diamètre de ces défauts pyramidaux inversés est également plus faible sur l'échantillon GaN, atteignant 105 nm, contre 170 nm sur l'échantillon InGaNOS.

Pour comprendre les origines des émissions de longueurs d'onde plus courtes et plus longues sur le substrat InGaNOS, des zones d'intérêt ont été choisies et une lame passant celles-ci a été extraite par faisceau d'ion focalisé (FIB) afin de procéder à des mesures structurales en coupe. Les mesures AFM ont permis de localiser précisément ces zones d'intérêt grâce à la position des cavités hexagonales sur la surface des échantillons.

2.1.4 Conclusion intermédiaire

Le pseudo-substrat InGaNOS fabriqué par Soitec constitue la première brique de notre structure émettrice à grande longueur d'onde. Sa couche d'InGaN partiellement relaxée en surface dispose d'une paramètre de maille $a = 3.205 \text{ \AA}$ et d'une densité de V-pit de l'ordre de $4.7 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$.

Un buffer à super-réseau InGaN/GaN est directement crû sur le substrat InGaNOS. Celui-ci a pour effet de réduire la rugosité de surface, la densité de V-pits originaires du substrat, tout en maintenant une croissance pseudomorphique. Les 15 interlayers de GaN en tension dans le buffer sont probablement à l'origine de la non-propagation de ces défauts jusque dans les puits quantiques. Il a également été montré l'importance d'un cap de GaN placé directement après le puits quantique dans la zone active. Celui-ci a pour rôle de lisser la surface après chaque puits quantique et limiter l'incorporation d'indium dans la barrière, liée à la ségrégation de l'indium.

Enfin, cinq puits quantiques InGaN $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ sont crus à la suite du buffer à super-réseau. Lorsque la croissance de la structure est réalisée sur template GaN, les puits quantiques ont une longueur d'onde d'émission centrale de 539 nm, contre 624 nm sur substrat InGaNOS. L'efficacité quantique interne maximale de ces derniers à cette longueur d'onde est de 6.5% à 300K. Également, des cartographies de CL sur ces deux échantillons font état d'inhomogénéités d'émission.

2.2 Étude approfondie sur les inhomogénéités d'émission des puits quantiques rouges

Une étude couplant des caractérisations optiques en surface et structurales sur la tranche a été conduite sur des structures émettrices à puits quantiques InGaN/InGaN crues sur template GaN et substrat InGaNOS. Les spectres de PL, présentés sur la Fig. 2.11, font état d'un décalage vers le rouge pour l'échantillon InGaNOS, tandis que les cartographies de CL en longueur d'onde, présentées sur la Fig. 2.13, montrent les inhomogénéités locales d'émission des deux échantillons. Sur l'échantillon InGaNOS, trois régions d'intérêt, nommées zone A, B et C, ont été identifiées à partir de mesures précises de localisation des V-pits sur les cartographies de CL et d'AFM. L'étude a pour intention de corrélérer l'émission de CL des puits quantiques à leur épaisseur et leur composition. Des mesures de déformation permettront par la suite d'évaluer la teneur en indium dans les puits quantiques d'une région émettant à grande longueur d'onde sur substrat InGaNOS.

2.2.1 Comparaison des échantillons template GaN et InGaNOS

Après les caractérisations surfaciques, des spécimens ont été extraits par focused ion beam (FIB) sur les échantillons template GaN et InGaNOS, en utilisant l'équipement FEI Strata 400 fonctionnant à 30 kV. Après leur extraction, les lames ont été amincies par une opération à 16 kV et nettoyées avec des ions Ga à 2 kV. Les dimensions finales des lames sont de 15 μm de long et de 150 nm d'épaisseur. Cette épaisseur a été laissée telle quelle intentionnellement, car elle était suffisante pour éviter la flexion des lames, ce qui aurait compliqué les mesures STEM [7, 8]. Nous avons par la suite réalisé des clichés de TEM en champ sombre angulaire à angle élevé (HAADF), où les atomes de numéro atomique Z élevé apparaissent en plus clair, et des clichés de STEM en champ clair angulaire (ABF) où les atomes de numéro atomique Z faible apparaissent en plus clair. Un intérêt supplémentaire de l'imagerie ABF est que les images sont sensibles à la diffraction, ce qui les rend donc sensibles aux défauts étendus (dislocations, fautes d'empilement, macles...) [9]. Les mesures par STEM ont été réalisées avec un microscope FEI Titan Themis à aberration corrigée fonctionnant à 200 kV. Un grand soin a été pris pour éviter toute irradiation inutile pour limiter les dommages aux échantillons [10]. L'imagerie structurale a été réalisée par l'utilisation simultanée de HAADF et ABF STEM.

La Fig. 2.14 montre des images HAADF à faible grossissement pour l'échantillon template GaN (a) et l'échantillon InGaNOS (b), respectivement. Nous pouvons distinguer toutes les parties constitutives de la structure, c'est à dire, la partie supérieure du substrat (donc le GaN du template et la couche InGaN relaxée de l'InGaNOS), le buffer à super-réseau $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{GaN}$, et les cinq puits quantiques $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$. Pour l'échantillon InGaNOS (Fig. 2.14(b)), même à ces faibles grossissements, les couches minces de la structure telles que les interlayers de GaN dans le buffer ou les puits quantiques semblent mieux définies que celles de l'échantillon sur template GaN (Fig. 2.14(a)). En effet, sur les clichés HAADF STEM, ces couches d'InGaN du super-réseau apparaissent plus sombre en raison de leur teneur en indium de 2-3% alors que celle-ci atteint 5-7% sur le substrat InGaNOS.

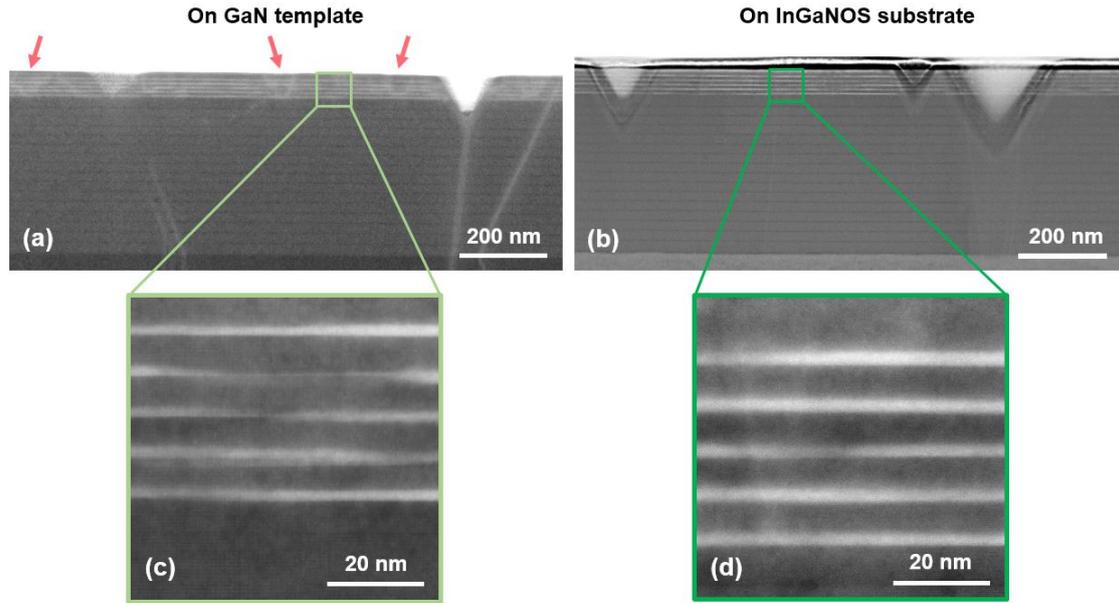


FIGURE 2.14 – Images HAADF TEM des cinq puits quantiques $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$, du buffer à super-réseau $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{GaN}$ et de la partie supérieure du substrat sur (a) le template GaN et (b) le substrat InGaNOS. Images HAADF TEM haute résolution des puits quantiques crus (c) sur template GaN émettant à 535 nm, et (d) sur substrat InGaNOS, émettant à 610 nm.

Les images HAADF STEM fournissent également des informations sur les dislocations, les V-pits et leur origine. Les deux substrats utilisés dans cette étude disposent initialement de la même densité de dislocations, environ $2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Les dislocations traversantes apparaissent à partir du premier puits quantique sur les deux échantillons, mais en plus grande proportion sur l'échantillon template GaN, comme le montrent les lignes blanches en forme de V dans la zone active sur la Fig. 2.14(a), pointées par les flèches rouges. En effet, en raison des puits quantiques à forte teneur en indium nécessaires pour atteindre l'émission rouge, la zone active est soumise à un état de contrainte élevé, ce qui modifie et dégrade la qualité cristalline du matériau. La limite d'incorporation de l'indium pour un alliage cohérent crû sur GaN étant de 25% [11], au-delà de cette valeur, les couches d'InGaN ne peuvent plus supporter la déformation élastique, et la contrainte compressive excessive est relâchée par des défauts tels que les dislocations et les V-pits, ou encore des inhomogénéités de composition. La limite d'incorporation de l'indium dans les couches d'InGaN sur InGaNOS devrait être supérieure à 25%, en raison du paramètre de maille de $3,205 \text{ \AA}$, ce qui explique le nombre moins élevé de dislocations émergeant de la zone active que sur l'échantillon template GaN.

Concernant les V-pits, nous avons déjà démontré la capacité du buffer à super-réseau à combler la plupart de ceux-ci provenant du substrat InGaNOS, voir le paragraphe 2.1.2. Les défauts pyramidaux n'ont pas non plus été observés à la surface de ce même buffer crû sur template GaN. Cependant, pour ces deux substrats, des V-pits sont visibles à la surface des puits quantiques. Ils prennent naissance au sommet de la dislocation originale du substrat, dans les toutes dernières couches du super-réseau, juste en dessous de la zone active. Malgré les résultats démontrés précédemment, nous supposons à ce stade qu'ils sont formés en raison de la présence

des puits quantiques, qui ajoutent une contrainte de compression supplémentaire dans la structure. Des recherches supplémentaires approfondies sur ce sujet sont nécessaires pour proposer un mécanisme clair quant à leur apparition dans la zone active.

Les images HAADF STEM à plus haute résolution des Fig. 2.14(c) et (d) renseignent sur l'épaisseur et la qualité des puits quantiques de ces deux échantillons. À première vue, nous pouvons remarquer que les puits quantiques mais aussi les barrières crues sur InGa_{0.5}N_{0.5} sont plus épais que ceux sur GaN. Cela est probablement lié à une différence de vitesses de croissance, qui provient d'un plus fort taux d'incorporation d'indium sur InGa_{0.5}N_{0.5} que sur template GaN, et vraisemblablement, une conséquence de la différence de contrainte compressive entre ces deux échantillons. En normalisant la valeur de l'intensité des mesures HAADF STEM des puits quantiques et en utilisant ensuite un ajustement gaussien, nous évaluons l'épaisseur des puits quantiques à 3.5 +/- 0,2 nm sur InGa_{0.5}N_{0.5} et à 2.3 +/- 0,2 nm sur template GaN. L'épaisseur des barrières est de 7.1 +/- 0,2 nm sur InGa_{0.5}N_{0.5} et à 6.5 +/- 0,2 nm sur template GaN. La différence d'épaisseur des puits et barrières quantiques entre les deux échantillons pourrait être une des origines du décalage vers le rouge des émissions de PL et de CL sur InGa_{0.5}N_{0.5}.

De plus, les puits quantiques sur template GaN se révèlent être moins homogènes que ceux sur InGa_{0.5}N_{0.5}, même dans les régions non-traversées par une dislocation. Sur InGa_{0.5}N_{0.5}, le contraste entre les puits quantiques et les barrières est homogène et les interfaces sont abruptes, en particulier l'interface barrière/puits. Les interfaces puits/barrières sont légèrement plus diffuses en raison des effets de ségrégation de l'indium. Par ailleurs, certains puits quantiques sur InGa_{0.5}N_{0.5} (le troisième sur la figure 2.14(d)) présentent également des inhomogénéités de composition et d'épaisseur. Cela rappelle que, malgré un paramètre de maille a plus grand que sur template GaN, celui-ci n'est pas encore totalement adapté à la croissance de couches d'InGa_{0.5}N_{0.5} à très forte teneur en indium et donc que l'état de contrainte excessif dans la zone active peut modifier les puits quantiques.

Ce décalage en longueur d'onde pourrait également être dû à l'incorporation d'indium plus importante dans les couches crues sur InGa_{0.5}N_{0.5}. En effet, il a été déjà montré que les pseudo-substrats InGa_{0.5}N_{0.5} relaxés comme l'InGa_{0.5}N_{0.5} [4,5] ou encore à base de GaN poreux [12,13] offrent la possibilité d'augmenter le taux d'incorporation d'indium dans l'InGa_{0.5}N_{0.5}, en raison de leur plus grand paramètre de maille a . La réduction de la contrainte compressive grâce au substrat InGa_{0.5}N_{0.5} relaxé entraîne une réduction du compositional pulling effect qui engendre une hausse de l'incorporation d'indium dans les couches. Nous présumons que c'est également le cas dans notre étude et donc que les décalages vers le rouge observés en PL et CL sont aussi dus à des plus fortes teneurs en indium dans les puits et les barrières InGa_{0.5}N_{0.5} sur InGa_{0.5}N_{0.5} par rapport à celle sur template GaN.

2.2.2 Comparaison des zones à courte et grande longueur d'onde d'émission sur InGa_{0.5}N_{0.5}

Nous nous concentrons désormais uniquement sur l'échantillon InGa_{0.5}N_{0.5}. Le couplage de plusieurs méthodes de caractérisation de surface sur les mêmes zones a permis l'extraction précise d'une lame par FIB, de telle sorte que les variations d'émission en surface ont pu être reliées

aux mesures de TEM à haute résolution en vue transversale. La Fig. 2.15 (a) et (b) montrent, respectivement, les cartographies AFM et de CL en longueur d'onde des puits quantiques sur substrat InGaNOS. Sur ces deux cartographies, les longs cadres noirs correspondent à une partie de la lame extraite par FIB sur l'échantillon InGaNOS et les cadres blancs en pointillés sont associés aux deux images ABF, Fig. 2.15 (c), (d). La position des V-pits sur la cartographie AFM et les images ABF STEM permet de voir que les lames ont été correctement préparées puisqu'elles passent par les régions souhaitées.

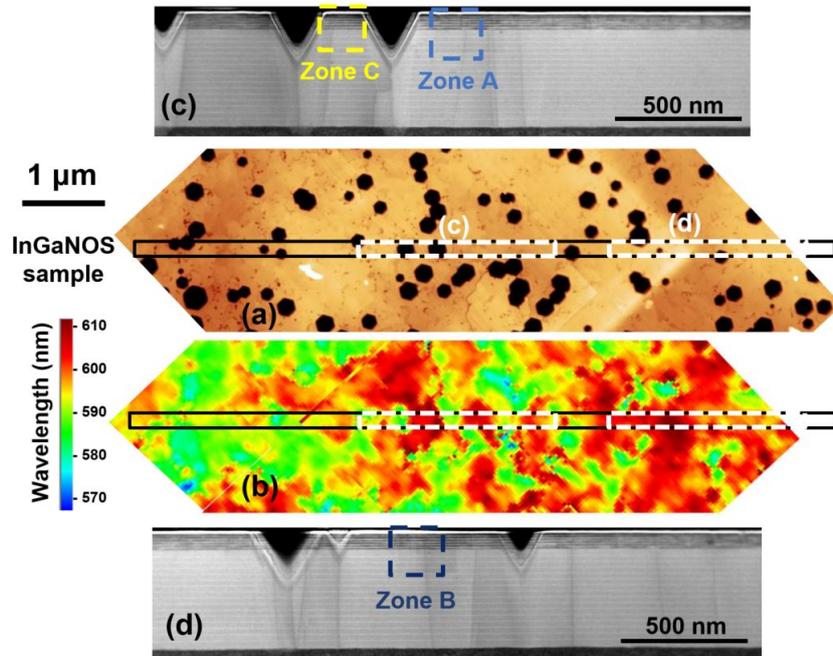


FIGURE 2.15 – Position d'une partie de la lame extraite par FIB correspondant au cadre noir sur les cartographies (a) AFM et (b) CL en longueur d'onde des puits quantiques crus substrat InGaNOS. Les deux images ABF STEM (c) and (d) correspondent aux cadres blancs en pointillés sur les cartographies AFM et CL. Ces images ont été utilisées pour localiser précisément la position de la lame extraite. Les cadres bleus et jaune en pointillés sur les clichés ABF (c) et (d) représentent les zones d'intérêt A, B et C étudiées.

Trois régions de cet échantillon vont faire l'objet de caractérisations approfondies, nommées zones A, B et C. La figure 2.16 présente les spectres de CL issues de ces trois zones et le tableau 2.7, les caractéristiques de chaque spectre.

Zone	λ (nm)	LMH (nm)	Intensité normalisée
A	588	66	0.38
B	611	63	0.33
C	607	59	1

TABLE 2.4 – Tableau des caractéristiques du spectre d'émission de CL des puits quantiques correspondant à chacune des trois zones étudiées.

Sur les trois spectres d'émission, nous pouvons voir la contribution du buffer à super-réseau

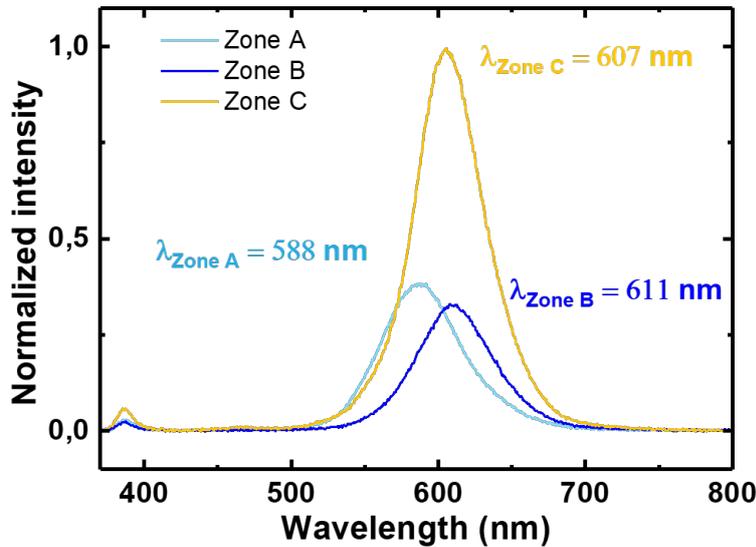


FIGURE 2.16 – Spectres de CL normalisés à 290K de puits quantiques $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ des zones A, B et C sur l'échantillon InGaNOS.

InGaN/GaN à 386 nm. Les puits quantiques de la zone A émettent à courte longueur d'onde (*i. e.* 588 nm) tandis que ceux des zones B et C émettent à plus grande longueur d'onde (*i. e.* 611 nm et 607 nm respectivement). Ces trois régions ont été choisies car elles sont représentatives des deux principales longueurs d'ondes d'émission des puits quantiques sur InGaNOS, d'après la cartographie de CL en figure 2.13(b). La zone C présente une intensité d'émission des puits quantiques deux à trois fois supérieure à celle des autres zones et dispose également d'une largeur à mi-hauteur plus faible. La régularité, l'homogénéité de composition et la qualité cristalline des puits quantiques dans la zone C a permis de conduire des mesures de déformation par geometrical phase analysis (GPA) et d'estimer la fraction molaire d'InN, présentées en Fig. 2.17 et Fig. 2.20.

Par soucis de clarté, chaque zone est représentée par une couleur préalablement définie sur les différentes caractérisation : bleu clair pour la zone A, bleu foncé pour la zone B et jaune pour la zone C.

Pour les trois régions à l'étude, zones A, B et C, des cartographies de CL en longueur d'onde à plus petite échelle sont montrées respectivement en Fig. 2.17(a), (b) et (c). Des images HAADF STEM à haute résolution ont été réalisées pour obtenir une meilleure représentation des puits quantiques de ces régions. La zone émettant aux longueurs d'onde les plus courtes (588 nm) est présentée dans le cadre bleu clair en Fig. 2.17(d), et les deux autres, émettant à plus grande longueur d'onde (611 nm pour la zone B et 607 nm pour la zone C) sont présentées dans le cadre bleu foncé (Fig. 2.17(e)) et jaune (Fig. 2.17(f)). Il apparaît que les puits quantiques de ces trois régions présentent une épaisseur similaire de $3,5 \pm 0,2$ nm mais que l'écart-type diffère, respectivement de 0,4 nm dans la région A et 0,1 nm dans les régions B et C. C'est également la zone émettant à plus courte longueur d'onde qui présente la largeur à mi-hauteur du spectre de CL la plus grande avec 66 nm contre 63 et 59 pour les deux régions B et C,

voir tableau 2.7. Cela confirme la nature régulière des puits quantiques émettant à plus grande longueur d'onde, comme le montre les Fig. 2.17(e) et (f). En outre, pour les plus courtes longueur d'onde, les puits quantiques présentent les plus fortes inhomogénéités en terme d'épaisseur et de composition en indium, mis en évidence par les variations de contraste des images HAADF STEM. Néanmoins, les zones B et C (Fig. 2.17(e) et (f)) font également état, dans une moindre mesure, d'inhomogénéités (troisième puits quantique pour B et premier pour C) et de diffusion d'indium dans les barrières par ségrégation.

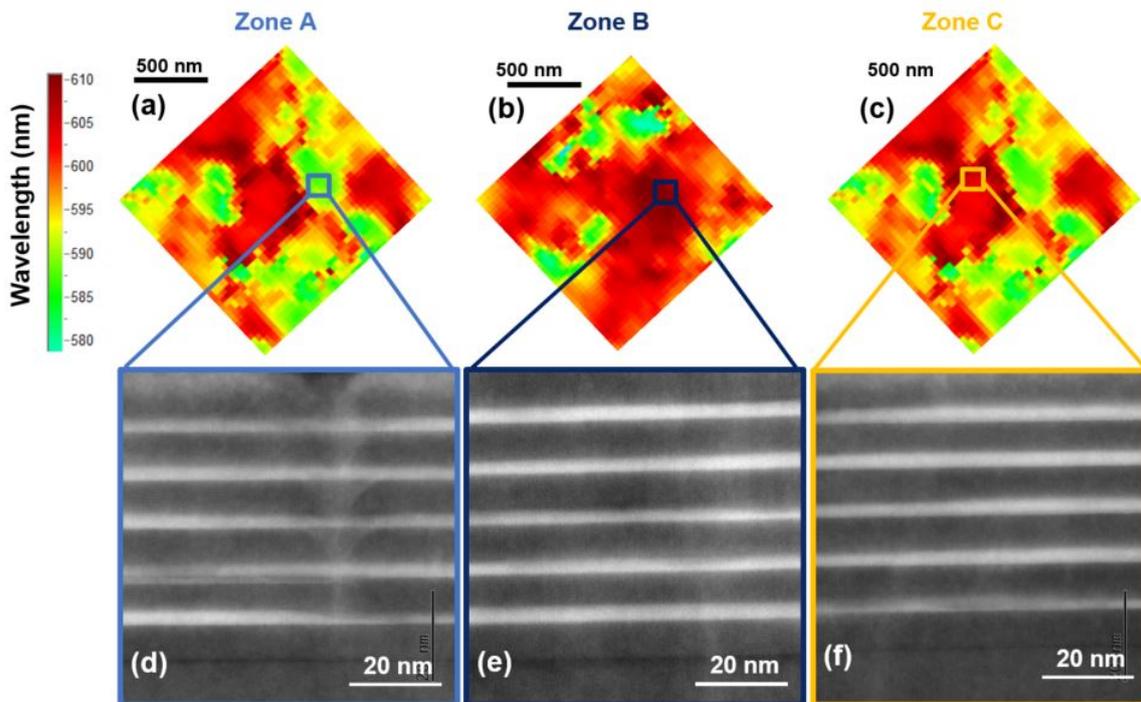


FIGURE 2.17 – Pour les zones A, B et C, respectivement, (a),(b) et (c) les cartographies de CL en longueur d'onde à 300K des puits quantiques $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ crus sur substrat InGaNOS, (d), (e) et (f) les images HAADF STEM correspondantes des puits quantiques et de la partie supérieure du buffer $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{GaN}$.

L'origine de ces inhomogénéités d'émission pourrait résulter de deux phénomènes. D'abord, une analyse approfondie des images STEM a montré que les régions émettant à courte longueur d'onde étaient souvent en proie à l'apparition de dislocations traversantes à partir du premier puits quantique. Ces dislocations traversent ensuite les puits quantiques et pourraient donc avoir un impact sur leur structure et leur teneur en indium. La modification du champ de contrainte autour du cœur de la dislocation traversante [14] semble être l'une des raisons qui conduisent à la diffusion des atomes d'indium des puits vers les barrières quantiques, et donc respectivement des régions à haute teneur en In aux régions à faible teneur en In. Sur les images à contraste Z prises par HAADF STEM, les colonnes atomiques contenant des concentrations plus élevées d'atomes d'In apparaissent plus claires, comme on peut le voir sur la Fig. 2.17(d) où une dislocation se propage à travers les puits quantiques, ce qui conduit à la présence de plus d'In dans les barrières autour de son cœur. Il convient également de noter que des zones émettant à plus courte longueur d'onde ne sont traversées par aucune dislocation traversante. Cela confirme que

la présence d'inhomogénéités de composition en indium de l'échantillon est le fruit de plusieurs contributions, dont les dislocations, la morphologie de la couche d'InGa_N relaxé de l'InGa_{NOS} et la nature propre de l'InGa_N en tant qu'alliage aléatoire.

Ensuite, il a été montré par des mesures conduites à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) que les couches d'InGa_N relaxées des substrats InGa_{NOS}_{3.190} font état de variations locales de paramètre de maille, de teneur en indium et donc de contrainte [1]. L'analyse d'un buffer InGa_N crû sur le substrat montre que ces variations de paramètre de maille et de teneur en indium se retrouvent aussi après la croissance. Les fluctuations locales de teneur en indium sont même amplifiées : elles s'étendent sur 4.9 à 5.8% dans le buffer InGa_N alors qu'elles ne variaient que de 2.9 à 3.5% dans le substrat.

Nous nous attendons à être exposés aux mêmes type de variations locales sur InGa_{NOS}_{3.205}, et supposons que ces disparités sont d'une tout autre ampleur après la croissance de couches à très fortes teneurs en indium. Un paramètre de maille local plus grand que ne serait-ce que des quelques millièmes d'Å expose localement la couche à une contrainte compressive réduite. La réduction du compositional pulling effect associée confère un avantage significatif pour l'incorporation d'indium dans les puits quantiques.

2.2.3 Estimation de la concentration en indium des puits quantiques sur InGa_{NOS}

Enfin, après avoir effectué les caractérisations structurales sur les trois régions, nous procédons désormais à l'estimation de la fraction molaire d'In_N dans les puits quantiques. En raison des couches de taille nanométrique dans la zone active et de la distribution aléatoire des atomes d'indium, les mesures locales de la concentration d'In dans les puits quantiques d'InGa_N sont compliquées. Les mesures de spectrométrie à rayons X dispersive aux électrons (EDX) fournissent une valeur sous-estimée car le volume d'interaction du faisceau est de taille comparable (2 nm) à la largeur du puits quantiques. La concentration en indium dans les puits et barrières quantiques est donc estimée à partir des valeurs de déformation mesurées dans ces couches-là, par rapport à une référence. Nous avons choisi les couches d'InGa_N du buffer à super-réseau InGa_N/Ga_N comme référence pour les mesures de déformation. Ainsi, la déformation totale selon la direction de croissance subie par les puits quantiques sur InGa_{NOS} ϵ_{PQ}^{totale} est la somme de la déformation relative mesurée dans ceux-ci par geometrical phase analysis (GPA) $\epsilon_{PQ}^{relative}$ et de la déformation de la référence sur le substrat, c'est à dire de la couche d'InGa_N du buffer, $\epsilon_{référence}$.

Des mesures d'EDX ont été réalisées dans un premier temps dans les couches d'InGa_N du buffer pour obtenir la concentration en indium dans la référence. Des valeurs fiables sont attendues dans le buffer, en raison de son épaisseur importante de plus de 300 nm. La quantification d'indium a été réalisée en utilisant la méthode de Cliff-Lorimer [15]. Les deux zones ont été examinées en même temps et en utilisant la même géométrie, nous nous attendons donc à ce que les mesures de la concentration en In soient justes.

Un cliché HAADF STEM à grande échelle et une cartographie EDX pour les atomes d'indium de la structure ont été obtenus, présentés en Fig. 2.18(a) et (b), respectivement. Les courbes

de la Fig. 2.18(c) sont des profils de concentration en indium dans la structure extraits de la cartographie en Fig. 2.18(b). Le profil 1 se situe sous et dans la zone C et le profil 2 sous et dans la zone A. En raison de la représentation en bleu clair des atomes d'indium sur l'image EDX (Fig. 2.18(b)), le cadre et le profil de la zone A sont de couleur rouge. La fraction molaire d'InN a été évaluée à 6.5% d'après les deux courbes de la Fig. 2.18(c) et l'erreur sur la mesure à +/- 0.5%.

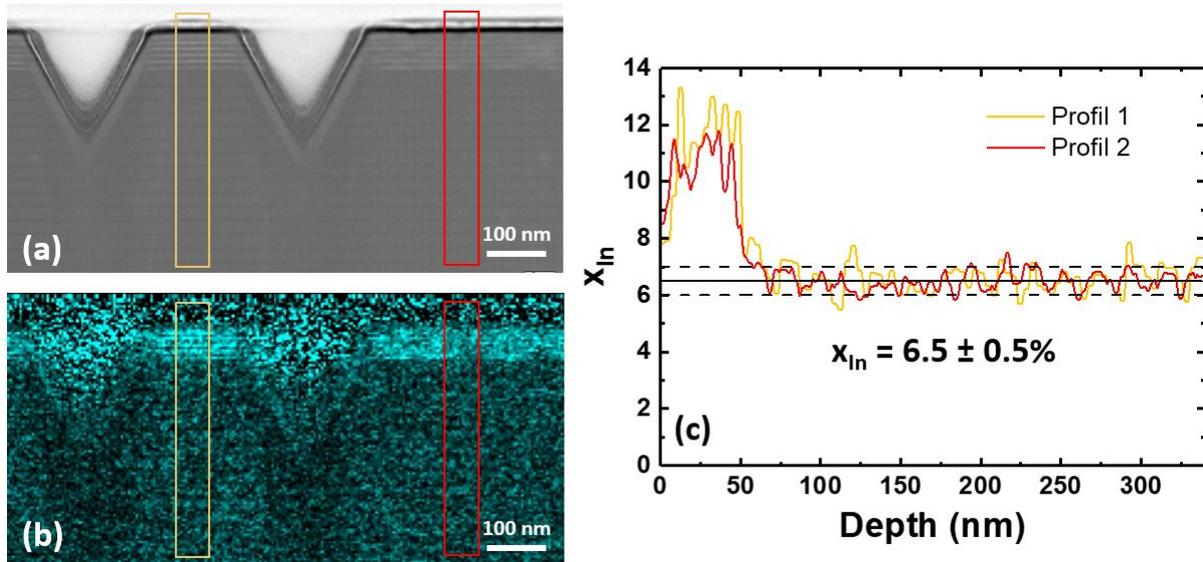


FIGURE 2.18 – (a) Image HAADF TEM des cinq puits quantiques $In_xGa_{1-x}N/In_yGa_{1-y}N$, du buffer à super-réseau $In_yGa_{1-y}N/GaN$ et de la partie supérieure du substrat InGaNOS, (b) cartographie EDX pour les atomes d'indium correspondante. (c) Profils de concentration en indium obtenus sur la structure par EDX, correspondant aux deux cadres sur les figures (a) et (b).

Les détails du calcul de la déformation dans la direction de croissance subie par une couche d' $In_{0.065}Ga_{0.935}N$ crue sur InGaNOS sont donnés dans l'annexe B (cf. paragraphe B.1.3.2). D'après la loi de Vegard, le substrat InGaNOS est considéré comme une couche d' $In_{0.045}Ga_{0.955}N$ relaxée avec $a = 3,205\text{\AA}$ et $c = 5,209\text{\AA}$. Finalement, la déformation en tension des couches d' $In_{0.065}Ga_{0.935}N$ du buffer crues sur InGaNOS s'élève à $\epsilon_{référence} = \epsilon_{buffer} = 0.3\% \pm 0.075\%$.

Nous pouvons à présent, grâce aux mesures de déformation relative selon l'axe de croissance, estimer la teneur en indium dans les puits et les barrières quantiques. Pour les mesures à haute résolution spatiale, l'algorithme GPA (Fig. 2.19(c), (d) et (f)) a été appliqué aux images HAADF STEM (Fig. 2.19(a), (b) et (c)) sur les trois zones d'intérêt. La GPA fournit des cartographies de déformation relativement bruitées par rapport aux autres techniques [16], mais avec une résolution spatiale inférieure à 1 nm pour un champ de vision de 100 nm. Il est possible d'estimer la concentration en In à partir des cartographies de déformation dans la direction de la croissance (0001).

La figure 2.19(a) montre une image HAADF de la zone A, comportant des puits quantiques inhomogènes. Cette image n'est pas adaptée à l'analyse GPA car la cartographie de déformation calculée dans la direction de croissance est en effet discontinue dans les régions des puits quan-

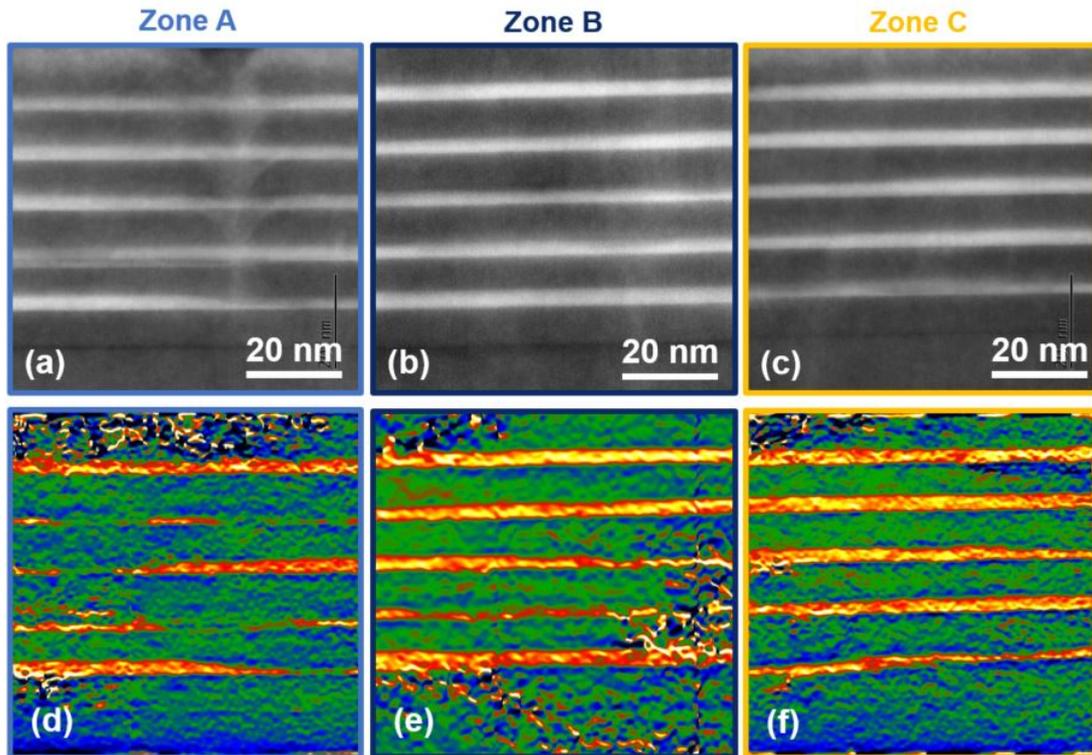


FIGURE 2.19 – Pour les zones A, B et C, respectivement, (a), (b) et (c) images HAADF STEM des cinq puits quantiques $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ et de la partie supérieure du buffer à super-réseau $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{GaN}$, (d), (e) et (f) les cartographies de déformation dans la direction de croissance correspondantes, obtenues par GPA.

tiques, comme le montre la Fig. 2.19(d). Également, la colonne de diffusion d'indium observée en Fig. 2.19(a) n'apparaît pas sur la Fig. 2.19(d) car trop bruitée. Pour la même raison, il est par ailleurs impossible d'estimer avec précision la teneur en In des puits quantiques crus sur template GaN avec cette technique.

En revanche, les cartographies de déformation dans les zones émettant à plus grande longueur d'onde (figures 2.19(e) et (f)), en particulier celle de la zone C, permettent de procéder à une estimation de la teneur en indium. Nous avons choisi de nous concentrer sur les puits quantique de la zone C car la cartographie de déformation calculée dans la direction de croissance de la zone B comprend trop d'artefacts pour être interprétée correctement. Ainsi, dans la région C, située entre deux V-pits, la déformation ϵ_{zz} est homogène le long de la direction de croissance et le long des puits quantiques pour quatre d'entre eux. Seul le premier s'avère être inhomogène. La bonne représentation de quatre des cinq puits quantiques sur l'image GPA de la Fig. 2.19(f) indique qu'il y a peu de défauts dans ces couches. Comme le suggère aussi la faible largeur à mi-hauteur de 59 nm de l'émission de CL (par rapport aux régions A et B), la qualité cristalline de l'alliage InGaN est suffisante pour évaluer avec précision la fraction molaire d'InN avec la technique GPA.

Une estimation de la teneur en indium dans les puits quantiques peut maintenant être déduite à partir de la valeur de déformation mesurée expérimentalement. La Fig. 2.20(a) montre un profil de déformation le long de l'axe c obtenu à partir de la cartographie de la Fig. 2.19(f).

Dans cette mesure de déformation ϵ_{zz} , le buffer InGaN (en vert) est considéré comme référence, la déformation mesurée dans celui-ci est donc nulle. Les puits quantiques (lignes rouges) font état d'une déformation moyenne relative de $\epsilon_{PQ}^{relative} = 5.25\% \pm 0.15\%$ pour quatre d'en eux. Le premier puits quantique, considéré comme trop bruité (voir la figure 2.19(f)) n'est pas pris en compte pour la mesure de déformation. La déformation moyenne relative des barrières (lignes bleues) est de $\epsilon_{BQ}^{relative} = 0.6\% \pm 0.25\%$.

Les déformations totales dans les puits quantiques, ϵ_{PQ}^{totale} , et dans les barrières, ϵ_{BQ}^{totale} sont obtenues en ajoutant leur déformations relative, respectivement $\epsilon_{PQ}^{relative}$ et $\epsilon_{BQ}^{relative}$ à la déformation de référence de la couche d'InGaN du buffer ($\epsilon_{buffer} = 0.3\%$). Finalement, les déformations totales dans les puits quantiques et les barrières s'élèvent à $\epsilon_{PQ}^{totale} = 5,55\%$ et $\epsilon_{BQ}^{totale} = 0.9\%$, par rapport au substrat InGaNOS, considéré comme une couche d' $\text{In}_{0,045}\text{Ga}_{0,955}\text{N}$ relaxé.

La Fig. 2.20(b) montre l'évolution de la déformation le long de l'axe c , ϵ_{zz} , en fonction de la fraction molaire InN. La courbe en pointillés décrit la déformation d'une couche d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ crue sur GaN tandis que la courbe pleine décrit celle sur substrat InGaNOS_{3,205}. Les détails du calcul de ces courbes sont donnés dans l'annexe B (cf. paragraphe B.1.3.2).

Compte tenu de cela, la valeur de déformation ϵ_{PQ}^{totale} de 5,55% dans les puits quantiques correspond à une fraction molaire InN maximale de 39%. De la même manière, la déformation $\epsilon_{BQ}^{totale} = 0.9\%$ dans les barrières équivaut à une teneur en indium de 10.5%. L'erreur sur ϵ_{zz} est estimée à $\pm 0,2\%$ pour les puits quantiques et $\pm 0,3\%$ pour les barrières, et donc celle sur x_{In} à $\pm 1,5\%$ et 2% , respectivement.

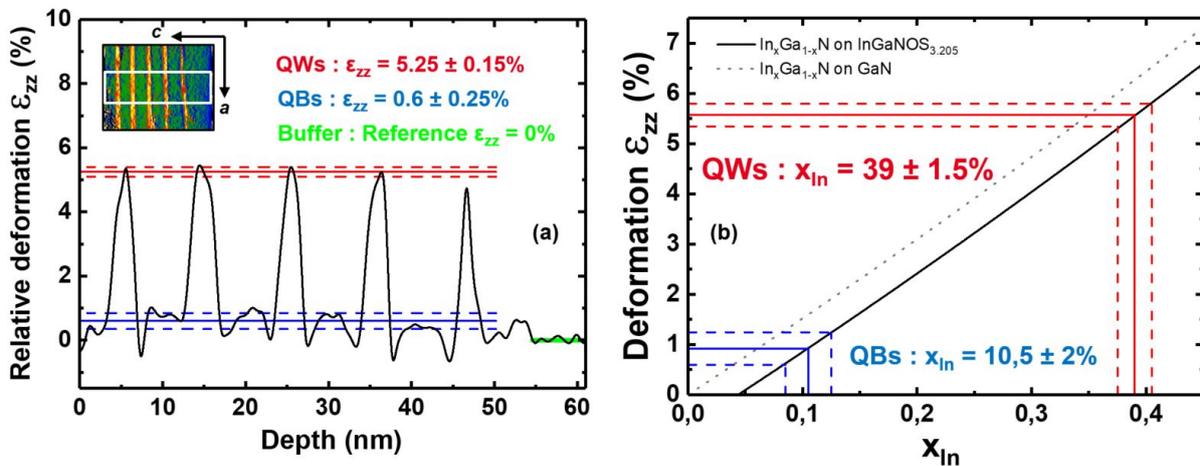


FIGURE 2.20 – (a) Profil de déformation ϵ_{zz} le long de l'axe c à partir de la cartographie de la Fig. 2.19(d). (b) Déformation calculée ϵ_{zz} en fonction de la fraction molaire InN pour une couche d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ crue sur InGaNOS_{3,205} (en trait plein) et sur GaN (en pointillés). La ligne rouge (respectivement bleue) pleine représente la valeur mesurée de déformation dans les puits quantiques (resp. barrières) déduite du profil de la Fig. 2.20(a) et la fraction molaire InN correspondante de $x = 39\% \pm 1.5\%$ (resp. $10.5\% \pm 2\%$). Les lignes en pointillées décrivent l'erreur associée à ces mesures.

Cependant, il est connu que les mesures de déformation par GPA sont sensibles à la qualité cristalline du matériau [16]. Afin de lever le doute sur la plus faible concentration en indium dans les puits quantiques de la zone A qui émet à plus courte longueur d'onde d'émission,

des mesures quantitatives par EDX pour les atomes d'indium ont été réalisées. Les teneurs en indium mesurées par EDX dans la zone active ne sont pas absolues, notamment en raison du volume d'interaction du faisceau incident (2 nm) par rapport à l'épaisseur des couches sondées. Cependant, les conditions d'acquisition des cartographies EDX sur les zones A (figure 2.21(a)), B (figure 2.21(b)) et C (figure 2.21(c)) sont rigoureusement identiques, ce qui rend comparables les mesures de la teneur en indium normalisées dans la zone active, présentées en figure 2.21(c). De ce fait, nous constatons que les puits quantiques de la zone A comportent relativement moins d'indium que ceux des régions B et C expliquant donc le décalage vers le rouge de l'émission de CL de ces zones-là.

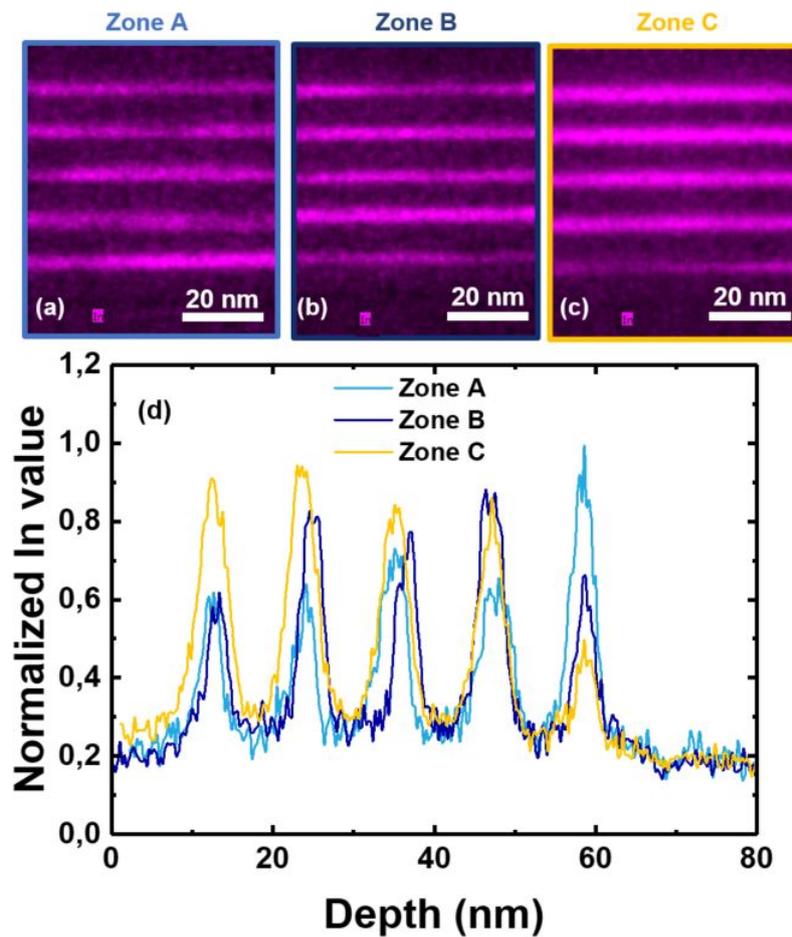


FIGURE 2.21 – Pour les zones A, B et C, respectivement, (a), (b) et (c) cartographies EDX pour les atomes d'indium des cinq puits quantiques $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ et de la partie supérieure du buffer à super-réseau $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{GaN}$. (d) Profils de concentration en indium obtenus sur la zone active par EDX.

Les deux régions émettant à grande longueur d'onde se différencient quant à elles par la qualité cristalline du matériau, mise en évidence par les cartographies de déformation. Cela a une conséquence directe sur l'intensité et la largeur à mi-hauteur du spectre de CL. Ainsi, la zone C de la Fig. 2.15(d) située entre deux V-pits, semble contenir des puits quantiques presque parfaitement homogènes émettant dans le rouge. Nous n'avons, pour l'instant, pas pu déterminer pour quelle raison cette petite zone d'environ 150 nm, a pu disposer d'une incorporation

homogène et accrue d'InN dans les puits quantiques avec une fraction molaire moyenne de 39 +/- 1.5%. Toutefois, cette mesure d'une concentration en indium $x_{In} > 25\%$ constitue, à ce jour, une première pour des puits quantiques InGaN homogènes et montre ainsi que l'emploi d'un substrat relaxé pour obtenir une émission rouge avec les nitrures est prometteuse.

2.2.4 Conclusion intermédiaire

Nous étudions l'origine des inhomogénéités d'émission à l'échelle nanométrique des puits quantiques InGaN/InGaN émettant dans le rouge qui ont été crus sur un buffer à super-réseau InGaN/GaN sur template GaN et sur substrat InGaNOS. Cette dernière structure permet d'obtenir une efficacité quantique interne (IQE) optique relative de 6,5% à 624 nm à 290K. Des inhomogénéités d'émission sur InGaNOS ont été mises en évidence par des cartographies de CL en longueur d'onde sur template GaN comme sur InGaNOS. Le décalage vers le rouge de près de 80 nm des émissions de PL et de CL des puits quantiques sur InGaNOS par rapport à ceux sur template GaN s'explique par des puits plus larges et dont la teneur en indium est accrue, par la réduction du compositional pulling effect. La présence de dislocations traversantes apparaissant dès le premier puits quantiques sur template GaN affecte certainement le rendement de ces puits quantiques.

Ensuite, trois zones ont été choisies pour une étude approfondie sur l'échantillon InGaNOS : la zone A émettant à des longueurs d'onde plus courtes (588 nm), et les zones B et C émettant à des longueurs d'onde plus longues (610 nm et 607 nm, respectivement) mais avec une meilleure efficacité d'émission pour cette dernière.

Une lame passant par ces trois régions a été extraite par focused ion beam (FIB) pour effectuer des caractérisations en vue transversale. Les images obtenues par HAADF STEM ont montré que la zone émettant à plus courte longueur d'onde présente des puits inhomogènes en composition et épaisseur. Des dislocations traversantes créées à partir du premier puits quantiques semblent être à l'origine de la diffusion des atomes d'indium autour de leur cœur, du puits quantique à la barrière quantique, ce qui abaisse la fraction molaire d'InN dans les puits quantiques.

Des cartographies de déformation dans la direction de croissance obtenues par GPA et les mesures relatives d'EDX montrent que les plus grandes longueurs d'onde d'émission proviennent de puits quantiques homogènes de bonne qualité cristalline avec une fraction molaire d'InN élevée, évaluée à 39 +/- 1.5% dans la zone C. Ce résultat démontre la possibilité d'atteindre une émission rouge avec un alliage (In,Ga)N cohérent lorsque l'on utilise un substrat avec un paramètre de maille dans le plan adapté.

Il convient par ailleurs de souligner que ces puits quantiques $\text{In}_{0.39}\text{Ga}_{0.61}\text{N}$ de bonne qualité cristalline ne sont pas présents sur l'ensemble de la surface de cet échantillon InGaNOS. Néanmoins, nous nous attendons à ce que les puits quantiques comportent une teneur globalement supérieure à 30% sur InGaNOS. Un substrat avec un plus grand paramètre de maille a , idéalement $a = 3.241 \text{ \AA}$ d'après Sharma *et al.* [17], serait nécessaire si l'on souhaite réduire l'état de contrainte général dans la zone active et épitaxier des puits quantiques InGaN/InGaN à forte teneur en indium et homogène.

2.3 Vers une structure LED complète : améliorations possibles et premiers résultats

La structure comprenant un buffer à super-réseau InGaN/GaN ainsi que des puits quantiques InGaN/InGaN crus sur InGaNOS a montré son efficacité pour atteindre une émission à grande longueur d'onde. Or, des caractérisations optiques et structurales localisées ont révélé la présence d'inhomogénéités d'émission liées à des variations de composition et d'épaisseur des puits quantiques.

Dans cette partie, nous explorons les possibilités d'amélioration de cette structure émettrice par l'insertion d'un cap de GaN dans la zone active, entre le puits et la barrière, et l'utilisation d'un substrat InGaNOS avec un plus grand paramètre de maille a et une plus faible densité de V-puits. Enfin, des macro et micro-LEDs seront réalisées et caractérisées, prouvant la faisabilité de l'emploi du substrat InGaNOS pour l'élaboration de dispositifs émetteur à grande longueur d'onde.

2.3.1 Impact d'un cap de GaN dans la zone active

La zone active de notre structure émettrice à grande longueur d'onde comporte une troisième composante, un cap de GaN, venant s'insérer entre chaque puits quantique et barrière InGaN. Son rôle est d'augmenter le confinement des porteurs dans les puits quantiques mais aussi d'en lisser la surface et donc de limiter les fluctuations de composition, dues à la ségrégation d'indium en surface. Il offre donc une meilleure surface et une interface plus abrupte avant chaque croissance de barrière. Nous avons étudié l'impact de son épaisseur dans la zone active en lui faisant prendre trois valeurs : 1 nm, 2 nm et 4 nm. La longueur d'onde d'émission de PL ainsi que la largeur à mi-hauteur de ces spectres ont été comparés, voir figure 2.22(a). Il s'avère que l'émission de PL subit un décalage vers le rouge de près de 30 nm et sa largeur à mi-hauteur diminue de 67 nm à 48 nm. L'effet "lissant" des variations de compositions et de forme du puits semble donc avoir un impact plus important lorsque l'on augmente l'épaisseur de cette couche de GaN.

Également, du fait que le GaN est en tension sur InGaNOS, nous pouvons nous interroger sur l'effet de compensation des contraintes que pourrait apporter un cap de GaN dans la zone active. En nous appuyant sur les travaux de Doi [18] *et al.*, l'état de contrainte générale dans le plan ϵ_{xx} dans la zone active a été calculé afin de mesurer l'impact de cette couche en tension dans notre structure.

Pour des couches d'InGaN et de GaN crues de manière cohérente sur le substrat InGaNOS, l'expression de l'état de contrainte dans le plan ϵ_{xx} est définie de la manière suivante :

$$\epsilon_{xx} = \frac{a_{InGaNOS} - \langle a \rangle}{\langle a \rangle} \quad (2.1)$$

où $a_{InGaNOS}$ correspond au paramètre de maille du substrat InGaNOS, et $\langle a \rangle$ le paramètre de maille moyen des couches d'InGaN et de GaN dans la zone active. Il s'exprime ainsi :

$$\langle a \rangle = \frac{a_{PQ}t_{PQ} + a_{BQ}t_{BQ} + a_{Cap}t_{Cap}}{t_{QW} + t_{QB} + t_{Cap}} \quad (2.2)$$

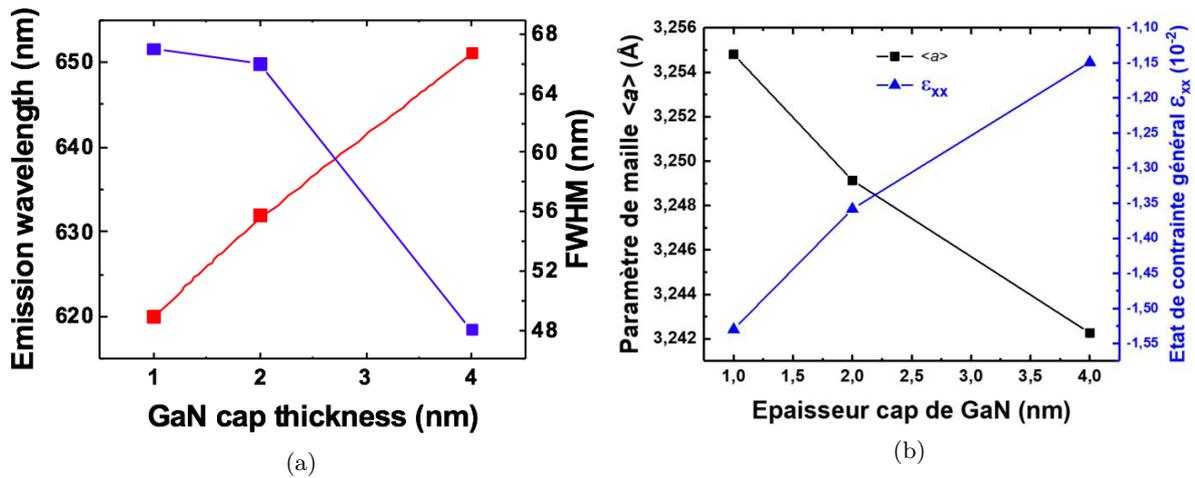


FIGURE 2.22 – (a) Longueur d’onde d’émission de PL (courbe rouge) et de sa largeur à mi-hauteur (courbe bleue) de puits quantiques $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ sur InGaNOS 3.205 \AA , en fonction de l’épaisseur du cap de GaN et (b) Variation du paramètre de maille (courbe noire) et état de contrainte générale de la zone active (courbe bleue) en fonction de l’épaisseur du cap de GaN.

avec, a et t le paramètre de maille relaxé et l’épaisseur de la couche. Les épaisseurs et les teneurs en indium dans les puits quantiques (respectivement barrière) InGaN sont celles mesurées respectivement par HRSTEM et GPA dans la partie 2.2.3, et s’élèvent respectivement à 3.5 nm (resp. 7 nm en prenant en compte le cap de GaN invisible au STEM, donc 6 nm), et 39% et (resp. 10.5%).

Nous constatons ainsi, d’après la figure 2.22(b), que l’augmentation de l’épaisseur du cap situé après le puits quantique réduit l’état de contrainte générale dans la zone active. La réduction du paramètre de maille général $\langle a \rangle$ de 3.255 \AA à 3.242 \AA avec l’insertion d’un cap de GaN de 4 nm provoque en effet une diminution de la valeur de ϵ_{xx} de 1.53% à 1.15%, par rapport à un cap de GaN de 1 nm. Le cap de GaN, joue donc également un rôle de compensateur de contrainte dans notre zone active sur InGaNOS.

Ensuite, afin d’expliquer l’origine du décalage vers le rouge de 30 nm sur l’émission de PL, dans le cas du cap de GaN de 4nm (figure 2.22(a)), nous avons calculé par des simulations (simulation de la structure de bande de type fonction enveloppe et matrices de transfert) l’énergie de transition d’un puits quantiques en fonction de sa teneur en indium et de l’épaisseur du cap de GaN. Par soucis de simplification, une seule période de la zone active (puits-cap-barrière) est simulée, mais en considérant néanmoins un champ électrique interne non-nul dans le cap et la barrière, comme dans le cas de multi-puits quantiques (MPQ). Les valeurs de champ électriques dans les différentes couches ont été déterminées avec les équations suivantes :

$$F_p^{MPQ} = F_p^{SPQ} \frac{L_b + L_c}{L_b + L_c + L_p} \quad (2.3)$$

$$F_b^{MPQ} = -F_p^{SPQ} \frac{L_p}{L_b + L_c + L_p} \quad (2.4)$$

avec F_p^{SPQ} le champ électrique dans un puits quantique simple avec des barrières infinies et F_p^{MPQ} (resp. F_b^{MPQ}) le champ électrique dans le puits quantique (resp. la barrière) dans le cas de multi puits quantiques. L_p , L_b et L_c représentent l'épaisseur de chaque couche, respectivement puits, barrière et cap de GaN, dans une période de la zone active. Nous considérons que le champ électrique est identique dans le cap de GaN et la barrière InGaN. Ainsi à partir d'une valeur de champ électrique $F_p^{SPQ} = 3.7 \text{ MV.cm}^{-1}$ pour un puits quantique $\text{In}_{0.39}\text{Ga}_{0.61}\text{N}$, déterminée à partir des travaux de Lefebvre *et al.* [19] et de Cooper *et al.* [5] et ajusté en fonction de nos résultats expérimentaux, nous avons pu déterminer les énergies de transitions de notre structure.

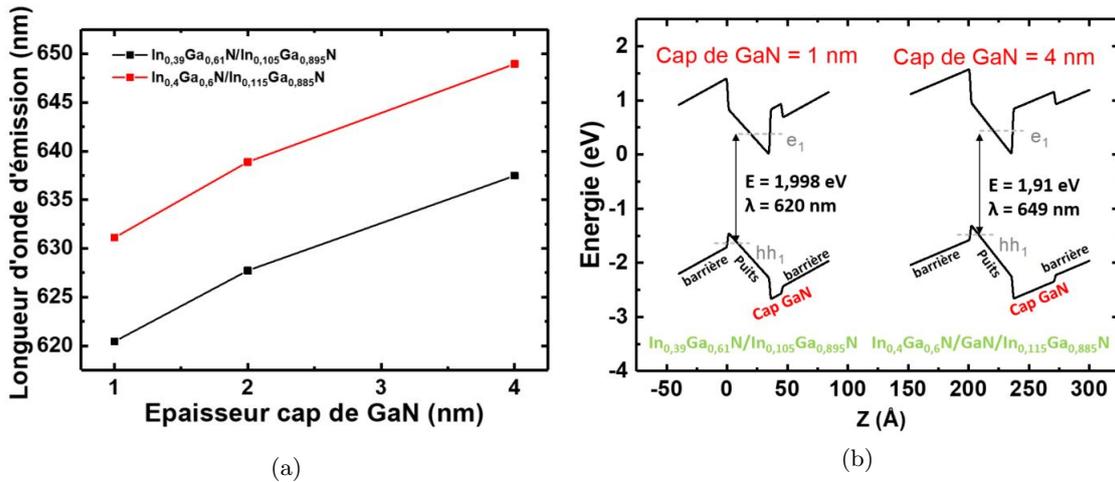


FIGURE 2.23 – (a) Simulation de la longueur d'onde d'émission des zones actives $\text{In}_{0.39}\text{Ga}_{0.61}\text{N}/\text{GaN}/\text{In}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ (en noir) et $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}/\text{GaN}/\text{In}_{0.09}\text{Ga}_{0.91}\text{N}$ (en rouge) en fonction de l'épaisseur du cap de GaN et (b) structure de bande et énergie de transition des MPQs $\text{In}_{0.39}\text{Ga}_{0.61}\text{N}/\text{In}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ et $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}/\text{GaN}/\text{In}_{0.09}\text{Ga}_{0.91}\text{N}$ pour une épaisseur de GaN de 4 nm.

La courbe noire de la figure 2.23(a) présente l'évolution de la longueur d'onde d'émission des puits quantiques $\text{In}_{0.39}\text{Ga}_{0.61}\text{N}/\text{GaN}/\text{In}_{0.105}\text{Ga}_{0.895}\text{N}$ en fonction de l'épaisseur du cap de GaN. Les simulations font état d'un décalage vers le rouge de 620 nm à 637 nm, provoqué par l'augmentation de l'épaisseur du cap de GaN de 1 à 4 nm. Si ce décalage est significatif, il reste néanmoins inférieur à celui mesuré par PL de 30 nm. Doi *et al.* remarquent dans leur étude que l'augmentation de la teneur en aluminium des barrières AlGaN de leur zone active InGaN/AlGaN, s'accompagne aussi d'une augmentation de l'incorporation d'indium dans les puits quantiques InGaN [18]. Selon eux, la réduction de l'énergie de la déformation liée au désaccord de maille dans les MPQ conduit à cette augmentation de l'incorporation d'indium dans les puits quantiques.

La modification de composition des MPQ a été pris en compte dans nos simulations, avec la hausse de la teneur en indium de 1% dans les puits et les barrières InGaN. L'évolution de la longueur d'onde d'émission des puits quantiques $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}/\text{GaN}/\text{In}_{0.115}\text{Ga}_{0.885}\text{N}$ est décrite par la courbe rouge de la figure 2.23(a). Naturellement, ces MPQ font état d'un décalage vers le rouge pour toutes les valeurs de cap de GaN. Pour une épaisseur de 4 nm du cap de GaN, l'émission atteint 649 nm. La modification de la structure de bande causée par le cap de GaN de

4 nm, voir figure 2.23(b), engendre donc une réduction de l'énergie de transition qui se traduit par un décalage de près de 30 nm avec la longueur d'onde d'émission des puits quantiques $\text{In}_{0.39}\text{Ga}_{0.61}\text{N}/\text{GaN}/\text{In}_{0.105}\text{Ga}_{0.895}\text{N}$ avec un cap de GaN de 1 nm, en accord avec les mesures de PL.

Ainsi, le cap de GaN a un effet double sur notre structure. Il permet d'abord de lisser la surface après chaque puits quantique, donc d'atténuer les fluctuations de composition, ce qui engendre une réduction de la largeur à mi-hauteur des spectres de PL. Ensuite en réduisant la contrainte générale dans les multi puits quantiques, il favorise l'incorporation d'indium dans la barrière et le puits, dont résulte un décalage vers le rouge de l'énergie de transition de la structure. Néanmoins, l'augmentation de l'épaisseur de cette couche en tension pourrait avoir une incidence sur le recouvrement des fonctions d'onde des électrons et des trous, qui n'ont pas pu être simulées dans cette étude. Cet approfondissement sur le cap de GaN intervient malheureusement après l'étude par caractérisations couplées et l'estimation d'indium dans les puits quantiques rouges, présentée partie 2.2. Dans la structure étudiée, l'épaisseur du cap de GaN n'est que de 1 nm. Si son effet dans la structure est indéniable pour l'obtention d'une émission rouge, il n'est pourtant pas visible sur les images TEM, car il est probablement "intégré" au puits quantique du fait de la diffusion des atomes d'indium dans celui-ci.

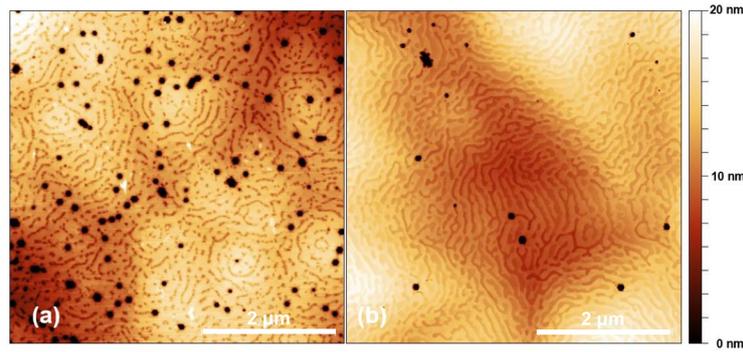
2.3.2 Puits quantiques rouges crus sur un substrat InGaNOS de meilleure qualité

Après avoir conduit l'étude approfondie sur les inhomogénéités d'émissions des puits quantiques $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$, nous avons pu disposer de nouveaux substrats InGaNOS pour nos croissances. Ceux-ci, nommés InGaNOS₂, diffèrent des précédents, nommés désormais InGaNOS₁, par leur paramètre de maille $a = 3.206$ (Å) légèrement plus grand mais surtout par la densité de V-pits plus faible dans la couche d'InGaN relaxée. Cela est dû à l'emploi d'un donneur InGaN crû sur un substrat saphir à motif (en anglais *Patterned Sapphire Substrate* ou PSS) pour sa fabrication. Ces donneurs InGaN disposent en effet d'une densité de dislocation réduite par rapport aux donneurs InGaN crû sur des substrats saphir classiques. Les caractéristiques des deux substrats sont regroupées dans le tableau suivant.

Substrat	a (Å)	d_{V-pit} (cm ⁻²)	Rq (nm)
InGaNOS ₁	3.205	$3 \cdot 10^8$	8.7
InGaNOS ₂	3.206	$6 \cdot 10^7$	4.4

TABLE 2.5 – Tableau comparatif du paramètre de maille a , de la densité de V-pits et de la rugosité de surface des substrats InGaNOS₁ et InGaNOS₂.

Les rugosités de surfaces et les densités de V-pits sont bien inférieures sur l'InGaNOS₂, avec $d_{V-pit} = 6 \cdot 10^7$ cm⁻²) et 4.4 nm, respectivement, contre $3 \cdot 10^8$ cm⁻² et 8.7 nm sur l'InGaNOS₁. Les images AFM des figures 2.24(a) et (b) rendent compte des importantes différences de qualité surfacique de ces deux substrats, avec une croissance en îlots moins prononcée dans le cas de l'InGaNOS₂.


 FIGURE 2.24 – Image AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ des surfaces des substrats (a) InGaNOs₁ et (b) InGaNOs₂.

Nous avons donc réalisé la croissance de la structure à puits quantiques InGaN/InGaN décrite en Fig. 2.7 sur ces nouveaux substrats. La température de croissance a été diminuée de 5°C pour le buffer et les puits quantiques, afin d'adapter la structure au paramètre de maille légèrement plus grand de l'InGaNOs₂. Nous avons nommé QW₁ et QW₂, les hétérostructures crues sur les substrats InGaNOs₁ et InGaNOs₂, respectivement. Les caractéristiques de ces puits quantiques sont regroupées dans le tableau 2.6.

Echantillon	d_{V-pit} (cm^{-2})	λ (nm)	IQE	LMH (nm)
QW ₁	$5.3 \cdot 10^8$	624	6.5%	58
QW ₂	$8 \cdot 10^7$	641	> 10%	80

 TABLE 2.6 – Tableau comparatif de la densité de V-pits, de la longueur d'onde d'émission, des valeurs d'IQE et LMH à 290K des échantillons QWs₁ et QWs₂.

La figure 2.25(a) présente les spectres de PL à différentes températures, de 25K à 290K. La longueur d'onde d'émission centrale se décale de 634 nm à 641 nm, de 23K à 290K. À 290K, la largeur à mi-hauteur est de 80 nm, voir figure 2.25(d). Les mesures d'IQE ont été effectuées en supposant qu'aucune recombinaison non-radiative n'est présente à basse température. Cela a été confirmé par les plateaux observés à basse température dans les cas de l'intensité PL intégrée en fonction de l'inverse de la température (figure 2.25(b)) et de l'efficacité de PL en fonction de la puissance d'excitation (figure 2.25(c)) [6]. En traçant l'efficacité normalisée de PL en fonction de la densité de puissance optique à 25K et 290K, voir figure 2.25(c), la valeur de l'efficacité de PL maximale à 290K, qui correspond à la valeur d'efficacité quantique interne (IQE), peut être déduite.

Sur les courbes d'émission de PL de la figure 2.25(a) et (d), nous observons un épaulement à 550 nm qui nous incite à émettre des réserves sur la valeur d'IQE mesurée. Cette contribution serait due aux puits épitaxiés sur les flancs des V-pits. Néanmoins, à basse température comme à température ambiante, le rapport d'intensité entre ce pic et le pic principal reste identique. Les mesures d'IQE sur cet échantillon, réalisées plusieurs fois sur des zones différentes, donnent des valeurs d'IQE comprises entre 16% et 20%. Nous estimons ainsi qu'une valeur d'IQE déduite à 290K supérieure à 10%, pour une longueur d'onde centrale à 641 nm, peut être considérée comme fiable. Cette valeur représente près du double de celle obtenue sur l'InGaNOs₁. Le décalage

vers le rouge de 16 nm témoigne d'une meilleure incorporation d'indium que l'on attribue à la réduction du *compositional pulling effect* grâce au paramètre de maille $a = 3.206 \text{ \AA}$. Toutefois, la LMH de 80 nm laisse à penser là encore que de nombreuses contributions composent le spectre d'émission de ces puits quantiques.

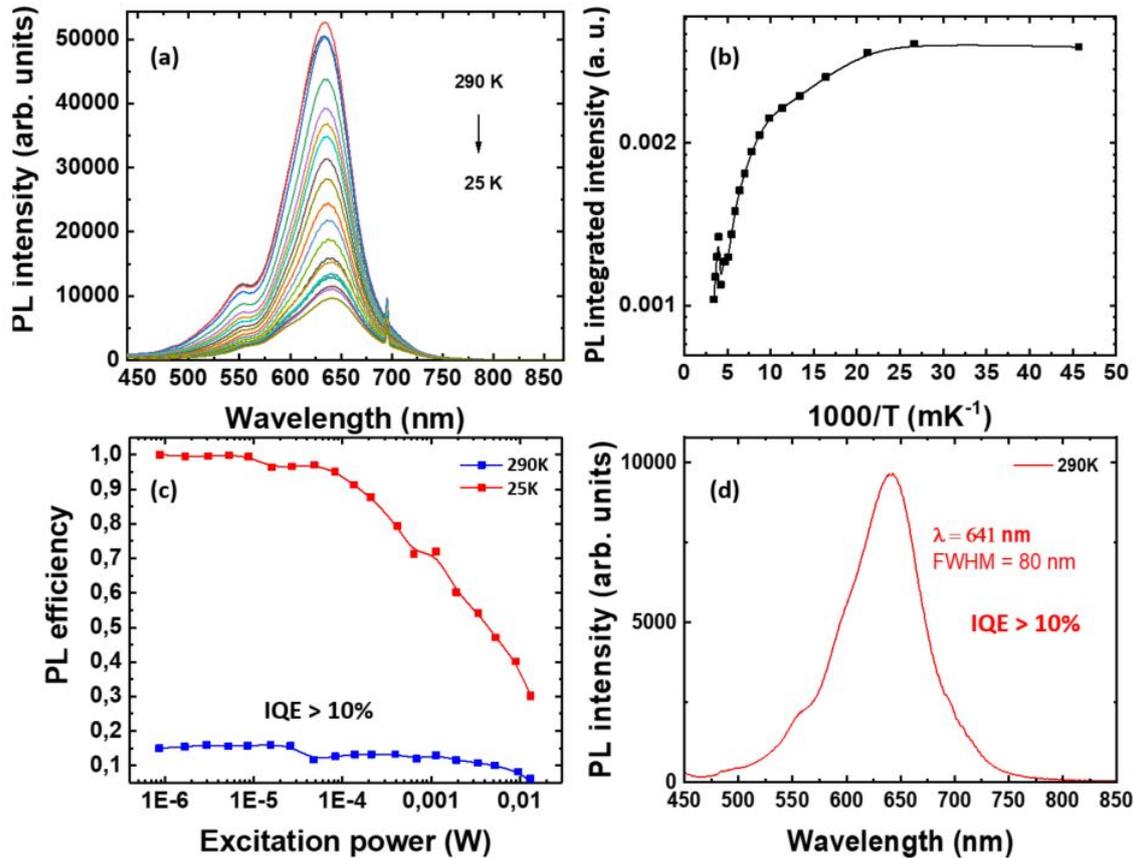


FIGURE 2.25 – Pour les puits quantiques $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ crus sur InGaNO_2 (a) spectres de PL de 20K à 290K, (b) intensité intégrée de PL en fonction de l'inverse de la température, (c) efficacité normalisée de PL en fonction de la densité de puissance optique à 20K et 290K et (d) spectre de PL à 290K centré à 641 nm.

Des cartographies de CL à température ambiante ont été également réalisées sur l'échantillon QW_2 et sont comparées à celles obtenues sur QW_1 . Les images MEB des surfaces, Fig. 2.26(a) et (b), font état d'une forte réduction de la densité de V-pits qui chute de $5.3 \cdot 10^8$ à $8 \cdot 10^7$, respectivement.

Les cartographies de CL en longueur d'onde Fig. 2.26(c) et (d), pour respectivement QW_1 et QW_2 , présentent des échelles sur les mêmes gammes spectrales, afin de comparer les émissions des deux structures. Cette comparaison révèle que les régions à grande longueur d'onde d'émission, c'est-à-dire pour $\lambda > 600 \text{ nm}$, sont plus fréquentes sur l'échantillon QW_2 (Fig. 2.26(d)) que sur l'échantillon QW_1 (Fig. 2.26(c)), comme attendu en raison de la différence de longueur d'onde d'émission de PL. Cela signifie en outre que l'utilisation d'un substrat disposant d'une plus faible densité de V-pits conduit à la croissance de puits quantiques à forte teneur en indium plus homogènes pour une émission à grande longueur d'onde. La cartographie de CL en longueur

d'onde de la Fig. 2.26(e) dispose quant à elle d'une échelle sur une gamme spectrale adaptée, couvrant toutes les contributions de l'émission des puits quantiques QW_2 . Ainsi, malgré l'obtention d'une valeur d'IQE élevée, le paramètre de maille du substrat $InGaNOs_2$ n'est toujours pas suffisamment grand pour une émission parfaitement homogène. En effet, en l'absence d'une forte densité de V-pits, la LMH de 80 nm du spectre de PL atteste encore des nombreuses contributions composant le spectre d'émission.

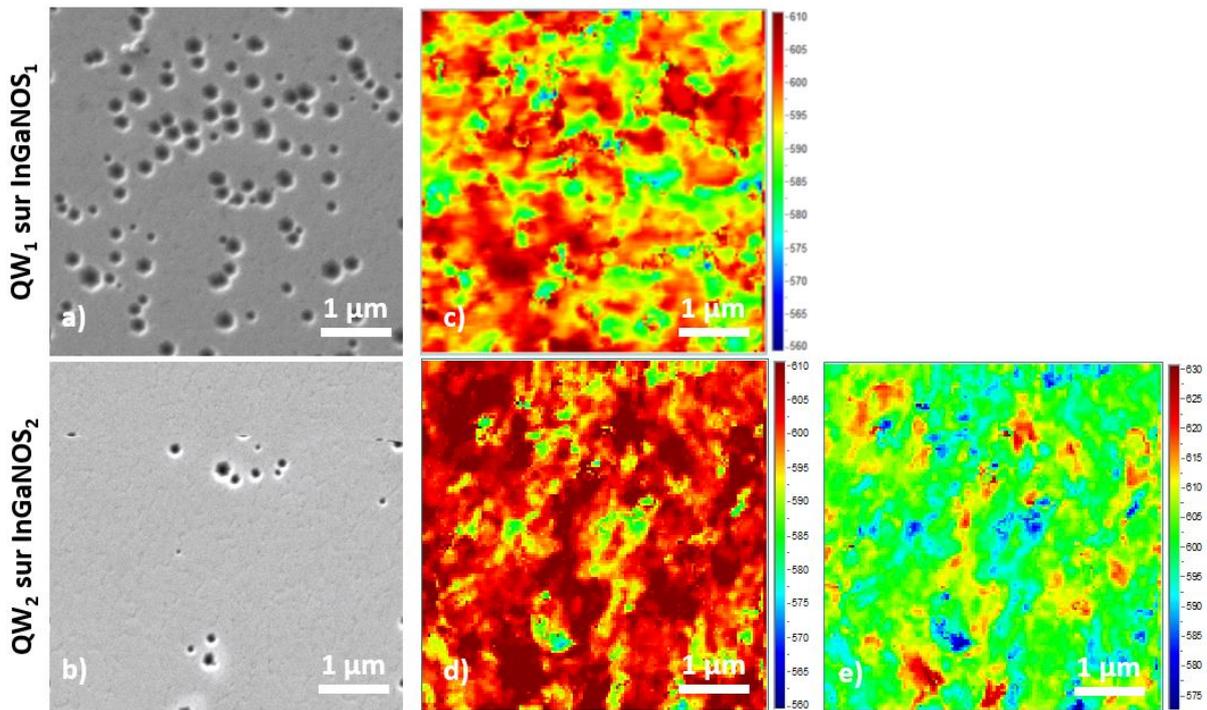


FIGURE 2.26 – Pour les puits quantiques $In_xGa_{1-x}N/In_yGa_{1-y}N$ crus sur les substrats $InGaNOs_1$ (QW_1) et $InGaNOs_2$ (QW_2), respectivement, (a) et (b) images MEB $5 \times 5 \mu m^2$ des surfaces sondées, (c) et (d) les cartographies de CL en longueur d'onde correspondantes. Les échelles des cartographies de CL sont volontairement identiques sur (c) et (d) pour une meilleure comparaison. La cartographie de CL en longueur d'onde (e) est identique à (d) mais dispose d'une échelle sur une gamme spectrale adaptée.

Enfin, si le paramètre de maille de $3,205 \text{ \AA}$ ou $3,206 \text{ \AA}$ du substrat $InGaNOs$ nous permet d'atteindre l'émission rouge, il n'est toujours pas suffisant pour produire des puits quantiques homogènes à forte teneur en In. Le paramètre de maille dans le plan fourni par le substrat $InGaNOs$ reste trop faible pour supporter une telle concentration d'indium (39%), comme le montrent les inhomogénéités d'émission, la variabilité de la teneur en In, les formes irrégulières des puits quantiques, ainsi que l'apparition de dislocations et de V-pits dans la zone active. Néanmoins, nos résultats suggèrent qu'il est possible d'obtenir des puits quantiques épais et cohérents avec une fraction molaire d' InN aussi élevée que $39 \pm 2\%$. Cette teneur en indium est au-delà de la limite de 25% déjà démontrée sur le GaN [11]. Pour réduire l'état de contrainte dans les puits quantiques jusqu'à obtenir des couches de qualité cristalline parfaite pour une émission rouge homogène et efficace, il faudrait un paramètre de maille de $3,241 \text{ \AA}$, c'est-à-dire l'équivalent d'une teneur en In de 15% [17]. Pour un tel paramètre de maille, l'accommodation de

la contrainte dans la zone active devrait être équivalente à celle dans les puits quantiques bleus crus sur GaN. Des efforts et des études supplémentaires sont nécessaires pour créer un substrat avec un paramètre de maille approprié pour accommoder les puits quantiques en InGaN avec une fraction molaire élevée en InN, adaptée à une émission rouge efficace, tout en limitant la contrainte compressive dans les puits quantiques.

2.3.3 Macro et micro-LEDs rouges

Finalement, des structures LEDs complètes ont été crues sur le substrat InGaNOS₂. Les puits quantiques de ces LEDs disposent des mêmes conditions de croissance que celles de la structure QW₂, voir le tableau 2.6. Afin d'obtenir un dispositif émetteur complet, une couche bloquant les électrons (EBL) en AlGaIn, ainsi que deux couches d'InGaIn avec deux valeurs de dopage p différentes sont rajoutées à la structure, voir la figure 2.27(a). Les couches de p -InGaIn ont été dopées avec du Mg et disposent d'une teneur en indium de 3%.

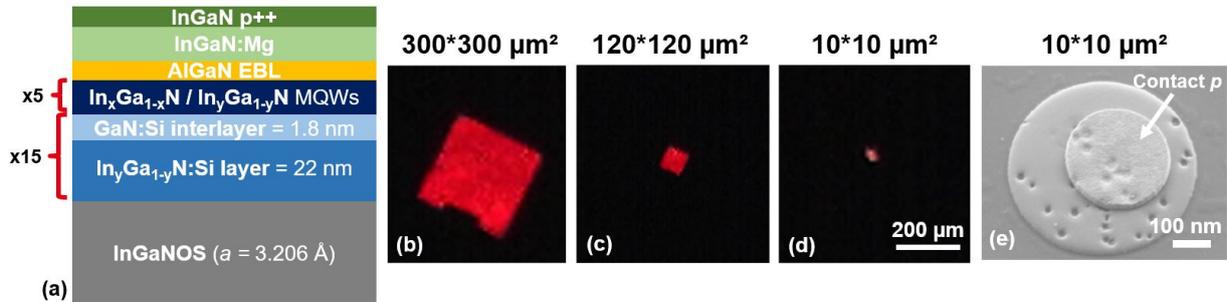


FIGURE 2.27 – (a) Schéma de la structure LED tout InGaIn sur InGaNOS, photographies de l'électroluminescence rouge des LEDs (face émissive) pour des tailles de puce de (b) 300*300 μm^2 , (c) 120*120 μm^2 , (d) de 10 μm de diamètre et (e) image MEB de la micro-LED de 10 μm de diamètre.

Après le recuit thermique de l'échantillon pour activer la couche de p -InGaIn, les LEDs ont été processées de la manière suivante. Tout d'abord, un dépôt SiN/SiO₂ remplit les V-pits d'isolant. Ce procédé nommé *V-pit filling* (VPF), développé au sein du laboratoire, permet de réduire le courant de fuite ainsi que d'augmenter la puissance optique de la structure LED puisqu'il restreint l'accès aux canaux de conduction parasites que représentent les V-pits. Ensuite, un polissage mécanique et chimique (CMP) manuel de la surface est réalisé, afin de supprimer le SiN/SiO₂ de la surface et ainsi que seuls les V-pits soient remplis d'isolant. Une première lithographie est réalisée, pour définir le contour des mésas. Une deuxième lithographie intervient avant le dépôt du contact p (Ni, 2 nm - Au, 20 nm). Ce dernier est recuit à 460°C sous N₂ durant 5 minutes. Les couches de p InGaIn et les multi puits quantiques sont ensuite gravées (gravure ionique réactive) pour atteindre le n -InGaIn avant le dépôt du contact n . Enfin, une troisième lithographie est réalisée pour le dépôt du contact n (Ti, 15 nm - Al, 220 nm - Ni, 40 nm - Au, 200 nm). Grâce à la réflectivité de contact de type p , la LED émet seulement en face arrière.

Deux tailles de macro-LEDs ont été réalisées : 300*300 μm^2 (figure 2.27(b)) et 120*120 μm^2 (figure 2.27(c)), ainsi qu'une micro-LED de 10 μm de diamètre (figure 2.27(d) et (e)). C'est la micro-LED de 10 μm^2 de diamètre qui présente les meilleurs résultats avec une émission centrale

d'électroluminescence à 625 nm à température ambiante, avec une LMH de 57 nm, voir figure 2.28. La valeur d'efficacité quantique externe (EQE) de cette micro-LED est déduite des mesures de puissance optique. C'est un rapport entre la puissance optique et la densité de courant qui tient compte l'énergie des photons. La valeur d'EQE déduite s'élève à 0.14% pour un courant d'injection de 8 A.cm^{-2} et pour une surface d'injection de courant de $2 \mu\text{m}$ de diamètre. A titre de comparaison, l'état de l'art de l'EQE des micro-LEDs à base d'InGaN se situe à 0.2% (courant d'injection de 10 A.cm^{-2}) pour des mésas de GaN poreux de $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ obtenues par Pasayat *et al.* [20]. L'état de l'art des micro-LEDs à base d'AlInGaP est détenu par Wong *et al.*, pour des micro-LEDs de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ émettant à une longueur d'onde supérieure 600 nm avec une puissance optique de 2 mW.mm^{-2} (la longueur d'onde et l'EQE ne sont pas renseignés) [21].

Plusieurs raisons peuvent expliquer cette faible valeur d'EQE. L'EQE est le résultat du produit de l'IQE optique, du rendement d'injection et du rendement d'extraction. Dans le cas de la structure LED avec l'ajout de la couche p -InGaN, l'IQE est en fait réduit à 6%, probablement en raison d'une diffusion des atomes de Mg dans les MPQs ou du fait de la dégradation des MPQs sous la plus haute température de croissance du p -InGaN.

Ainsi, la diminution de l'IQE de la structure LED engendre une diminution de l'EQE. Ensuite, le rendement d'extraction a été calculé inférieur à 4% par des simulations Finite Difference Time Domain (FDTD), en raison de la présence à la fois du substrat saphir et de l'oxyde de l'InGaNOS. Ainsi en comparaison avec une structure classique sur substrat saphir, une partie des photons sont en plus guidés dans l'oxyde et ne participent pas à l'électroluminescence de la LED. Une amélioration du rendement d'extraction en supprimant le substrat saphir et l'oxyde devrait déjà permettre d'améliorer grandement l'EQE. Cependant, bien que l'émission rouge soit obtenue, la présence de V-pits en surface de la LED, suggère qu'un substrat au paramètre de maille encore plus grand serait nécessaire pour améliorer la puissance optique et réduire les fuites de courant dues aux V-pits.

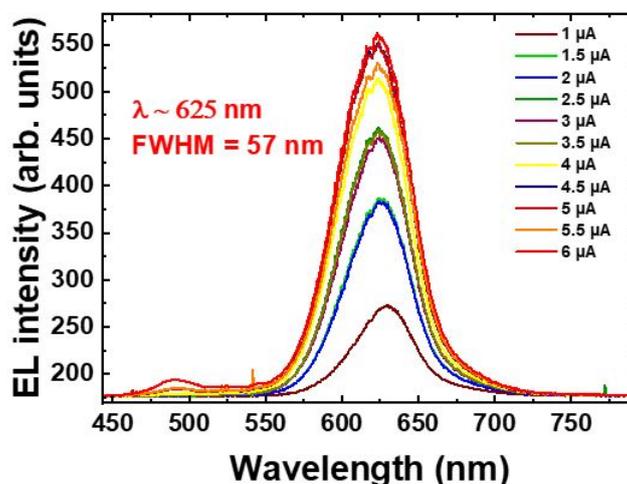


FIGURE 2.28 – Spectres d'EL de la micro-LED $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ en fonction du courant injecté.

2.3.4 Conclusion intermédiaire

Nous avons dans un premier temps étudié l'impact que pouvait avoir une fine couche de GaN située entre le puits quantiques et la barrières, selon son épaisseur. Il s'avère que ce cap de GaN engendre un décalage vers le rouge de l'émission de PL de près de 30 nm, tout en réduisant la largeur à mi-hauteur des spectres de 20 nm, lorsque son épaisseur passe de 1 à 4 nm. Cette couche de GaN en tension sur InGaDOS a pour effet de lisser la surface après la croissance de chaque puits quantique mais aussi de réduire la contrainte générale dans la zone active. Des simulations de structure de bande confirment que cette réduction de la contrainte engendre un décalage vers le rouge mais aussi une hausse de l'incorporation d'indium dans les puits et les barrières quantiques.

Dans un second temps, une autre structure tout InGaN crue sur un substrat InGaDOS avec un paramètre de maille $a = 3.206 \text{ \AA}$ et une plus faible densité de V-pits présente un IQE supérieur à 10%. Cela prouve qu'outre le paramètre de maille a de la couche d'InGaN relaxée, sa densité de V-pits est à prendre en compte en priorité. Néanmoins, l'émission de CL demeure inhomogène, rappelant qu'une émission rouge efficace ne sera obtenu qu'en diminuant fortement l'état de contrainte dans les puits quantiques et donc par le biais d'un substrat au paramètre de maille a plus grand.

Enfin, des macro et micro-LEDs complètes sont réalisées. La micro-LED de 10 μm de diamètre présente une émission centrale d'électroluminescence centrée à 625 nm avec une largeur à mi-hauteur de 57 nm, à température ambiante. L'EQE déduit des mesures de puissance optique s'élève à 0.14% pour un courant d'injection de 8 A.cm^{-2} et pour une surface d'injection de courant de 2 μm de diamètre.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous démontrons la possibilité d'atteindre émettre à grande longueur d'onde avec une structure comprenant des puits quantiques à base d'InGaN, crus sur un substrat InGaN relaxé. Nous utilisons en effet un substrat nommé InGaNOS, qui dispose d'une couche d'InGaN partiellement relaxée en surface dont le paramètre de maille a s'élève à 3.205 Å. La structure que nous épitaxions est composée d'un buffer à super-réseau InGaN/GaN, permettant de combler les V-pits originaux du substrat, et de puits quantiques InGaN/InGaN. Cette structure, lorsqu'elle est crue sur InGaNOS, présente une émission de PL centrée à 624 nm avec un IQE de 6.5% à 300K, soit un décalage vers le rouge de 85 nm par rapport à cette même structure crue sur GaN. Celui-ci est attribué à une différence d'épaisseur des couches de la zone active mais aussi à un meilleur taux d'incorporation d'indium sur InGaNOS, avec la réduction du compositional pulling effect.

Des cartographies de CL montrent toutefois que l'émission est inhomogène, et une étude couplant caractérisations optiques en surface et structurales en vue de coupe sur trois zones d'intérêt révèle que les puits émettant à plus courte longueur d'onde sont inhomogènes, notamment du fait de l'apparition de dislocations traversantes à partir du premier puits quantique. Dans la zone émettant à grande longueur d'onde avec des puits quantiques de bonne qualité cristalline, une estimation de la teneur en indium de 39% est obtenue grâce à des mesures de déformation par GPA. Ce résultat démontre la possibilité de faire croître de couche d'InGaN cohérente avec une concentration en indium supérieure à 25% sur un substrat InGaN relaxé.

Enfin, nous avons aussi discuté des améliorations possibles de cette structure émettrice. L'insertion d'un cap de GaN épais après le puits quantique, qui permet de réduire l'état de contrainte général dans la zone active et d'améliorer l'incorporation d'indium, entraîne donc un décalage vers la rouge de l'émission de PL. Également, des puits quantiques InGaN/InGaN crus sur un InGaNOS avec une densité de V-pits réduite et un paramètre de maille a offre une émission de PL centrée à 641 nm avec un IQE supérieur à 10%, démontrant l'importance de la qualité cristalline des couches d'InGaN du substrat InGaNOS. Finalement, une micro-LED complète d'un diamètre de 10 μm réalisée, dont l'EQE déduit des mesures de puissance optique s'élève à 0.14% pour un courant d'injection de 8 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et pour une surface d'injection de courant de 2 μm de diamètre.

Ces résultats démontrent la possibilité de fabriquer des micro-LEDs émettant dans le rouge sur des substrats InGaNOS. Toutefois, nous avons mesuré l'importance du paramètre de maille a et de la qualité cristalline des couches d'InGaN relaxé en surface des substrats InGaNOS. Le chapitre suivant portera donc sur la conception d'un donneur InGaN pour l'élaboration de substrats InGaNOS de bonne qualité cristalline tout en disposant d'un plus grand paramètre de maille a .

	a (Å)	c (Å)	ν
GaN	3.1896	5.1855	0.183
InN	3.538	5.703	0.272

TABLE 2.7 – Tableau des caractéristiques du spectre d'émission de CL des puits quantiques correspondant à chacune des trois zones étudiées.

Références du chapitre 2

- [1] A. Even, "In incorporation improvement in InGaN based active region using InGaN pseudo substrate for monolithic white LED application," p. 238.
- [2] "Free Standing GaN Substrates | Lumilog | <https://www.lumilog.com/products/free-standing>."
- [3] A. Dussaigne, F. Barbier, B. Samuel, A. Even, R. Templier, F. Lévy, O. Ledoux, M. Rozhavskaia, and D. Sotta, "Strongly reduced V pit density on InGaNOS substrate by using InGaN/GaN superlattice," *Journal of Crystal Growth*, vol. 533, p. 125481, Mar. 2020.
- [4] A. Even, G. Laval, O. Ledoux, P. Ferret, D. Sotta, E. Guiot, F. Levy, I. C. Robin, and A. Dussaigne, "Enhanced In incorporation in full InGaN heterostructure grown on relaxed InGaN pseudo-substrate," *Applied Physics Letters*, vol. 110, p. 262103, June 2017.
- [5] D. Cooper, V. Boureau, A. Even, F. Barbier, and A. Dussaigne, "Determination of the internal piezoelectric potentials and indium concentration in InGaN based quantum wells grown on relaxed InGaN pseudo-substrates by off-axis electron holography," *Nanotechnology*, vol. 31, p. 475705, Sept. 2020.
- [6] S. Watanabe, N. Yamada, M. Nagashima, Y. Ueki, C. Sasaki, Y. Yamada, T. Taguchi, K. Tadatomo, H. Okagawa, and H. Kudo, "Internal quantum efficiency of highly-efficient InGaN-based near-ultraviolet light-emitting diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 83, pp. 4906–4908, Dec. 2003.
- [7] P. K. Somodi, A. C. Twitchett-Harrison, P. A. Midgley, B. E. Kardynał, C. H. W. Barnes, and R. E. Dunin-Borkowski, "Finite element simulations of electrostatic dopant potentials in thin semiconductor specimens for electron holography," *Ultramicroscopy*, vol. 134, pp. 160–166, Nov. 2013.
- [8] D. Cooper, C. Ailliot, J.-P. Barnes, J.-M. Hartmann, P. Salles, G. Benassayag, and R. E. Dunin-Borkowski, "Dopant profiling of focused ion beam milled semiconductors using off-axis electron holography; reducing artifacts, extending detection limits and reducing the effects of gallium implantation," *Ultramicroscopy*, vol. 110, pp. 383–389, Apr. 2010.
- [9] M. de la Mata, C. Magen, J. Gazquez, M. I. B. Utama, M. Heiss, S. Lopatin, F. Furtmayr, C. J. Fernández-Rojas, B. Peng, J. R. Morante, R. Rurali, M. Eickhoff, A. Fontcuberta i Morral, Q. Xiong, and J. Arbiol, "Polarity Assignment in ZnTe, GaAs, ZnO, and GaN-AlN Nanowires from Direct Dumbbell Analysis," *Nano Letters*, vol. 12, pp. 2579–2586, May 2012.

- [10] T. M. Smeeton, M. J. Kappers, J. S. Barnard, M. E. Vickers, and C. J. Humphreys, "Electron-beam-induced strain within InGaN quantum wells : False indium "cluster" detection in the transmission electron microscope," *Applied Physics Letters*, vol. 83, pp. 5419–5421, Dec. 2003.
- [11] L. Lymperakis, T. Schulz, C. Freysoldt, M. Anikeeva, Z. Chen, X. Zheng, B. Shen, C. Chèze, M. Siekacz, X. Q. Wang, M. Albrecht, and J. Neugebauer, "Elastically frustrated rehybridization : Origin of chemical order and compositional limits in InGaN quantum wells," *Physical Review Materials*, vol. 2, Jan. 2018.
- [12] S. S. Pasayat, C. Gupta, D. Acker-James, D. A. Cohen, S. P. DenBaars, S. Nakamura, S. Keller, and U. K. M. and, "Fabrication of relaxed InGaN pseudo-substrates composed of micron-sized pattern arrays with high fill factors using porous GaN," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 34, p. 115020, Oct. 2019.
- [13] S. S. Pasayat, C. Gupta, Y. Wang, S. P. DenBaars, S. Nakamura, S. Keller, and U. K. Mishra, "Compliant Micron-Sized Patterned InGaN Pseudo-Substrates Utilizing Porous GaN," *Materials*, vol. 13, p. 213, Jan. 2020.
- [14] F. C.-P. Massabuau, P. Chen, M. K. Horton, S. L. Rhode, C. X. Ren, T. J. O'Hanlon, A. Kovács, M. J. Kappers, C. J. Humphreys, R. E. Dunin-Borkowski, and R. A. Oliver, "Carrier localization in the vicinity of dislocations in InGaN," *Journal of Applied Physics*, vol. 121, p. 013104, Jan. 2017.
- [15] M. Watanabe and D. B. Williams, "The quantitative analysis of thin specimens : a review of progress from the Cliff-Lorimer to the new zeta-factor methods," *Journal of microscopy*, vol. 221, no. 2, pp. 89–109, 2006.
- [16] M. J. Hÿtch, J.-L. Putaux, and J.-M. Pénisson, "Measurement of the displacement field of dislocations to 0.03 Å by electron microscopy," *Nature*, vol. 423, pp. 270–273, May 2003.
- [17] T. K. Sharma and E. Towe, "On ternary nitride substrates for visible semiconductor light-emitters," *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 191105, May 2010.
- [18] T. Doi, Y. Honda, M. Yamaguchi, and H. Amano, "Strain-Compensated Effect on the Growth of InGaN - AlGaIn Multi-Quantum Well by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 52, p. 08JB14, Aug. 2013.
- [19] P. Lefebvre, A. Morel, M. Gallart, T. Taliercio, J. Allègre, B. Gil, H. Mathieu, B. Damilano, N. Grandjean, and J. Massies, "High internal electric field in a graded-width InGaIn/GaN quantum well : Accurate determination by time-resolved photoluminescence spectroscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 78, pp. 1252–1254, Feb. 2001.
- [20] S. S. Pasayat, C. Gupta, M. S. Wong, R. Ley, M. J. Gordon, S. P. DenBaars, S. Nakamura, S. Keller, and U. K. Mishra, "Demonstration of ultra-small ($<10 \mu\text{m}$) 632 nm red InGaIn micro-LEDs with useful on-wafer external quantum efficiency ($>0.2\%$) for mini-displays," *Applied Physics Express*, vol. 14, p. 011004, Jan. 2021.
- [21] M. S. Wong, J. A. Kearns, C. Lee, J. M. Smith, C. Lynsky, G. Lheureux, H. Choi, J. Kim, C. Kim, S. Nakamura, S. Nakamura, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and S. P. DenBaars, "Improved performance of AlGaInP red micro-light-emitting diodes with sidewall treatments," *Optics Express*, vol. 28, pp. 5787–5793, Feb. 2020. Publisher : Optical Society of America.

3

Développement d'un donneur InGaN pour les pseudo-substrats relaxés

La structure tout InGaN sur InGaNOS, détaillée dans le chapitre précédent, nous permet, par le biais de puits quantiques à base d'InGaN à forte concentration en indium, d'obtenir une émission à 641 nm avec un IQE supérieur à 10%, à 300K. L'étude approfondie menée sur une autre structure émettrice sur InGaNOS a montré que les inhomogénéités de composition et d'épaisseur des puits quantiques conditionnent leur émission. Ces inhomogénéités sont créées dans la zone active en raison de la contrainte compressive excessive à laquelle sont soumis les puits quantiques à forte teneur en indium. Pour réduire cette contrainte compressive, le paramètre de maille a de la couche d'InGaN du substrat doit être agrandi, idéalement jusqu'à $a = 3.241 \text{ \AA}$ [1]. Cependant, il n'existe actuellement pas de substrat InGaNOS avec un tel paramètre de maille. Ceux auxquels nous avons eu accès ont un paramètre de maille maximal de 3.206 \AA et l'efficacité des puits quantiques est de ce fait fortement corrélée à la qualité cristalline de la couche d'InGaN relaxée du substrat. En effet, en plus des V-pits et des dislocations créés dans les puits quantiques, d'autres proviennent directement du substrat InGaNOS. Afin de limiter la présence de ces défauts dans la zone active deux approches ont été à l'étude. La première consiste à continuer à parfaire l'efficacité du buffer à super-réseau InGaN/GaN pour limiter la propagation des V-pits originaires du substrat et pour obtenir une bonne morphologie de surface. La seconde consiste quant à elle à réaliser la croissance d'une couche épaisse d'InGaN ($> 200 \text{ nm}$) à forte teneur en indium ($x_{In} > 8\%$) et faible densité de V-pits ($< 10^8 \text{ cm}^{-2}$), qui pourra être employée, entre autres, comme donneur InGaN pour la fabrication d'un substrat InGaNOS de haute qualité cristalline. Nous verrons qu'une telle couche d'InGaN peut être crue en insérant une sous-couche d'AlGaIn et que cela occasionne l'apparition de dislocations misfit à l'interface InGaN/AlGaIn.

3.1 Essais d'amélioration des buffers à super-réseau InGaN/GaN sur InGaNOS

3.1.1 En quête d'une meilleure morphologie sur InGaNOS : des essais infructueux

Les premières études de cette thèse se sont donc portées sur la partie buffer de la structure LED. Nous avons mené de nombreuses campagnes de croissance sur le buffer à super-réseau InGaN/GaN avec toujours pour objectif principal d'obtenir une meilleure morphologie de surface. Cette morphologie est primordiale puisque celle-ci aura beaucoup d'influence sur la qualité des puits quantiques crus à la suite, plus particulièrement sur leur homogénéité. Nous avons donc cherché à observer l'impact des paramètres de croissance sur la morphologie de surface des buffers InGaN à interlayers de GaN. Nous avons investigué l'influence de la vitesse et la température de croissance.

3.1.1.1 Vitesse de croissance

Le buffer InGaN à interlayers de GaN dont nous réalisons la croissance directement sur les substrats InGaNOS présente une faible vitesse de croissance. Celle-ci est en effet de l'ordre de 50 nm.h^{-1} . Avec une épaisseur de plus de 350 nm, le buffer de notre structure tout InGaN nécessite une durée de croissance de près de sept heures. Nous avons cherché à augmenter cette vitesse de croissance et observer s'il en découlait une dégradation de la qualité cristalline du buffer. Néanmoins, il est nécessaire que cette augmentation de la vitesse de croissance se fasse de manière modérée. En effet, les faibles vitesses de croissance des couches d'InGaN permettent de compenser la réduction de l'efficacité de craquage de l'ammoniac aux basses températures.

Lors d'une croissance par MOCVD, la vitesse de croissance est déterminée par les flux des gaz précurseurs dans la chambre. Ainsi, afin de doubler la vitesse de croissance nous avons doublé le flux des organo-métalliques, TEGa et TMIn, idem pour tripler la vitesse de croissance. Pour conserver l'épaisseur des couches, les temps de croissance ont été divisés par deux et par trois, respectivement. Nous avons ensuite adapté le flux d'indium pour que les échantillons aient une teneur en indium similaire et soient ainsi comparables entre eux. En effet, les dégradations surfaciques et cristallines que nous observons dans cette étude ne sont, dans un premier temps, pas liées directement à la vitesse de croissance mais à la concentration en indium dans les buffers. Nous chercherons donc par la suite à obtenir des buffers avec des concentrations en indium semblables afin de pouvoir comparer de manière fiable les vitesses de croissance. Toutes les caractéristiques des échantillons de cette étude sont résumées dans le tableau 3.2. Lors des croissances, nous avons placé un morceau de substrat InGaNOS ainsi qu'un template GaN à titre comparatif. Les résultats que nous étudions en détails sont ceux obtenus sur les substrats InGaNOS.

Tout d'abord, nous constatons que doubler et tripler le flux des organo-métalliques a effectivement une incidence directe sur la vitesse de croissance. Alors que celle-ci est de 44 nm.h^{-1} pour l'échantillon A, elle s'élève ensuite à 84 nm.h^{-1} et 113 nm.h^{-1} , pour les échantillon B et C₁.

Échantillon	v (nm.h ⁻¹)	Rapport III/V	λ (nm)	d_{V-pits} (cm ⁻²)	Rq (nm)	RC (arcsec)
A	44	référence	382	$3 \cdot 10^7$	1,7	1149
B	84	x2	391	$5,5 \cdot 10^8$	9,8	1331
C₁	113	x3	400	$6,8 \cdot 10^8$	10,3	1434

TABLE 3.1 – Tableau comparatif des conditions de croissance et des caractéristiques des différents échantillons de cette étude, avec v , la vitesse de croissance, Flux(In), le flux d'indium, λ , la longueur d'onde d'émission de PL, d_{V-pits} , la densité de V-pit, Rq, la rugosité de surface, et RC, la LMH des rocking curves sur la raie (002) .

Nous notons également sur les mesures de photoluminescence un décalage vers le rouge du pic d'émission de bord de bande du buffer InGaN avec l'augmentation de la vitesse de croissance. A l'origine, l'émission de PL du buffer était de 382 nm puis s'est élevé à 391 nm et 400 nm pour des vitesses de croissance doublées et triplées, respectivement. Ce décalage de l'émission de photoluminescence correspond, entre autres, à l'augmentation de la concentration en indium dans la couche, voir le tableau 3.2. Même s'il nous est impossible via les spectres de photoluminescence d'évaluer rigoureusement la teneur en indium des buffers, ce décalage vers le rouge suggère que la vitesse de croissance joue un rôle dans l'incorporation d'indium. Cette tendance est confirmée par des spectres $2\theta-\omega$ réalisés par DRX sur les buffers crus sur templates GaN estimant l'augmentation de la concentration en indium avec la vitesse de croissance, voir la figure 3.1. Les mesures de DRX sur substrat InGaNOS sont inexploitable car trop bruitées, c'est pourquoi nous nous appuyons sur les mesures réalisées sur les templates GaN présents dans la chambre au moment de la croissance pour confirmer que le décalage vers le rouge de l'émission de photoluminescence traduit effectivement une augmentation de la teneur en indium dans les buffers.

Les rocking curves sur la raie (002) des échantillons crus sur substrat InGaNOS permettent quant à elles d'avoir des informations sur la mosaïcité des couches. Nous comparons ainsi les LMH des rocking curve des buffers, reportées dans le tableau 3.2, et constatons également une augmentation de celles-ci avec la vitesse de croissance, passant de 1149 arcsec pour l'échantillon A à 1331 et 1434 arcsec pour les échantillons B et C₁, respectivement.

Ensuite, les mesures AFM des surfaces des échantillons A, B et C₁ ont montré que les densités de V-pits en surface augmentent fortement avec la vitesse de croissance puisque celle-ci passe de $3 \cdot 10^7$ cm⁻² pour la vitesse de croissance standard à $5.5 \cdot 10^8$ cm⁻² et $6.3 \cdot 10^8$ cm⁻² pour des vitesses respectivement doublées et triplées, voir le tableau 3.2. La rugosité de la surface est évidemment affectée par ces nombreux V-pits, celle-ci était de 1.7 nm pour l'échantillon A à la vitesse standard alors qu'elle est de 9.8 et 10.6 nm respectivement, pour les échantillons B et C₁.

Afin de pouvoir réellement mesurer l'impact de la vitesse de croissance sur la qualité cristalline du buffer, il a fallu réduire la concentration en indium dans le buffer. Nous diminuons ainsi le flux de TMIn injecté dans la chambre, en le divisant par deux pour l'échantillon C₂, puis par quatre pour l'échantillon C₃. L'impact de cette variation de flux est notable sur les longueurs d'onde des pics d'émission du bord de bande de l'InGaN obtenus par photoluminescence, voir

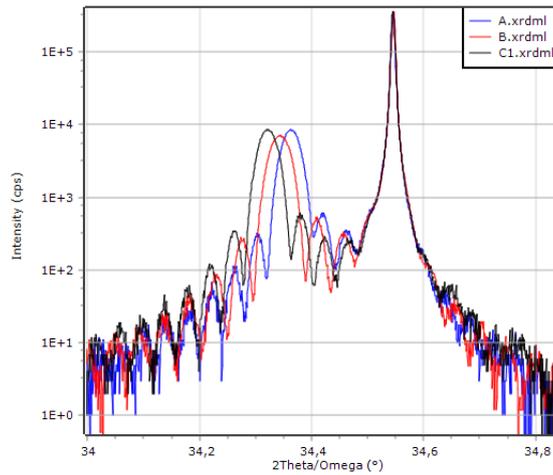


FIGURE 3.1 – Spectres $2\theta \omega$ sur la raie (002) des buffers InGaN crus sur template GaN des échantillons A (en bleu), B (en rouge) et C_1 (en noir). Le décalage du pic de la couche d’InGaN vers les plus petits angles témoigne d’une plus grande incorporation d’indium dans le buffer.

Échantillon	v (nm.h $^{-1}$)	Flux(In)	λ (nm)	d_{V-pits} (cm $^{-2}$)	Rq (nm)	RC (arcsec)
C_1	113	référence	400	$6,8 \cdot 10^8$	10,3	1434
C_2	80	/2	394	$8,9 \cdot 10^8$	10,6	1351
C_3	97	/4	379	$1,7 \cdot 10^8$	12,2	1283

TABLE 3.2 – Tableau comparatif des conditions de croissance et des caractéristiques des différents échantillons de cette étude, avec v , la vitesse de croissance, Flux(In), le flux d’indium, λ , la longueur d’onde d’émission de PL, d_{V-pits} , la densité de V-pit, Rq, la rugosité de surface, et RC, la LMH des rocking curves sur la raie (002) .

le tableau 3.2. L’échantillon C_3 présente une longueur d’onde du pic d’émission de 379 nm, proche de celle du buffer à vitesse standard, s’élevant à 383 nm ; nous considérons ici que les concentrations en indium sont suffisamment proches dans ces deux buffers pour qu’ils soient comparables. La diminution du flux d’indium a néanmoins pour autre conséquence de diminuer la vitesse de croissance. Alors qu’elle était auparavant triplée, elle est, après ces ajustements, seulement doublée et prend comme valeur 80 nm.h $^{-1}$ pour l’échantillon C_2 et 97 nm.h $^{-1}$ pour le C_3 . Par ailleurs nous retrouvons un décalage identique pour les échantillons sur template GaN. Les caractérisations structurales à venir comparent donc les échantillons A et C_3 et sont résumées dans le tableau 3.2.

En adaptant la teneur en indium dans le buffer avec l’échantillon C_3 , la densité de V-pits ne s’en trouve par amoindrie, celle-ci s’élevant à $1,7 \cdot 10^9$ cm $^{-2}$ avec l’apparition de V-pits de plus petit diamètre, voir la figure 3.2. Nous n’avons pour le moment pas trouvé d’explication à ce phénomène. La rugosité de surface chute également pour atteindre 12,2 nm contre 1,7 nm initialement.

Pour l’échantillon C_3 , la LMH de la rocking curve s’élève à 1283 arcsec, mais reste néan-

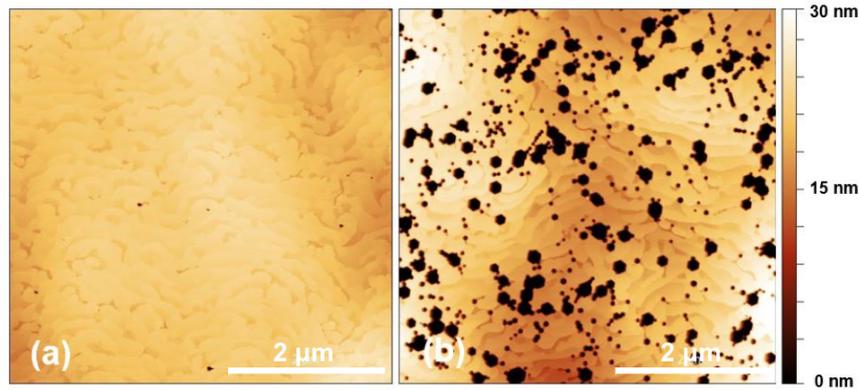


FIGURE 3.2 – Images AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ des buffers crus sur InGaNOS à concentration en indium semblables à (a) vitesse standard (échantillon A) et (b) vitesse triplée (échantillon C_3).

moins supérieure à ce que l'on obtenait pour une vitesse de croissance standard, à 1149 arcsec. Cela traduit donc la dégradation de la mosaïcité du matériau, et de la qualité cristalline avec l'augmentation de la vitesse de croissance.

Une dernière comparaison de l'impact de la vitesse de croissance a été faite en réalisant des mesures de photoluminescence en température, de 20K à 290K. On trace ensuite l'intensité intégrée en fonction de l'inverse de la température, voir Fig. 3.3. Sur ces courbes, nous appliquons des ajustements d'Arrhenius, nous donnant accès à deux énergies d'activation E_a et E_b , voir le tableau 3.3.

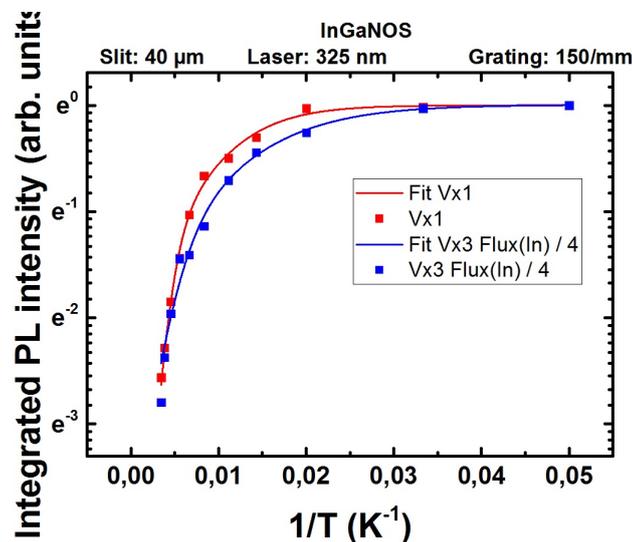


FIGURE 3.3 – Tracés des courbes d'intensité intégrée en fonction de la température et leur ajustement d'Arrhenius associés pour les buffers A, à vitesse standard (rouge), et C_3 , à vitesse triplée (bleu).

Le fait que les énergies d'activation soient plus élevées, pour les deux canaux non-radiatifs, dans le cas du buffer A, épitaxié à vitesse standard signifie que les porteurs de charge auront moins tendance à se recombiner dans les défauts que pour le buffer C_3 , à vitesse triplée. Ainsi, ces grandeurs expriment donc la présence de plus de défauts dans les couches lorsque la vi-

tesse de croissance augmente. Ceci est également confirmé par les rapports d'intensité intégrée 20K/300K qui est plus élevé avec l'augmentation de la vitesse de croissance, signifiant la baisse de recombinaisons radiatives et traduit la présence de plus de défauts dans les couches.

Échantillon	E_a (meV)	E_b (meV)	Intensité intégrée 20K/300K
A	91,5	18,1	13,0
C ₃	49,5	12,3	16,4

TABLE 3.3 – Résultats obtenus avec les ajustements d'Arrhenius sur les courbes d'intensité intégrée en fonction de la température pour les buffers A et C₃.

Ainsi, les caractérisations sur les buffers que nous avons effectuées convergent vers un même résultat : la qualité cristalline de ceux-ci se dégrade lorsque l'on augmente la vitesse de croissance. Il semble que les faibles flux d'indium employés lors de ces croissances pourraient être à l'origine de la dégradation de la qualité cristalline. En effet, l'absence de saturation du flux d'indium en surface de l'échantillon lors de la croissance pourrait expliquer l'apparition de certains défauts.

3.1.1.2 Buffer basse température

Dans notre quête du buffer InGaN idéal et totalement optimisé pour notre structure tout InGaN, des travaux menés par Haller *et al.* de l'EPFL ont attiré notre attention [2, 3]. L'équipe suisse démontre l'importance d'un buffer InGaN à faible composition d'indium ("underlayer") au sein d'une structure LED. Cette couche s'avère essentielle puisqu'elle a la capacité de fixer les défauts originaires du GaN (lacunes d'azote), avant qu'ils ne parviennent aux puits quantiques où ils agissent comme des centres de recombinaison non-radiatifs et font ainsi chuter les intensités d'émission. Ces défauts émanant du GaN sont créés lors de la croissance à haute température (> 900°C) et stagnent en surface durant toute la croissance, même à de faibles température de croissance (< 800°C), jusqu'à être piégés dans une couche d'InGaN. Nous nous sommes interrogés sur la possible apparitions de tels défauts lors de la croissance d'InGaN à haute température et s'il était possible de limiter leur nombre en réduisant la température de croissance.

La température de croissance de notre buffer à super-réseau est de 860°C, identique pour les couches d'InGaN et les interlayers de GaN. Nous avons choisi de diminuer cette température de 90°C, pour faire la croissance du super-réseau à 770°C puisque c'est à cette température-là, pour la croissance du GaN, que Haller *et al.* obtiennent la plus forte intensité de PL, voir Fig. 3.4. Nous avons choisi de mener cette étude avec un buffer à super-réseau en deux parties. La première, composée de 8 paires couche InGaN / interlayer GaN, sera crue à température de référence, soit 860°C, tandis que les 7 paires suivantes seront crues à 770°C, voir Fig. 3.5. Ainsi, en commençant la croissance par 8 bi-couches du buffer classique, nous ôtons l'incertitude liée à la qualité surfacique aléatoire de l'InGaNOS (inhomogène sur un même échantillon) et son impact sur le buffer basse température. Nous connaissons les caractéristiques surfaciques d'un buffer à super-réseau avec 8 paires InGaN/GaN, qui s'avèrent être bien meilleures qu'un

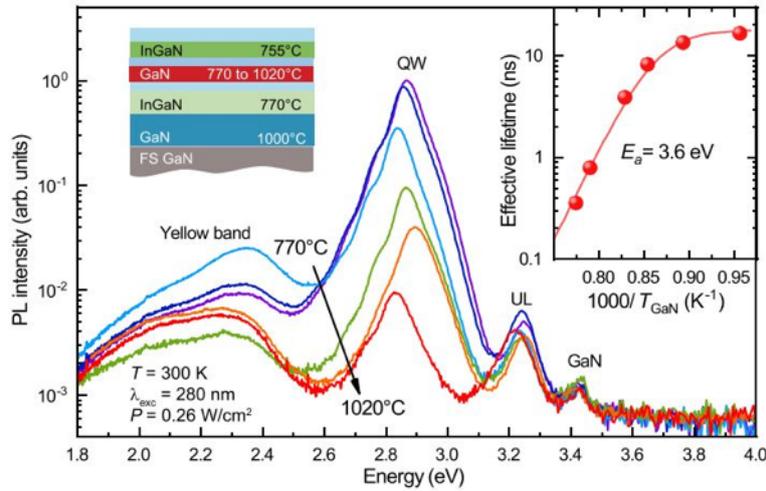


FIGURE 3.4 – Spectre de PL à 300K avec une couche de GaN crue à différentes températures [3].

substrat InGaNOS, quel qu'il soit. Ensuite, en gardant le même nombre de paires InGaN/GaN que le buffer référence, nous nous affranchissons de la question sur l'effet lié à leur nombre. Des puits quantiques $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ sont directement crus sur ce buffer, avec pour objectif d'observer directement l'impact d'une croissance à plus basse température de l'InGaN sur la génération de défauts affectant l'émission de photoluminescence.

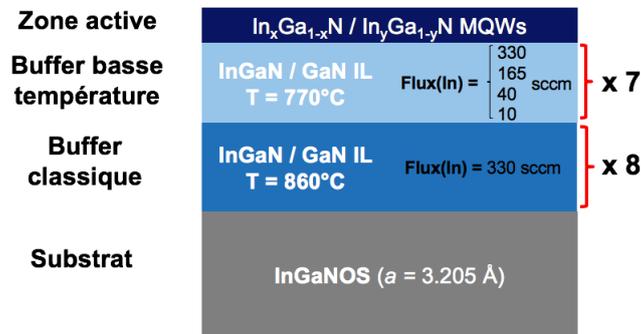


FIGURE 3.5 – Schéma de la structure des échantillons avec buffer basse température crus sur InGaNOS.

Le flux d'indium devra être diminué durant l'étude dans le but de limiter l'incorporation d'indium dans les couches d'InGaN pour garder des concentrations similaires à notre référence, c'est à dire autour de 4% d'indium. En effet, l'étude met l'accent sur la présence ou non de défauts liés à la croissance à basse température pour une concentration en indium donnée. Le flux d'indium prend donc quatre valeurs, 330 sccm, 165 sccm, 40 sccm et 10sccm, voir Fig. 3.5 C'est seulement à l'issue de la croissance avec le flux d'indium le plus bas (10 sccm) que nous avons retrouvé une émission du bord de bande de photoluminescence du buffer basse température semblable aux valeurs originales, c'est-à-dire 382 nm, voir la Figure 3.6. Cependant, les puits quantiques émettent à plus grande longueur d'onde (648 nm contre 594 nm pour la référence) et avec une intensité réduite, même à 20K.

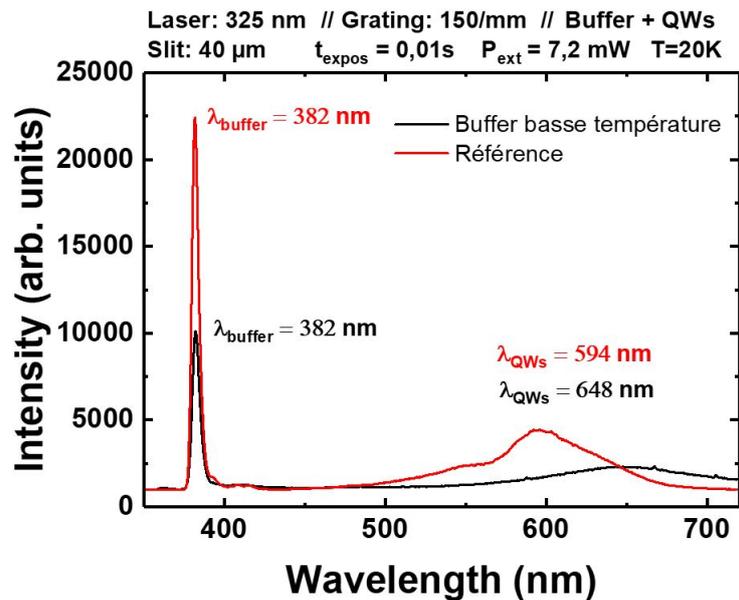


FIGURE 3.6 – Spectres de PL de l'émission de bord de bande des échantillons buffer basse température (en noir) et de l'échantillon de référence (en rouge).

La morphologie de surface est également affectée par la diminution de la température de croissance dans le buffer, comme l'atteste l'image AFM de la Figure 3.7. La densité de V-pit s'élève à $2 \cdot 10^8\text{ cm}^{-2}$ avec l'apparition de nouveaux défauts telles que des tranchées ou encore des dislocations traversantes autour des V-pits.

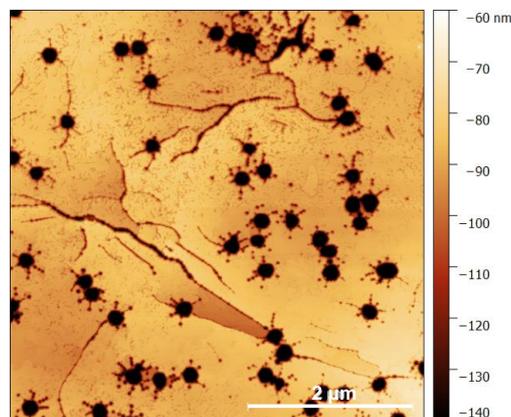


FIGURE 3.7 – Image AFM $5 \times 5\ \mu\text{m}^2$ de la surface des puits quantiques crus sur un buffer basse température.

Cette étude a montré que la diminution de la température de croissance du buffer de près de 90°C n'avait *a priori* pas d'impact sur la réduction des défauts originaires de ce même buffer. En effet, l'émission de puits quantiques est très faible, plus large et décalée vers les grandes longueurs d'onde. Les échantillons présentent en surface de nouveaux défauts tels que des tranchées ou des dislocations autour des V-pits. Cette réduction de température de croissance impacte fortement la qualité cristalline des couches d'InGaN du buffer où le flux d'indium nécessite d'être très fortement diminué pour réduire l'incorporation d'indium à ces températures.

3.1.2 Influence du buffer à super-réseau InGaN/GaN sur le comblement des V-pits

Après avoir réalisé la démonstration de l'efficacité du buffer à super-réseau sur le comblement des V-pits originaires du substrat InGaNOS, nous nous sommes interrogés sur les mécanismes qui en sont à l'origine. Est-ce le nombre d'interlayers de GaN ou bien la contrainte en tension qu'ils apportent dans le buffer qui permet de combler les V-pits ?

Nous avons tout d'abord comparé les surfaces des buffers à super-réseau crus sur deux substrats InGaNOS au paramètre de maille différents. Le premier InGaNOS (fig 3.8(a)) dispose d'un paramètre de maille $a = 3.204 \text{ \AA}$ tandis que le second (fig 3.8(c)) de $a = 3.207 \text{ \AA}$. Les buffers à interlayers crus sur ces substrats, présentent des densités de V-pits différentes. Il s'avère donc que le buffer à super-réseau démontre sa capacité à réduire la densité de V-pits présents à la surface du substrat seulement sur l'InGaNOS_{3,204}. En effet, les densités des V-pits passent de $3.7 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ à $1.2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ en surface du buffer, voir les figures 3.8(a) et (b), alors que pour l'InGaNOS_{3,207} ces valeurs restent stables, à $1.6 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ et $1.2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ respectivement, voir les figures 3.8(c) et (d). L'effet des interlayers sur la réduction de la densité de V-pits est donc plus forte sur le substrat InGaNOS avec un plus petit paramètre de maille. Également nous constatons que ce dernier dispose de deux ensembles de V-pits différents, l'un avec un diamètre moyen de 80 nm environ, en faible proportion, et l'autre de 30 nm environ, en grande proportion. L'InGaNOS_{3,207} ne dispose lui que de V-pits avec un diamètre important (85 nm).

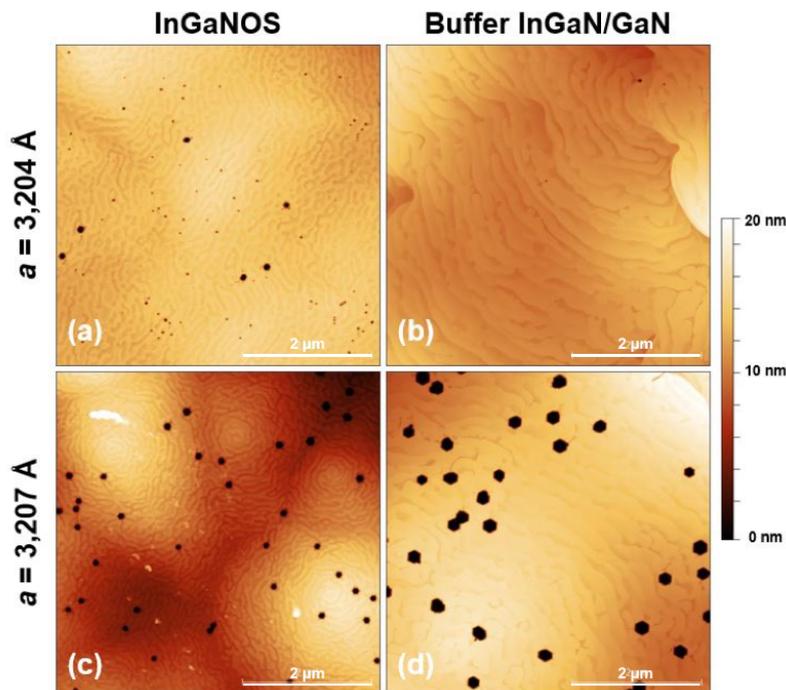


FIGURE 3.8 – Images AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ des substrats InGaNOS avec des paramètre de maille a (a) 3.204 \AA et (c) 3.207 \AA , et (b) et (d) des buffers à super-réseau crus sur ceux-ci.

Il semblerait donc que le buffer à super-réseau InGaN/GaN soit très efficace pour combler

les V-pits de faibles diamètres issus du substrat, mais moins pour ceux de plus gros diamètre, comme en témoigne la faible diminution de densité de V-pits sur le buffer figure 3.8(d).

Ensuite, nous avons cherché à savoir quel est le nombre minimal de bicouches InGaN/GaN nécessaire pour entraver la propagation des V-pits. Nous avons donc fait varier le nombre de bicouches InGaN/GaN sur l'InGaNOS_{3,204} : 5, 10 et 15, présentées respectivement en Fig. 3.9(a), (b) et (c).

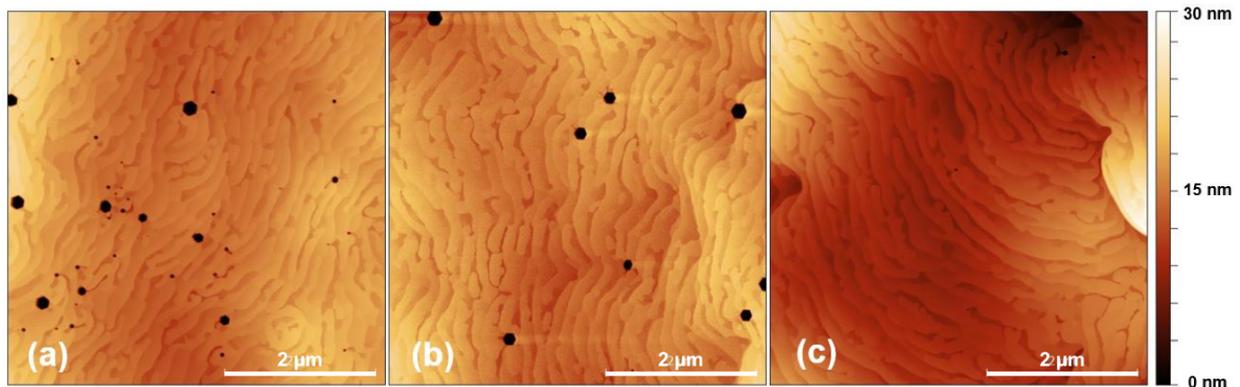


FIGURE 3.9 – Images AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ des buffers à super-réseau comportant (a) 5, (b) 10 et (c) 15 paires de couches InGaN/interlayer GaN, crus sur substrat InGaNOS.

Les images AFM des surfaces des buffers ont montré une forte diminution de la densité de V-pits avec l'augmentation du nombre de paires, voir Fig. 3.9. La densité de V-pits est en effet passée de $1.6 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ pour 5 paires, à $3,2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ et $1.2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ pour, respectivement 10 et 15 paires. Pour ces mêmes échantillons crus sur template GaN, la densité de V-pits est toujours nulle.

Avec seulement 5 bicouches InGaN/GaN, nous remarquons qu'il y a encore des V-pits de deux diamètres différents, à l'instar de la surface du substrat InGaNOS (Fig. 3.8(a)). Les plus petits mesurent 55 nm de diamètre tandis que les autres font 137 nm de diamètre, pour des densités respectives de $1.2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ et $4 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$. Les plus petits V-pits ne sont en revanche plus présents à la surface du buffer à 10 paires et les plus gros disparaissent à la surface du buffer à 15 paires. Le nombre de bicouches InGaN/GaN semble donc être directement relié à la capacité à combler les V-pits issus du substrat. Seulement, est-ce réellement en fonction du diamètre de ces défauts pyramidaux ou alors du fait de la contrainte de tension induite par les interlayers de GaN ?

Pour répondre à cette question, nous avons conduit une troisième étude visant à identifier si les interlayers de GaN dans le buffer à super-réseau combler les V-pits selon leur taille, en réalisant des croissances sur des couches d'InGaN contraintes sur template GaN. Ces couches d'InGaN comportent des V-pits et ont différentes épaisseurs. Le diamètre des V-pits varie ainsi en fonction de cette même épaisseur, voir le tableau 3.4. Plus la couche d'InGaN est épaisse, plus les V-pits sont larges. Le diamètre des V-pits évolue linéairement avec l'épaisseur et leur densité est similaire sur tous ces substrats. Les caractéristiques de ces couches d'InGaN sont résumées dans la partie "Avant buffer" du tableau 3.4.

La croissance du buffer à super-réseau de référence sur les échantillons avec des V-pits de

Épaisseur (nm)	d_{V-pits} (cm^{-2})	diamètre $_{V-pits}$ (nm)
Avant buffer		
50	$1,1 \cdot 10^8$	33
100	$1,4 \cdot 10^8$	48
200	$1,3 \cdot 10^8$	91
300	$9,3 \cdot 10^7$	140
Après buffer		
50	$8,0 \cdot 10^7$	87
100	$1,0 \cdot 10^8$	109
200	$1,3 \cdot 10^8$	170
300	$1,5 \cdot 10^8$	233

TABLE 3.4 – Tableau comparatif de la densité de V-pit (d_{V-pits}) et de leur diamètre (diamètre $_{V-pits}$) sur des couche d'InGaN de différentes épaisseurs, avant et après recroissance du buffer à super-réseau InGaN/GaN.

différentes tailles n'a *a priori* pas d'effet sur le comblement de ceux-ci. En effet, nous retrouvons des V-pits dans des proportions similaires qu'auparavant et leur diamètre évolue également de manière linéaire avec l'épaisseur des couches crues. Le buffer à super-réseau a montré son effet sur la réduction de la densité de V-pits sur substrat InGaNOS mais pas sur template GaN, et cela, peu importe la taille des V-pits. Les raisons pouvant expliquer ces différences sont multiples. Tout d'abord, les interlayers de GaN dans le buffer sur template GaN n'ont pas les mêmes contributions dans le buffer. Si elles sont toujours un matériau binaire au milieu d'un ternaire, elles ne sont en revanche plus en tension comme elles l'étaient sur substrat InGaNOS.

Ainsi, après avoir étudié l'incidence de la taille des V-pits, du nombre de bicouches InGaN/GaN ou de l'état de contrainte des interlayers de GaN dans le buffer à super-réseau, nous ne pouvons pas affirmer que l'une de ces contributions dispose seule, de la capacité de combler les V-pits. Pour obtenir un buffer efficace face aux V-pits, il faut donc considérer ces deux aspects du problème : disposer de V-pits de petit diamètre en surface du substrats InGaNOS et adapter les interlayers au substrat employé (*i.e.* en GaN sur substrat InGaNOS et AlGaIn sur template GaN), afin qu'ils soient en tension dans l'empilement.

3.1.3 Des résultats dépendant de la qualité des substrats InGaNOS

De nombreuses études ont été menées sur le buffer à super-réseau, lors desquelles nous avons été particulièrement attentifs aux résultats obtenus sur substrat InGaNOS. En effet, ce buffer est un élément extrêmement important de notre structure tout InGaN à puits quantiques pour atteindre une émission rouge, par la limitation de la propagation des défauts étendus jusque dans la zone active et l'amélioration de la morphologie de surface. Les études sur les buffers n'ont pas toutes donné les résultats espérés. Si la pertinence des études peut-être remis en cause, nous pouvons également nous interroger sur la qualité des substrats et leur influence sur les résultats des études. En effet, nous avons constaté au fil des expériences que l'origine de ce problème récurrent pourrait provenir du substrat InGaNOS lui-même. Le procédé complexe de fabrication de l'InGaNOS est toujours en développement, dans le but d'améliorer la qualité

de surface et surtout d'agrandir le paramètre de maille a de la couche d'InGaN en surface ; les substrats employés au cours des différentes études présentent une variabilité de qualité et de paramètre de maille. La mauvaise qualité de la couche d'InGaN relaxée de l'InGaNOS aurait des conséquences directes sur la qualité des couches épitaxiées.

Plusieurs observations nous ont mené jusqu'à cette hypothèse. La Figure 3.10 montre deux images AFM de buffers à super-réseau épitaxiés dans des conditions de croissance identiques sur des substrats InGaNOS_{3,205} différents, voir Fig. 3.10. Les différences entre les morphologies de surface des deux épitaxies est marquante, tant la densité de V-pits a fortement augmenté.

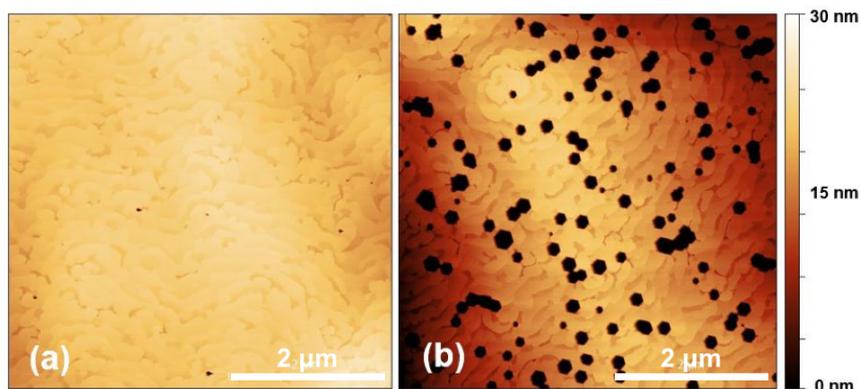


FIGURE 3.10 – Images AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de buffer à super-réseau identiques crus sur deux substrats InGaNOS différents, de même paramètre de maille a .

Aussi, nous avons réalisé une étude sur l'impact du nombre de bi-couches InGaN/GaN dans le buffer à super-réseau sur InGaNOS, semblable à celle décrite dans le paragraphe 3.1.2. Nous avons ici fait varier le nombre de bicouches de 5, 15 et 30, voir Fig. 3.11. Les résultats sont complètement différents de ceux qui ont été présentés précédemment, démontrant ainsi l'importance cruciale de la qualité du substrat InGaNOS dans les résultats des croissances.

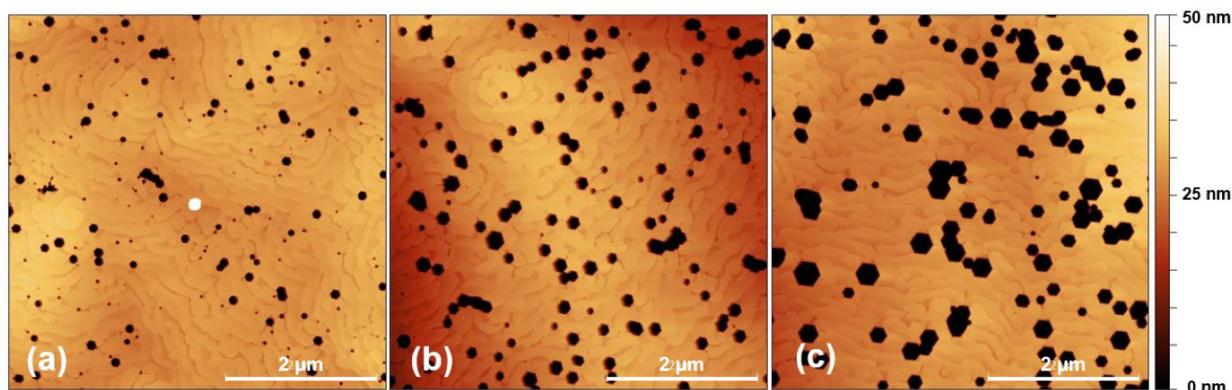


FIGURE 3.11 – Images AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ des buffers à super-réseau comportant (a) 5, (b) 15 et (c) 30 paires de couches InGaN/interlayer GaN, crus sur un substrat InGaNOS de mauvaise qualité.

Également, les variations des IQE obtenus sur les deux structures émettrices tout InGaN identiques crues sur deux substrat InGaNOS différents, évoquée dans le chapitre précédent au paragraphe 2.3.2, témoignent encore de l'extrême sensibilité de nos croissances à la qualité du

substrat. Devant la variabilité en paramètre de maille et en qualité des substrats InGaNOS qui nous sont fournis, nous avons malheureusement peu de marge de manœuvre. La réadaptation des conditions de croissance en fonction de chaque substrat est impensable car trop chronophage et trop d'échantillons seraient nécessaires. Il s'avère que les caractéristiques des couches d'InGaN partiellement relaxées en surface de l'InGaNOS est grandement dépendante de la qualité des donneurs InGaN utilisés pour la fabrication de l'InGaNOS, comme nous l'avons évoqué dans le chapitre précédent. Ces constats a donc motivé la mise en place d'une étude visant à réaliser la croissance de donneurs InGaN destiné à la fabrication de substrats InGaNOS.

3.1.4 Conclusion intermédiaire

Nous avons dans un premier temps cherché à améliorer l'impact sur la réduction des dislocations et V-pits du buffer à super-réseau InGaN/GaN de deux manières. Augmenter la vitesse de croissance des couches d'InGaN composant le buffer et réduire leur température de croissance. La modification de ces conditions de croissance n'a pas eu d'effet positif sur le buffer à super-réseau. Ainsi, nous avons plutôt constaté l'augmentation de la densité de V-pits et l'apparition de nouveaux défauts (tranchées ou dislocations proches des V-pits), probablement dûs aux trop faibles flux d'indium employés lors des croissances.

Par la suite, l'étude des mécanismes occasionnant la réduction de la propagation des défauts a montré que la totalité des V-pits de petite taille (< 30 nm) originaires du substrat InGaNOS est comblée à partir de quelques bicouches InGaN/GaN alors que les V-pits de diamètre > 80 nm sont comblés à partir de 15 bicouches. Les V-pits de diamètre plus gros ne peuvent être comblés dans leur ensemble, même après 15 paires InGaN/GaN. L'ajout d'interlayers de GaN en tant que couche en tension dans le buffer InGaN semble être à l'origine de la non-propagation des défauts du substrat.

Enfin, nous avons montré que même en disposant d'un buffer à super-réseau InGaN/GaN efficace, la qualité des couches crues sur InGaNOS est fortement dépendante de la qualité de la couche d'InGaN relaxée en surface du substrat. Des croissances identiques sur deux substrats InGaNOS différents engendreront ainsi des couches de qualité distincte. Il apparait donc crucial de pouvoir disposer de substrats InGaNOS comportant des couches d'InGaN relaxée avec de faibles densité de V-pits.

3.2 Croissance d'un donneur InGaN pour la fabrication de pseudo-substrats

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, pour la croissance d'une structure émettrice dans le rouge efficace à base d'InGaN sur substrat InGaNOS, le paramètre de maille a de la couche d'InGaN relaxé est déterminant, mais tout autant que sa qualité cristalline. La densité de V-pits sur le donneur (Fig. 3.12(a)) est en effet directement liée à celle sur le substrat InGaNOS (Fig. 3.12(b)), qui influe sur celle des couche épitaxiées (Fig. 3.12(c)).

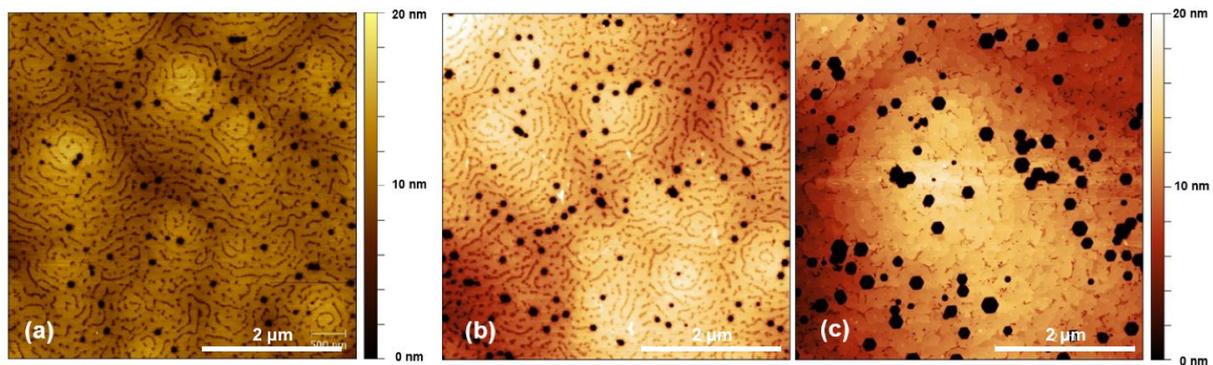


FIGURE 3.12 – Image AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (a) du donneur InGaN et (b) du substrat InGaNOS et (c) de puits quantiques InGaN/InGaN crus sur cet InGaNOS.

Un buffer à super-réseau, évoqué dans la partie précédente, a été développé afin de minimiser l'impact des défauts originaires du substrat sur les couches recrues, cependant, il présente également des limites en densité et en taille de V-pits au delà desquelles il perd son efficacité. Il apparaît donc nécessaire pour la fabrication de l'InGaNOS, de disposer de donneurs d'InGaN avec une forte teneur en indium, qui conditionnera le paramètre de maille a de la couche d'InGaN relaxée, mais aussi dont les défauts (V-pits) sont présents dans une moindre mesure. Nous allons ainsi désormais nous concentrer sur la croissance de couches d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ pour le donneur InGaNOS avec pour objectifs, les caractéristiques suivantes :

- $x_{\text{In}} > 8\%$,
- 200 nm d'épaisseur,
- $d_{\text{V-pits}} < 10^8 \text{ cm}^{-2}$.

Les difficultés majeures de la croissance de telles couches d'InGaN résident dans la dégradation de la qualité cristalline à mesure que la teneur en indium ainsi que l'épaisseur augmente. Pour une couche d' $\text{In}_{0,08}\text{Ga}_{0,92}\text{N}$, l'épaisseur critique sur substrat GaN est atteinte, selon les modèles, à 10 nm pour le modèle de Matthews & Blakeslee [4], et 40 nm pour le modèle de Fischer *et al.* [5]. Selon ce dernier modèle, pour ne pas relaxer plastiquement à 200 nm, la couche d'InGaN ne devrait comporter que 2% d'indium. Ainsi, nous avons tout d'abord cherché à optimiser les conditions de croissance pour une couche d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ avec $x_{\text{In}} = 8\%$ en adaptant le flux d'indium jusqu'à trouver le point de fonctionnement. Par la suite, nous avons étudié le comportement de la couche d'InGaN lorsqu'elle est épitaxiée sur une couche d'AlGaIn, censée contre-balancer la contrainte de compression subie par l'InGaN sur substrat GaN et filtrer les

dislocations traversantes. Toutes les croissances sont réalisées par MOCVD, sur template GaN.

Le tableau 3.5 regroupe toutes les caractéristiques des couches d'InGaN crues durant l'étude pour l'obtention d'un donneur pour InGaNOS. La teneur en indium ainsi que l'épaisseur sont déterminées par mesures de diffractions aux rayons X.

Échantillon	Flux(In) (sccm)	T_{InGaN} (°C)	x_{In} (%)	h (nm)	d_{V-pits} (cm^{-2})	Rq (nm)	AlGaIn
A ₁	300	800	7,8	142	$8,8 \cdot 10^7$	1,7	Sans
A ₂	700	800	7,5	200	$2,8 \cdot 10^7$	1,7	Sans
A ₃	900	800	7,6	184	$1,1 \cdot 10^8$	1,8	Sans
B ₁	700	800	9,4	204	$3,2 \cdot 10^7$	2,7	Avec
C ₁	700	775	13	229	$6 \cdot 10^7$	3,9	Avec
C ₂	700	775	13	220	$4,8 \cdot 10^7$	3,5	Sans
C ₃	500	775	12,9	190	$9,8 \cdot 10^7$	2,4	Avec
C ₄	500	775	11,9	195	$6,2 \cdot 10^8$	2,7	Sans
D ₁	300	765	15	100	$1,2 \cdot 10^8$	0,9	Avec
D ₂	300	765	15	118	$1,3 \cdot 10^9$	2,1	Sans

TABLE 3.5 – Caractéristiques couches d'InGaN des échantillons produits durant l'étude, avec Flux(In), le flux d'indium employé, T_{InGaN} , la température de croissance, x_{In} , la teneur en indium, h , l'épaisseur, d_{V-pits} , la densité de V-pits, Rq, la rugosité de surface, avec ou sans la présence d'une sous-couche d'AlGaIn.

3.2.1 Étude sur le flux d'indium

Le flux d'indium lors de la croissance a fait l'objet d'une courte étude dont les résultats se sont avérés bénéfiques pour nos croissances suivantes. L'optimisation du flux d'indium permet, en outre, de saturer la surface de l'échantillon lors de la croissance jusqu'à être au maximum d'incorporation d'indium dans la couche. Au-delà de ce point de fonctionnement, donc au début du plateau de stabilisation de l'incorporation d'indium, des lacunes d'azotes et d'autres défauts tels que des V-pits peuvent apparaître, témoignant de la saturation en indium de la surface de l'échantillon. Cela affecte ainsi fortement la qualité cristalline des couches d'InGaN.

La croissance des couches d'InGaN sont réalisées sous NH_3 , et font intervenir le triéthylgallium (TeGa), le triméthylindium (TMIIn) et le Silane (SiH_4) comme gaz pour le Gallium, l'Indium et le Silicium. Seuls la température de croissance et le flux d'indium seront modifiés pour ajuster la teneur en indium dans les couches ; l'épaisseur sera contrôlée via la durée de croissance. Ainsi, nous avons d'abord cherché à obtenir des couches d'InGaN avec environ 8% d'indium. La température de croissance a été fixée à 800°C. Nous avons fait prendre au flux d'indium trois valeurs différentes : 300 sccm (A₁) , 700 sccm (A₂) et 900 sccm (A₃). Avec seulement cinq essais à consacrer à cette étude, nous n'avons pu ajuster tous les paramètres de croissance afin que les couches d'InGaN obtenues soient comparables en fonction du flux d'indium. Cela explique pourquoi l'épaisseur des couches obtenues n'est pas rigoureusement la même.

Sur ces trois échantillons, la morphologie de surface est similaire, la croissance de l'InGaN était de type marches méandreuses (*step meandering* en anglais), un peu moins régulière dans le

cas de A_3 . Si les rugosités de surface sont du même ordre pour les trois échantillons selon les trois flux, les images AFM montrent quant à elles une augmentation de la densité de V-pits lorsque le flux d'indium est à 300 sccm (Fig. 3.13(a)) et à 900 sccm (Fig. 3.13(c)). Pour l'échantillon (A_3), des défauts supplémentaires (tranchées) apparaissent dans la couche d'InGaN en raison de la saturation en indium de la surface. Le flux d'indium à 700 sccm sur A_2 permet d'obtenir une densité de V-pits faible, de l'ordre de $2,8 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ alors que la concentration en indium est élevée et la couche plus épaisse (200 nm) que celle des autres échantillons A_1 et A_3 . Il semblerait que le point de fonctionnement, à cette température de croissance, soit atteint pour un flux d'indium à 700 sccm.

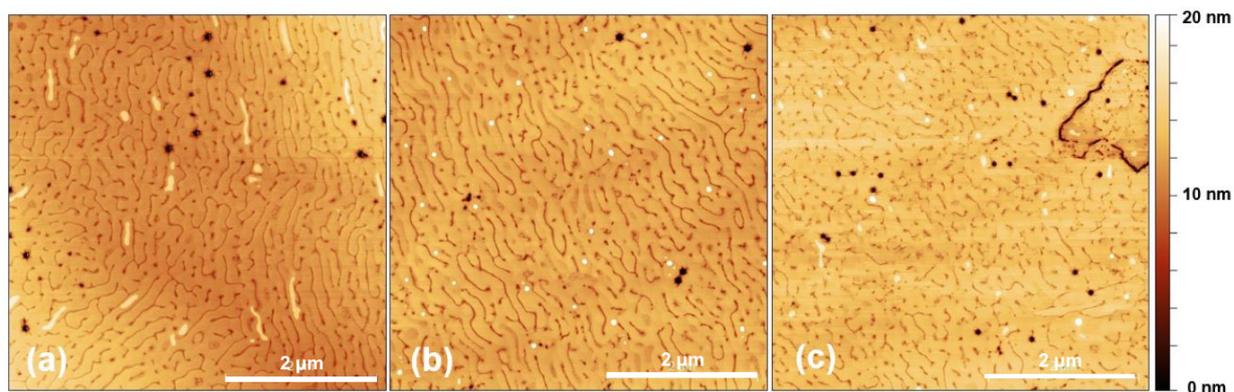


FIGURE 3.13 – Images AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ des couches d'InGaN crues avec des flux d'indium de (a) 300 sccm (A_1) (b) 700 sccm (A_2) et (c) 900 sccm (A_3).

Ensuite, des mesures de photoluminescences sont conduites à basse température. Le maximum du spectre de photoluminescence (Fig. 3.14) pour les trois échantillons se situe à des longueurs d'onde proches, c'est à dire 396 nm, 394 nm et 396 nm, pour respectivement A_1 , A_2 et A_3 , en accord avec les valeurs de concentration en indium mesurées dans ces échantillons. L'allure des spectres varie quant à elle. Pour les valeurs de flux d'indium de 300 et 900 sccm, les spectres présentent une allure semblable avec plusieurs contribution; la plus forte densité de V-pits est sans doute à l'origine des nombreuses contributions et donc l'élargissement des spectres de PL (LMH de 6.9 nm et 12.5 nm respectivement). L'intensité de photoluminescence du spectre s'effondre pour l'échantillon A_3 . Tandis que l'échantillon A_2 , ne présente qu'un léger épaulement (LMH de 4.5 nm) et une forte intensité d'émission, confirmant la bonne qualité cristalline de la couche d'InGaN crue sous ces conditions.

Enfin, les mosaïcités des couches d'InGaN sont étudiées par les mesures de DRX avec les Rocking Curves sur la raie symétrique (002). Les largeur à mi-hauteur de celles-ci s'élèvent à 389 arcsec, 278 arcsec et 304 arcsec pour, respectivement, A_1 , A_2 et A_3 , confirmant ainsi l'amélioration de la qualité cristalline grâce à un flux d'indium adapté à la température de croissance, pour l'échantillon A_2 .

Le point de fonctionnement du flux d'indium pour la croissance à 800°C de couches d'InGaN a donc été déterminé à 700 sccm, car c'est à cette valeur de flux que le film présente la plus petite densité de V-pits, une émission de photoluminescence intense avec peu de contributions et la meilleure qualité cristalline. L'incidence du flux d'indium est donc déterminante pour obtenir

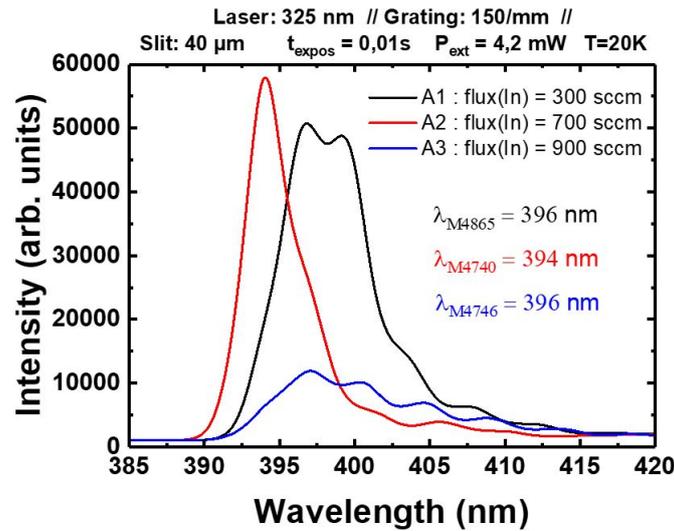


FIGURE 3.14 – Spectres de photoluminescence des couches d’InGaN crues avec des flux d’indium de 300 (noir, (A₁)), 700 (rouge, (A₂)) et 900 sccm (bleu, (A₃)).

une couche d’InGaN avec une bonne qualité cristalline. Nous allons à présent à partir de ces conditions de croissance, chercher à améliorer la qualité cristalline par l’insertion d’une sous-couche d’AlGaN.

3.2.2 Ajout d’une sous-couche d’AlGaN

Après avoir mesuré l’impact positif d’un flux d’indium adapté sur la présence de V-pits dans les couches d’In_xGa_{1-x}N avec $x_{\text{In}} = 8\%$ et sur sa qualité cristalline, nous cherchons à augmenter cette teneur en indium, tout en maintenant une faible densité de V-pit en surface. L’ajout d’une couche d’AlGaN sous la couche d’InGaN donneur est une piste que nous explorons pour plusieurs raisons.

Lors de la croissance de la couche d’InGaN avec une forte teneur en indium, la contrainte compressive excessive due au désaccord de maille avec le substrat provoque l’émergence de défauts (dislocation, V-pits) dans celle-ci. Les puits quantiques InGaN avec leur forte fraction molaire d’InN et malgré leur fine épaisseur sont particulièrement sujets à de fortes contraintes compressives dégradant leur qualité cristalline. Pour palier à cela, de nombreux groupes d’étude [6–10] cherchent à contre-balancer cette contrainte compressive et introduisent dans la zone active des couches d’AlGaN, qui sont donc en tension lorsqu’épitaxiées sur GaN. L’alternance de couches en tension et en compression ont pour effet de compenser la contrainte compressive générale dans la zone active et permet d’améliorer les caractéristiques des structures auxquelles elles sont intégrées. L’utilisation de puits quantiques InGaN/AlGaN améliore notamment le rendement quantique externe et augmente l’intensité de la photoluminescence.

Le buffer InGaN à interlayers de GaN développé pour la croissance sur substrat InGaNOS, tire également profit du jeu de compensation des contraintes [11]. Les interlayers de GaN sont en effet en tension sur InGaNOS. La morphologie de surface est améliorée avec la réduction de la densité de V-pits en surface du buffer à interlayers.

La seconde raison pour laquelle nous insérons une couche d’AlGaN sous l’InGaN, est que

celle-ci peut se comporter comme un filtre pour les dislocations traversantes. Il a été montré par plusieurs auteurs [12, 13], que l'insertion d'interlayers d'AlGaIn dans le GaN modifie l'état de contrainte général, ce qui engendre une réduction de la densité de dislocation traversante dans le GaN, voir figure 3.15.

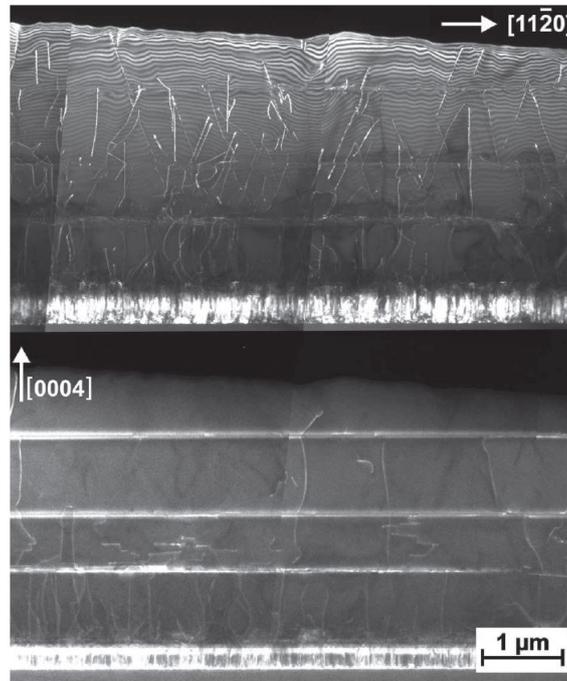


FIGURE 3.15 – Images TEM en champ sombre montrant l'effet des interlayers d'AlGaIn dans le GaN pour la réduction des dislocations traversantes selon deux vecteurs de diffraction différents [12].

Pour l'élaboration de notre donneur InGaIn, nous avons également essayé de tirer partie de la compensation des contraintes et réduction de la densité de dislocations traversantes par l'ajout d'une couche d'AlGaIn en tension sous celle d'InGaIn en compression sur template GaN. Toutefois, à la différence des structures compensatrices dans les zones actives ou du buffer InGaIn à interlayers de GaN, notre structure ne peut se composer d'une alternance de couches en tension/compression. En effet, pour la fabrication du substrat InGaInOS, une couche épaisse d'InGaIn avec une teneur homogène en indium sur toute l'épaisseur est requise.

Ainsi la structure envisagée se compose d'une recroissance de GaN non-intentionnellement dopé (nid) sur le substrat, puis une sous-couche d' $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{N}$, dont les épaisseurs respectives s'élèvent à 1 μm et 55 nm, et enfin de la couche donneur d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, voir Fig. 3.16.

3.2.3 Recherche des conditions de croissance adéquates

Pour les premiers essais de croissance, nous avons visé une teneur en indium à 8% dans notre couche d'InGaIn et une épaisseur $h_{\text{InGaIn}} = 200$ nm, en reprenant ainsi les conditions de croissance obtenues pour l'échantillon A₂, lors de l'étude sur le flux d'indium. Comme pour le GaN nid, la croissance de la sous-couche d'AlGaIn a été réalisée sous H₂ avec le triméthylgallium

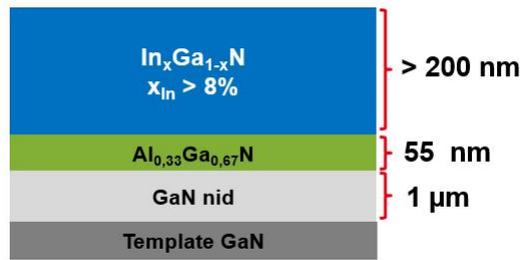


FIGURE 3.16 – Schéma de la structure des échantillons donneur InGaN avec une sous-couche d'AlGaN, crues sur template GaN.

(TMGa) et trimethylaluminium (TMAI) comme source de gaz pour le Gallium et l'Aluminium. La température de croissance a été fixée à 940°C et le flux de TMAI à 50 sccm. Ces conditions de croissance pour l'AlGaN seront toujours identiques quelques soient les échantillons.

L'ajout d'une sous-couche d'AlGaN dans l'échantillon B₁ a eu un impact à la fois sur la morphologie de surface de l'InGaN, en augmentant la rugosité de 1,7 nm (pour A₂) à 2,7 nm, mais aussi sur l'apparition de défauts, voir Fig. 3.17. Malgré cela, la densité de V-pit demeure relativement faible compte tenu de la teneur en indium de 9,4% de la couche d'InGaN et cette couche d'InGaN, tout comme celle d'AlGaN, demeure contrainte sur le substrat GaN, d'après les mesures de DRX de cartographie dans l'espace réciproque sur la raie (105).

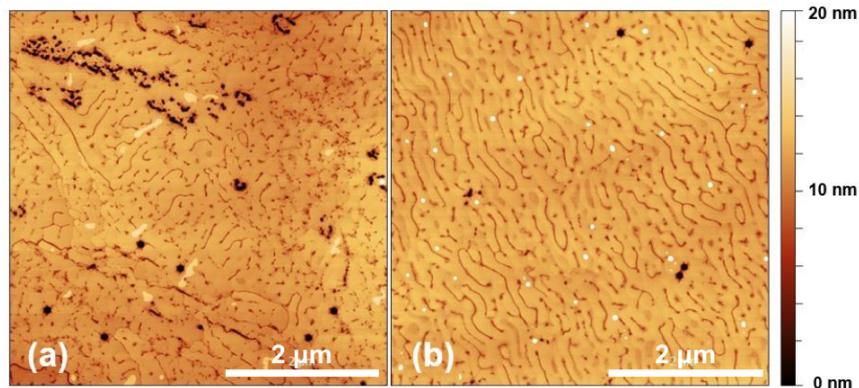


FIGURE 3.17 – Images AFM 5x5 µm² des couches d'InGaN crues à 800°C et flux d'indium à 700 sccm (a) avec sous-couche d'AlGaN (B₁) et (b) sans ((A₂)).

Nous avons cherché par la suite à faire croître des couches d'InGaN avec une plus forte teneur en indium. Pour ce faire nous avons diminué la température de croissance de l'InGaN, en passant de 800°C à 775°C. Le flux d'indium n'a pas été modifié et donc gardé à 700 sccm pour les échantillons C₁ et C₂. Ceux-ci présentent de forte teneurs en indium de l'ordre de 13% pour des épaisseurs proches de 220 nm. S'ils ont tous deux une densité de V-pits inférieure à 10⁸ cm⁻², la morphologie de surface est médiocre. En effet, les fortes rugosités de l'ordre de 3,9 nm et 3,5 nm, pour C₁ et C₂ respectivement, résultent des nombreux défauts s'apparentant à des tranchées, voir Fig. 3.17.

Ensuite, sur deux autres échantillons C₃ et C₄, respectivement avec et sans sous-couche d'AlGaN, des couches d'InGaN ont été crues à cette même température de 890°C mais avec un

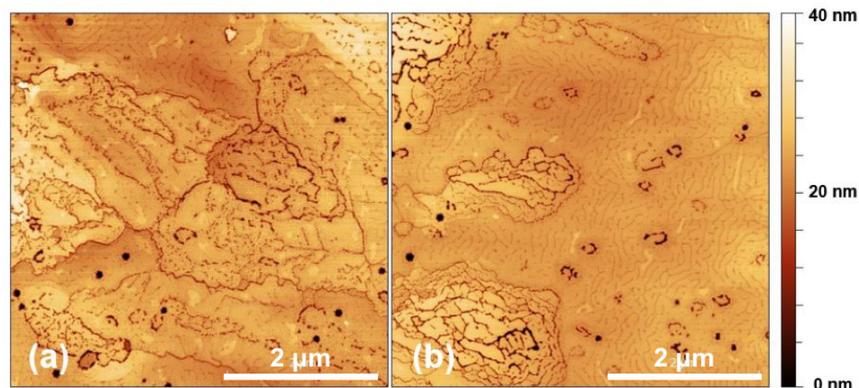


FIGURE 3.18 – Images AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ des couches d'InGaN crues à 775°C et flux d'indium à 700 sccm (a) avec sous-couche d'AlGaN (C_1) et (b) sans (C_2).

flux d'indium réduit à 500 sccm. La diminution du flux d'indium a été effectuée dans le but de se rapprocher du point de fonctionnement pour cette température. En effet, la diminution de la température a pour conséquence d'augmenter l'incorporation d'indium dans les couches d'InGaN, d'où la nécessité de diminuer également le flux de TMIIn de 700 sccm à 500 sccm.

Ces nouvelles conditions de croissance ont un impact considérable sur la morphologie de surface, avec notamment la disparition presque totale des tranchées par rapport aux échantillons C_1 et C_2 , voir Fig. 3.19. Surtout, on note désormais l'influence de la sous-couche d'AlGaN de l'échantillon C_3 sur la morphologie de surface qui semble résulter d'une croissance en marches méandreuses (figure 3.19(a)) plutôt qu'en îlots (*hillocks* en anglais), c'est à dire en s'enroulant autour des dislocations sur l'échantillon C_4 (figure 3.19(b)). L'insertion d'une sous-couche d'AlGaN entraîne donc la réduction de la rugosité de surface passant de 2,7 nm à 2,4 nm et de la densité de V-pits chutant de $6,2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ à $9,8 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$. Si les V-pits sont moins nombreux sur l'échantillon C_3 , leur diamètre moyen s'élève en revanche à 90 nm alors qu'il n'est que de 35 nm sur C_4 .

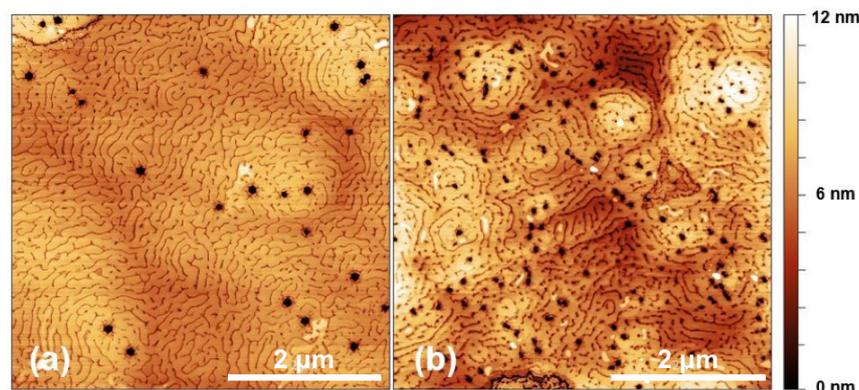


FIGURE 3.19 – Images AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ des couches d'InGaN crues à 775°C et flux d'indium à 700 sccm (a) avec sous-couche d'AlGaN (C_3) et (b) sans (C_4).

Un comportement similaire a été observé pour les échantillons D_1 et D_2 , dont les couches d'InGaN disposent d'une teneur en indium plus importante, de l'ordre de 15% mais sont éga-

lement plus fins, respectivement 100 nm et 118 nm. Ces épaisseurs demeurent néanmoins au delà de l'épaisseur critique, estimée à une vingtaine de nm selon le modèle de Fischer *et al.* [5]. Là encore, l'ajout de la sous-couche d'AlGaN sur l'échantillon D₁ semble influencer sur le type de croissance de la couche d'InGaN, engendrant une croissance de type marche méandreuses plutôt qu'en îlots, diminuant ainsi la rugosité de surface de 2,1 nm à 0,9 nm, pour D₂ et D₁ respectivement, voir Fig. 3.20. La densité de V-pits chute également, passant de $1,3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ à $1,2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Là encore, on note l'absence de défauts tels que les tranchées lorsque la sous-couche d'AlGaN est présente.

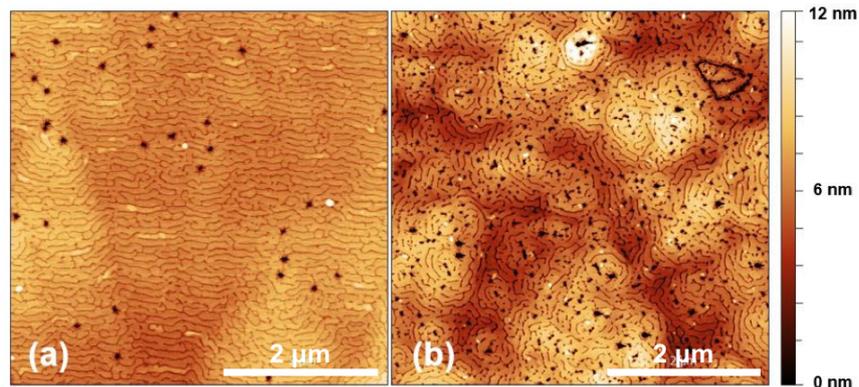


FIGURE 3.20 – Images AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ des couches d'InGaN crues à 765°C et flux d'indium à 500 sccm (a) avec sous-couche d'AlGaN (D₁) et (b) sans (D₂).

Ainsi, les échantillons C₃ et D₁ ont révélés les effets considérables de la sous-couche d'AlGaN sur l'amélioration de la morphologie de surface des couches d'InGaN à forte teneur en indium lorsqu'elles sont crues avec un flux d'indium adapté. De plus amples investigations sur ces échantillons vont mettre en lumière le rôle majeur de la couche d'AlGaN sur la réduction de la densité de dislocations traversantes dans l'InGaN, favorisant ainsi l'apparition de dislocations misfit (MDs).

3.2.4 Conclusion intermédiaire

Nous cherchons désormais à réaliser la croissance d'un donneur InGaN pour la fabrication du substrat InGaNOS. Afin que la couche d'InGaN relaxée de l'InGaNOS puisse disposer d'un grand paramètre de maille a et d'une bonne qualité cristalline, la couche d'InGaN faisant office de donneur devra disposer des caractéristiques suivantes : $x_{\text{In}} > 8\%$, 200 nm d'épaisseur et $d_{\text{V-pits}} < 10^8 \text{ cm}^{-2}$.

Les premiers essais se sont portés sur l'ajustement du flux d'indium lors de la croissance de la couche d'InGaN. Pour une température de 800°C , un flux d'indium de 700 sccm permet de réduire la densité de V-pits en surface et d'améliorer la qualité cristalline de l'InGaN. Également, l'émission de PL de ce film présente moins de contributions que pour d'autres valeurs de flux d'indium.

Nous avons ensuite ajouté une couche d'AlGaN sous la couche d'InGaN dans le but de contrebalancer la contrainte compressive avec cette couche en tension et de filtrer les dislocations traversantes provenant du substrat. Lorsque la teneur en indium de la couche d'InGaN est

augmentée à 13% (en réduisant la température de croissance à 775°C) et le flux d'indium diminué à 500 sccm en conséquence, nous observons l'impact considérable de la sous-couche d'AlGaN sur la morphologie de surface de la couche d'InGaN. Finalement, nous réussissons à épitaxier un donneur $\text{In}_{0.13}\text{Ga}_{0.87}\text{N}$ de 200 nm avec une densité de V-pits $< 10^8 \text{ cm}^{-2}$.

3.3 Investigations sur la structure AlGaN/InGaN

Nous avons donc constaté qu'un flux d'indium approprié pour la croissance d'une couche d'InGaN avec une concentration en indium élevée sur une sous-couche d'AlGaN avait des conséquences bénéfiques sur sa morphologie de surface en réduisant à la fois la rugosité et la densité de V-pits. Grâce à cet empilement, nous avons pu faire croître une couche d' $\text{In}_{0,129}\text{Ga}_{0,871}\text{N}$ de 200 nm avec $d_{V-pits} < 10^8 \text{ cm}^{-2}$ et ainsi fait un grand pas vers la réalisation de nos objectifs, en dépassant même la teneur en indium fixée à 8%. Cependant, les mécanismes responsables de ces modifications morphologiques et ses conséquences sur la qualité cristalline du matériau sont encore inconnus. De multiples caractérisations sur les échantillons C_3 et C_4 vont donc être à l'œuvre dans cette partie dans l'espoir de mettre en lumière l'origine de cette évolution morphologique et de conclure sur la possibilité d'utilisation de ces couches d'InGaN comme donneur pour les substrats InGaNOS.

3.3.1 Amélioration de la qualité cristalline de l'InGaN

Des mesures de photoluminescence à basse température (20K) ont été réalisées sur les deux échantillons C_3 et C_4 . Ceux-ci présentent des pics d'émission de bord de bande centrés à deux longueurs d'onde légèrement différentes $\lambda_{C_3} = 423 \text{ nm}$ et $\lambda_{C_4} = 421 \text{ nm}$, voir Fig. 3.21. Ces 2 nm d'écart entre les pics de PL sont attribués à la différence de teneur en indium des couches d'InGaN.

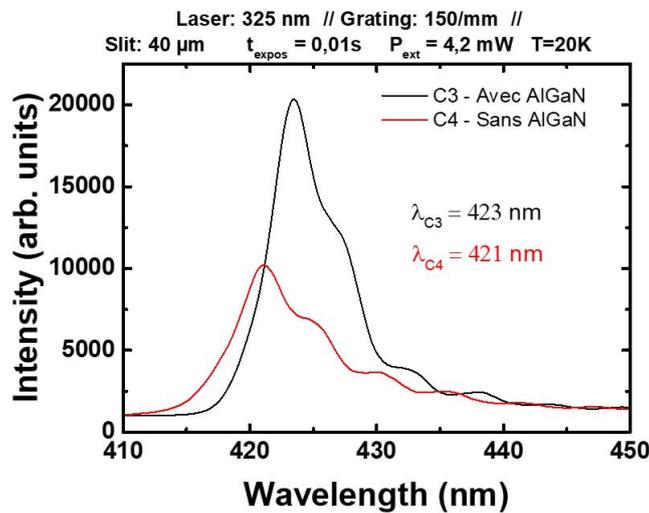


FIGURE 3.21 – Spectres de PL de l'émission de bord de bande des échantillons C_3 en noir et C_4 en rouge à 20K.

Les spectres de PL font tous deux états de plusieurs contributions des couches d'InGaN. La largeur à mi-hauteur de ces spectres de PL s'élevant à $\text{LMH}_{C_3} = 6,5 \text{ nm}$ contre $\text{LMH}_{C_4} = 7,7 \text{ nm}$ et l'intensité d'émission doublée pour l'échantillon C_3 , laissent à penser que la sous-couche d'AlGaN engendre la croissance d'une couche d'InGaN plus homogène et de meilleure qualité cristalline.

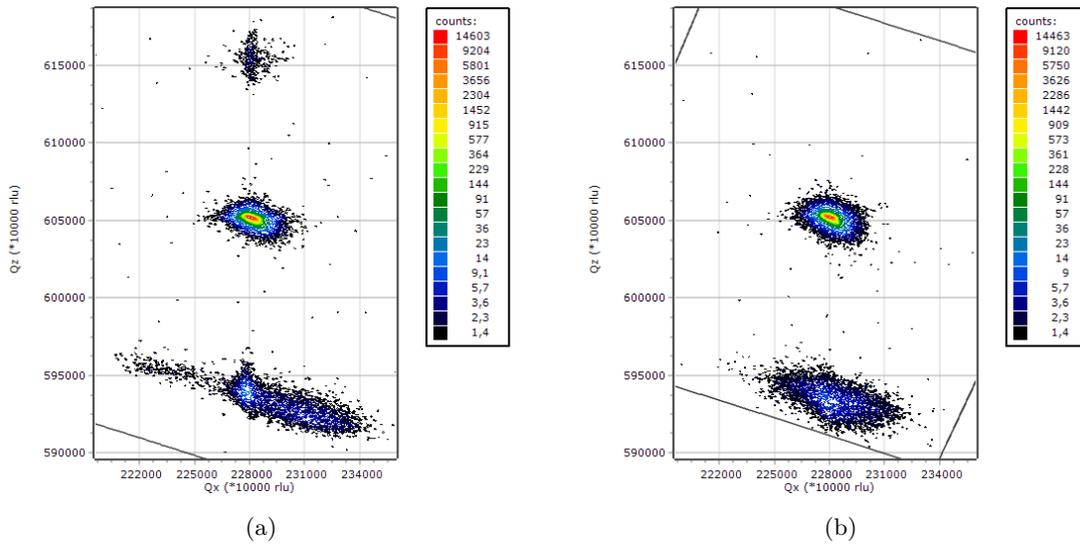


FIGURE 3.22 – Cartographies de DRX dans l’espace réciproque sur la raie asymétrique (105) des échantillons (a) C_3 et (b) C_4 .

Nous avons ainsi cherché à caractériser structurellement ces échantillons par des mesures de diffraction aux rayons X, afin de vérifier, dans un premier temps, si les différentes couches de notre empilement sont contraintes sur le substrat GaN, puis l’impact de la sous-couche d’AlGaIn sur la qualité cristalline de l’InGaIn sus-jacent. Des cartographies dans l’espace réciproque sur la raie asymétrique (105) ont été réalisées pour les échantillons C_3 et C_4 et sont présentées, respectivement en Fig. 3.22(a) et (b).

Sur la cartographie de l’échantillon C_3 (Fig. 3.22(a)), nous distinguons trois tâches correspondant aux trois composantes principales de notre structure. Celle du haut correspond à l’ $Al_{0,33}Ga_{0,67}N$, celle du milieu au template GaN et au GaN nid, et enfin celle du bas à l’ $In_{0,13}Ga_{0,87}N$. Le fait que le centre des tâches de diffraction de l’InGaIn et de l’AlGaIn soit alignées sur celle du GaN dans l’espace réciproque signifie qu’elles sont contraintes sur le template GaN et donc qu’elles ont conservé le même paramètre de maille a que celui-ci durant la croissance. C’est également le cas de la couche d’ $In_{0,12}Ga_{0,88}N$ de l’échantillon C_4 (Fig. 3.22(b)) qui est contrainte sur le template GaN.

Les différences de morphologies de surface des couches d’InGaIn constatées dans la partie précédentes font écho à l’aspect des tâches de diffraction de ces mêmes couches. Celle de l’échantillon C_4 est très diffuse mais reste centrée autour des conditions de diffraction les plus intenses de la couche tandis que la tâche de l’échantillon C_3 semble présenter deux composantes. La première, centrée autour des conditions de diffraction les plus intenses, est plus précise que celle de l’échantillon C_4 , et la seconde semble révéler une contrainte de compression encore plus forte que celle du GaN agissant sur la couche d’InGaIn, pouvant provenir de la sous-couche d’AlGaIn.

Ces différences entre les couches d’InGaIn de ces deux échantillons se retrouvent également sur leur Rocking Curve (RC) sur la raie symétrique (002), présentées en Fig. 3.23. Les couches d’InGaIn des deux échantillons C_3 et C_4 montrent cependant toutes deux une grande variété

de contributions autour de leur pic le plus intense ce qui rend impossible la déconvolution et l'exploitation des RC pour comparer quantitativement la mosaïcité des matériaux. Seule une comparaison qualitative des couches d'InGaN est pour l'instant possible. Pour C₄, l'aspect diffus de la tâche de diffraction de l'InGaN se retrouve ici encore avec des composantes à un angle Omega plus grand. Pour l'échantillon C₃, le pic de la couche d'InGaN est là-encore plus marquée, traduisant une bonne qualité cristalline du matériau. La seconde contribution évoquée précédemment dans la couche d'InGaN apparaît là encore à un angle Omega plus petit et semble être dissociée de cette couche d'InGaN.

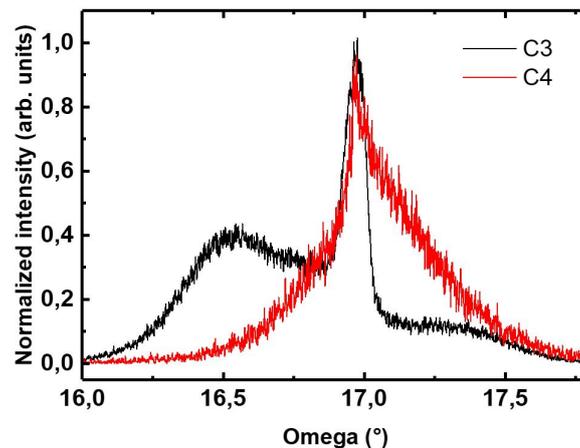
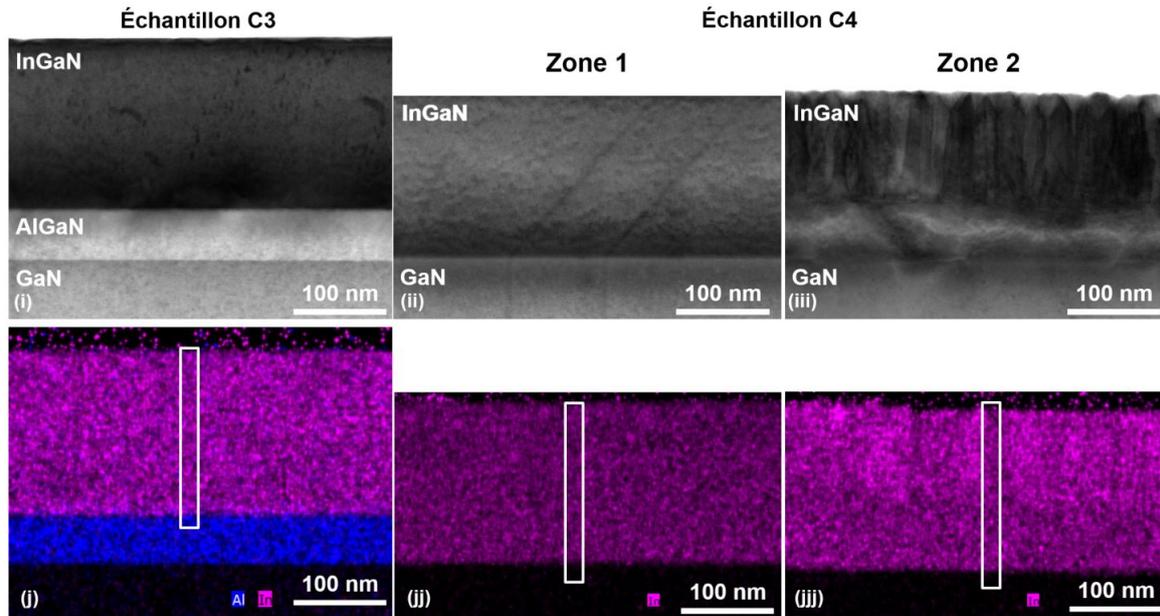


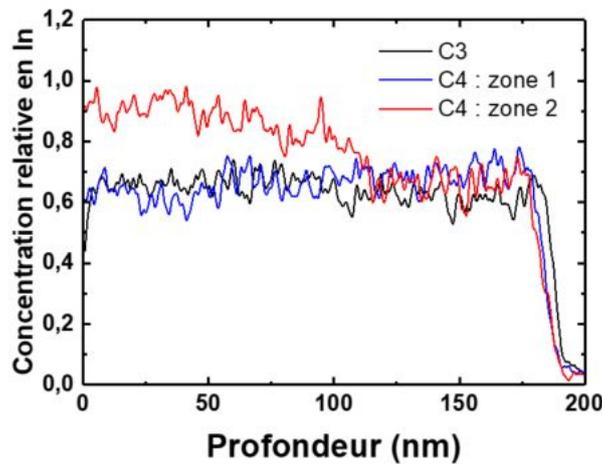
FIGURE 3.23 – Rocking Curves sur la raie symétrique (002) des couches d'InGaN de C₃ (noir) et C₄ (rouge).

Dans l'espoir de lever le voile sur la nature des différentes contributions des couches d'InGaN observées en PL et par DRX, des lames ont été extraites par FIB sur les deux échantillons C₃ et C₄ pour comparer ces deux structures. Sur la figure 3.24, les images STEM le long de l'axe de zone [01 $\bar{2}$ 0] révèlent l'origine des différences morphologiques observées en surface des couches d'InGaN. Sur la figure 3.24(i) pour l'échantillon C₃, nous observons une couche d'InGaN homogène sans V-pit en surface. En revanche, la couche d'InGaN de l'échantillon C₄ présente à la fois des zones uniformes sans V-pits (figure 3.24(ii)), où la qualité cristalline paraît semblable à celle de l'InGaN de l'échantillon C₃, mais aussi des zones où l'InGaN exhibe deux phases de qualités cristallines différentes (figure 3.24(iii)). La première phase se situe directement après le GaN et ne comporte pas (ou peu) de dislocation. Son épaisseur est variable, de 55 à 70 nm environ, soit au delà des épaisseurs critiques calculées théoriquement par Matthews & Blakeslee [4] et Fischer *et al.* [5], s'élevant pour $x_{In} = 12\%$ à 8 nm et 25 nm, respectivement. Au delà de la première phase, nous observons l'apparition de nombreuses dislocations traversantes, marqueurs de la relaxation plastique de la couche d'InGaN, qui donnent naissance aux V-pits que l'on retrouve en surface. Ces dislocations sont responsables de l'aspect diffus de la tâche de diffraction de l'InGaN et des nombreuses contributions observées sur les RC et les spectres de PL.

Les cartographies par EDX en figure 3.24(j), (jj) et (jjj) sont réalisées à partir des images STEM ADF de la figure 3.24(i), (ii) et (iii). Celles-ci exposent la présence d'atomes d'indium et d'aluminium dans les couches des échantillons C₃ et C₄ et des profils de concentration en



(a)



(b)

FIGURE 3.24 – (a) Images ADF STEM selon l'axe de zone $[01\bar{2}0]$, (i) pour l'échantillon C₃, (ii) et (iii) pour l'échantillon C₄, sur deux zones différentes et (j), (jj) et (jjj) les cartographies par EDX correspondantes. Les cadres blancs sur les clichés EDX sont les profils de concentration en indium en fonction de la profondeurs, représentés sur le graphique (b).

indium en fonction de la profondeur, correspondants aux cadres blancs, sont tracés sur la figure 3.24(b). La mesure de la concentration en indium par EDX dans les couches d'InGaN a été cependant réalisée dans des conditions ne permettant pas de déterminer des valeurs fiables. Toutefois, les conditions d'acquisition pour les trois cartographies sont identiques, permettant ainsi de les comparer. Nous constatons que dans les zones homogènes de la couche d'InGaN pour C₃ et C₄ dans les deux zones, l'EDX montre une concentration moyenne en indium normalisée similaire. Cette teneur en indium augmente cependant dans la partie supérieure de la zone 2, coïncidant avec l'apparition de dislocations traversantes. Le matériau se relaxe plastiquement ce qui entraîne une augmentation de l'incorporation d'indium dans l'InGaN.

Insérer une sous-couche d'AlGaN semble permettre la croissance d'une couche d'InGaN homogène et de bonne qualité cristalline en empêchant l'apparition de dislocations traversantes à partir d'une cinquantaine de nm dans certaines zones. Toutefois, diverses contributions mises en lumière par DRX et PL sont encore inexplicables.

Les cartographies de cathodoluminescence à température ambiante vérifient l'hypothèse concernant l'homogénéité de la couche d'InGaN et apportent une réponse partielle quant à l'origine des aspects particuliers de la RC et des tâches de diffraction de l'échantillon C₃. Sur la Figure 3.25, pour les échantillons C₃ et C₄ respectivement, les images (a) et (d) représentent les surfaces caractérisées au MEB, les cartographies (b) et (e), la longueur d'onde des pics d'émission de CL après l'application d'un ajustement gaussien centré sur le pic d'émission de l'InGaN et les cartographies monochromatiques (c) et (f), l'intensité d'émission de CL.

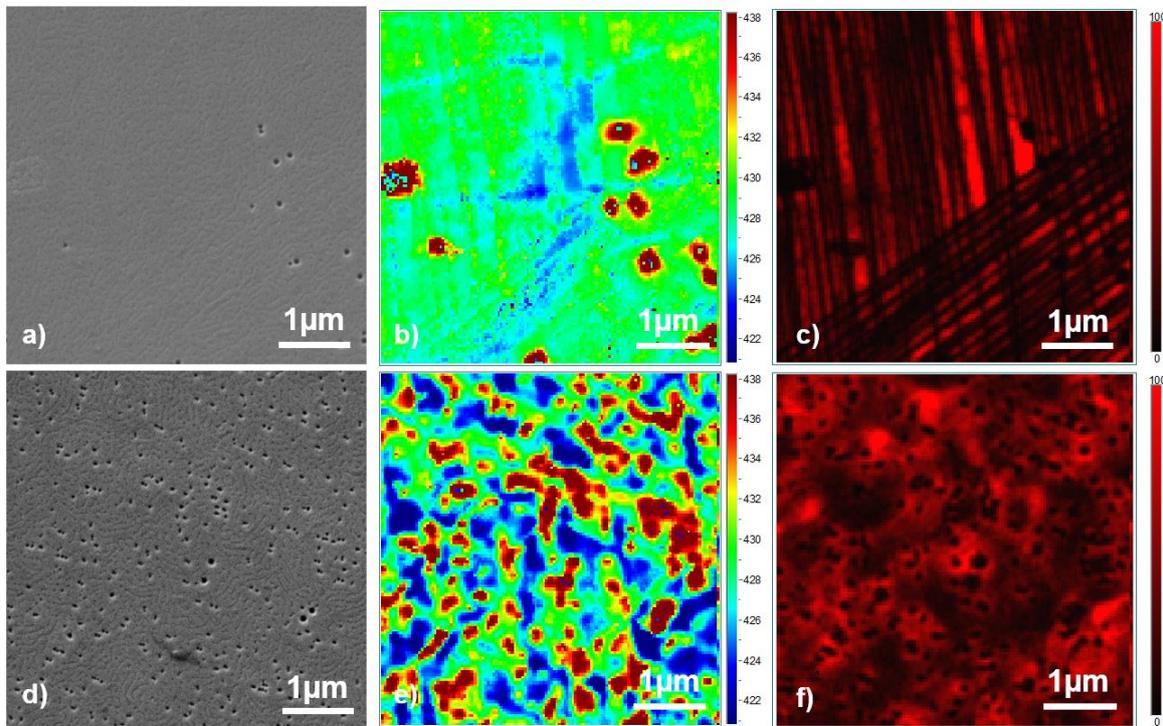


FIGURE 3.25 – Pour les échantillons C₃ et C₄, respectivement, (a) et (d) images MEB 5x5 μm^2 des surfaces sondées, (b) et (e) les cartographies de CL en longueur d'onde, et (c) et (f) les cartographies monochromatiques de CL correspondantes.

Les surfaces des échantillons en Fig. 3.25(a) et (b) sont à l'image de celles obtenues par AFM en Figure 3.19, avec une bien plus faible densité de V-pits pour l'échantillon C₃ par rapport au C₄. Les cartographies de CL en longueur d'onde montrent quant à elles, que la couche d'InGaN délivre une émission plus homogène lorsque l'on insère une couche d'AlGaN (Fig. 3.25 (c)) que lorsqu'elle est crue directement sur du GaN (Fig. 3.25 (e)). Pour les deux échantillons, les contributions s'étalent sur un panel de 16 nm et les V-pits semblent être à l'origine des contributions à plus grande longueur d'onde, c'est à dire autour de 434 et 436 nm. Ainsi, naturellement si la densité de V-pits est plus importante sur l'échantillon C₄ que C₃, alors ces contributions sont aussi plus présentes sur la cartographie CL en longueur d'onde et

l'émission plus inhomogène.

3.3.2 Les dislocations misfit

3.3.2.1 Mise en évidence de ces défauts étendus

Les cartographies monochromatiques en intensité en Fig. 3.25(c) et (f) nous délivrent une toute autre information sur les deux structures comparées. Alors que l'échantillon C_4 présente une cartographie de CL classique avec une atténuation de l'intensité localisée au centre des V-pits (donc correspondant à la dislocation traversante dont ils sont originaires), l'échantillon C_3 affiche quant à lui des hachures atténuant l'émission de CL. Ce phénomène décrit également comme "cross-hatch", observé dans l'InGaN par quelques groupes d'étude [14–18], s'avère révélateur de la présence de dislocations misfit à l'interface avec la couche sous-jacente.

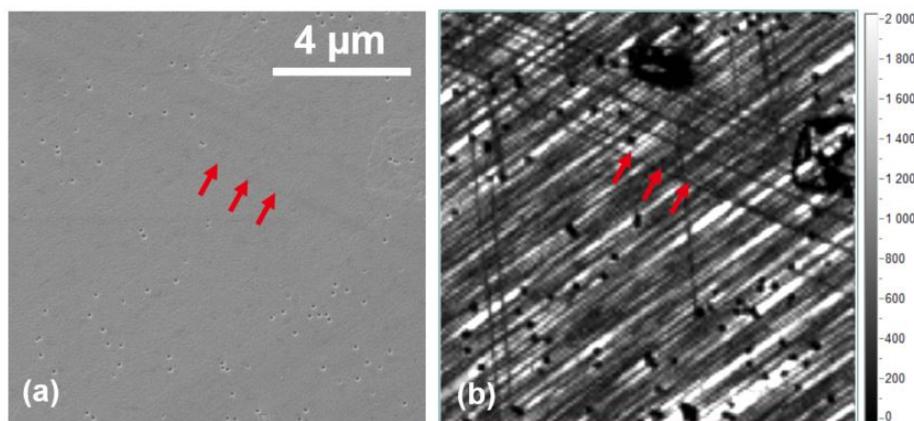


FIGURE 3.26 – (a) Image MEB $12 \times 12 \mu\text{m}^2$ et (b) cartographie panchromatique de CL correspondante, obtenue sous une tension d'accélération de 3 keV, sur l'échantillon C_3 .

La figure 3.26(b) présente une cartographie de CL panchromatiques acquise à plus faible grossissement et l'image MEB associée (figure 3.26(a)), tandis que la figure 3.27 présente des cartographies de CL panchromatiques acquises avec différentes tensions d'accélération (figures 3.27(c) et (d)), et l'image MEB correspondante (figure 3.27(a)) et une image MEB avec un plus fort grossissement (3.27(b)). Les dislocations misfit observées par CL sont alignées selon trois directions différentes $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, à 60° les unes des autres, de manière non-périodique. Néanmoins, ces dislocations sont majoritairement alignées selon une direction préférentielle, qui, selon Moneta *et al.*, serait déterminée par la désorientation du substrat [18]. Par ailleurs, comme l'ont également observé certains auteurs [15, 18], dans chaque direction $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, deux ensembles de dislocations misfit existent. Ils disposent tous deux du même vecteur de burger mais se différencient par une légère rotation d'environ 5° . Nous n'avons cependant pu déterminer quelle était l'origine de ce phénomène.

Ensuite, il est possible de distinguer clairement grâce aux images MEB en figures 3.26(a) et 3.27(a) et (b), des marques en surface résultant de la présence de ces défauts linéaires. Sur la figure 3.26(a), les flèches rouges pointent un contraste d'imagerie qui s'apparente à une dislocation misfit alignée dans une des deux directions minoritaires, d'après la cartographie de CL de la figure 3.26(b). La direction majoritaire se distingue quant à elle dans l'orientation des bords

de marches sur l'image MEB de la figure 3.27(b) ou encore l'image AFM de l'échantillon D₁ en figure 3.20(a). Il semble donc que la croissance de la couche d'InGaN puisse être influencée par l'apparition des dislocations misfit. Selon Li *et al.*, cette modification de la morphologie de surface est attribuée au procédé de relaxation dit de "punch-out" engendré par le glissement de deux dislocations misfit aux vecteurs de burgers opposés [17]. Cependant, des marqueurs de ces dislocations misfit ne sont pas toujours visibles en surface, comme c'est le cas sur sur l'image AFM de la Fig. 3.19(a). Nous n'avons pas pu déterminer la raison de la présence ou non de ces modifications morphologiques engendrées par les MDs dans certaines régions.

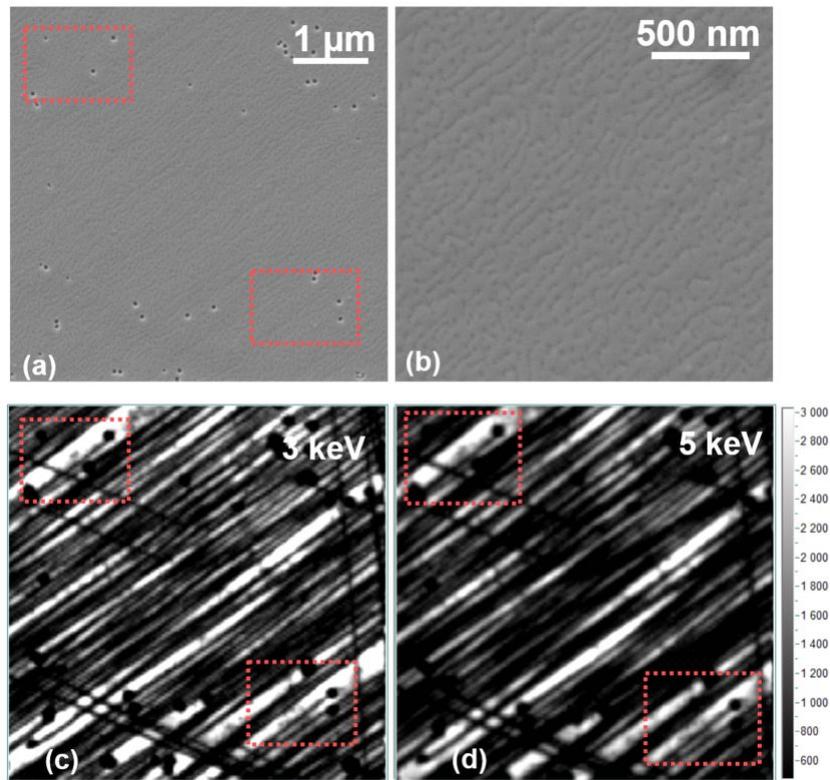


FIGURE 3.27 – (a) Image MEB $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ et cartographies panchromatiques de CL correspondantes, obtenues sous une tension d'accélération de (b) 3 keV et (c) 5 keV.

Les études sur les dislocations misfit dans l'InGaN suggèrent que ces défauts seraient créés à partir de boucles de dislocation en surface et emprunterait le système de glissement $\{11\bar{2}2\}\langle 11\bar{2}3\rangle$, jusqu'à l'interface avec la couche sous-jacente [14]. Pour l'échantillon C₃, nous avons acquis sur une même région (figure 3.27(a)), deux cartographies de CL panchromatiques en intensité avec une tension d'accélération de 3 keV (figure 3.27(c)) et de 5 keV (figure 3.27(d)). Dans les deux cas, nous observons sur les cartographies de CL les mêmes dislocations misfit. Les zones encadrées en rouge montrent que l'intensité d'émission est néanmoins plus faible lorsque l'échantillon est excité à 5 keV plutôt qu'à 3 keV. Une diminution de l'intensité de l'émission de CL signifie que plus de porteurs se sont recombinés dans les dislocations misfit et donc qu'elles se trouvent proches des régions atteintes avec cette tension d'accélération. D'après des simulations Monte Carlo réalisées sur le logiciel Casino [19], pour des tensions d'accélération de 3 keV et 5 keV, les

poires d'interaction électron-matière s'étendent dans la couche d'InGaN jusqu'à une profondeur de 90 nm et 150 nm, respectivement. Cela confirme que les dislocations misfit se trouvent au niveau de l'interface InGaN/AlGaN.

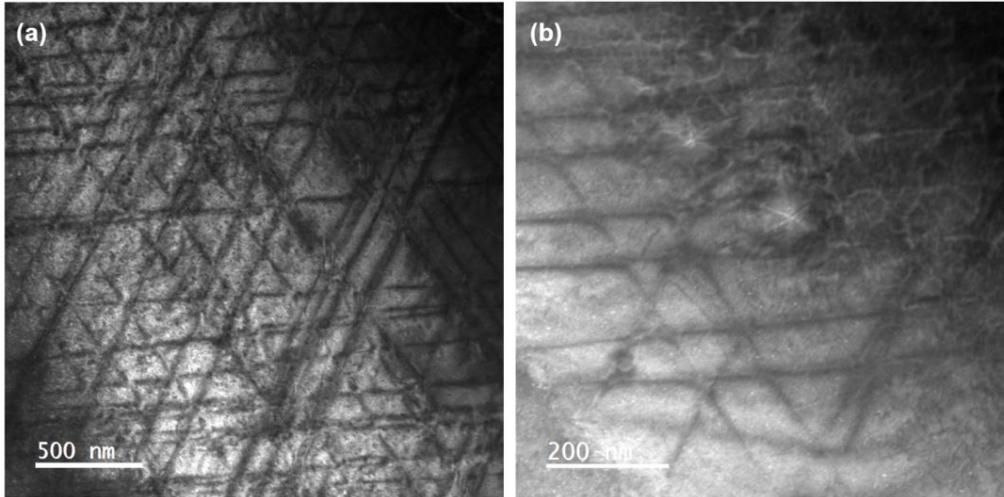


FIGURE 3.28 – (d) et (e) Images ADF STEM de l'échantillon C₃ observé selon l'axe de zone [0001], à différents grossissements.

Des images ADF STEM selon l'axe de zone [0001], figures 3.28(a) et (b), permettent également de mettre en évidence ces MDs selon les trois directions $\langle 1\bar{1}00 \rangle$. Dans la région sondée, il ne semble pas qu'une direction ait été privilégiée lors de l'apparition du glissement de ces MDs. Nous n'avons malheureusement pas pu déterminer les vecteurs de burgers de ces dislocations par manque de clichés TEM selon différents vecteurs de diffraction.

3.3.2.2 Conséquences sur la déformation de la couche d'InGaN

Nous cherchons désormais à comprendre par quel mécanisme ces dislocations misfit peuvent avoir des conséquences bénéfiques sur la couche d'InGaN dans laquelle elles apparaissent. Des cartographies de déformation ϵ_{xx} dans le plan, sont réalisées par diffraction électronique à précession (PED) sur les échantillons C₃ et C₄ en figure 3.29, en prenant comme référence les couches de GaN. Ces cartographies de déformation mettent en lumière le rôle des dislocations misfit dans la couche d'InGaN.

La cartographie de la figure 3.29(d) révèle que la couche d'InGaN de l'échantillon C₃ subit une déformation ϵ_{xx} homogène avec des variations autour des dislocations misfit à l'interface InGaN/AlGaN. La figure 3.30(a) montre deux profils de déformation dans le plan extraits de la cartographie en figure 3.29(a), le premier est dans une région uniforme (courbe noire) tandis que le second est centré sur la dislocation misfit (courbe rouge). La présence de la dislocation engendre une déformation plus importante à l'interface InGaN/AlGaN, à la fois dans l'AlGaN (déformation négative) mais aussi dans l'InGaN (déformation positive). Finalement, la déformation générale subit par la couche d'InGaN est de l'ordre de 0.3% par rapport au GaN.

Dans l'échantillon C₄, la zone 1 (figure 3.29(e)) présente une déformation de 0.5%, globalement uniforme sur toute l'épaisseur, d'après la courbe noire de la figure 3.30(b)). Dans la zone 2

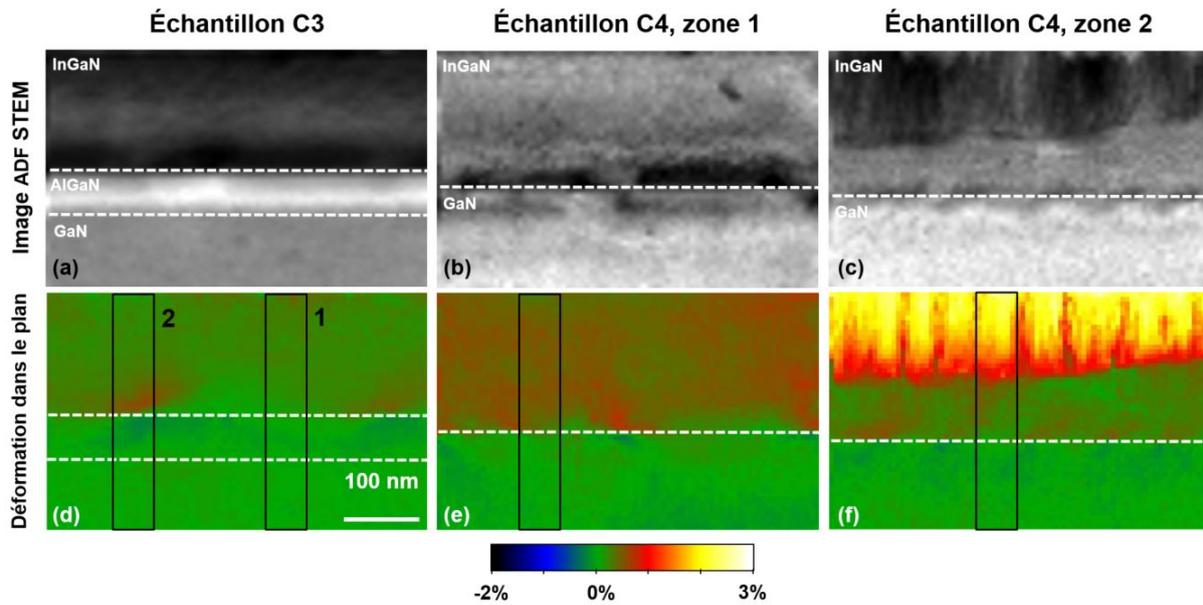


FIGURE 3.29 – Pour l'échantillon C₃ et les zones 1 et 2 de l'échantillon C₄ respectivement, (a), (b) et (c) les images ADF STEM virtuelles et (d), (e) et (f) les cartographies de déformation dans le plan correspondantes, obtenues par traitement PED. Les cadres noirs sur les cartographies de déformation sont les profils de déformation présentés en figure 3.30.

(figure 3.29(f)), la déformation n'est uniforme que dans la première phase, où elle s'élève à 0.3%. Dans la seconde phase, marquant le début de la relaxation plastique, la déformation s'accroît à mesure que l'épaisseur de la couche d'InGaN augmente et finit par atteindre 2%. Ces mesures de déformation coïncident donc avec l'apparition des dislocations traversantes et l'augmentation de la teneur en indium observées par TEM et EDX en figure 3.28.

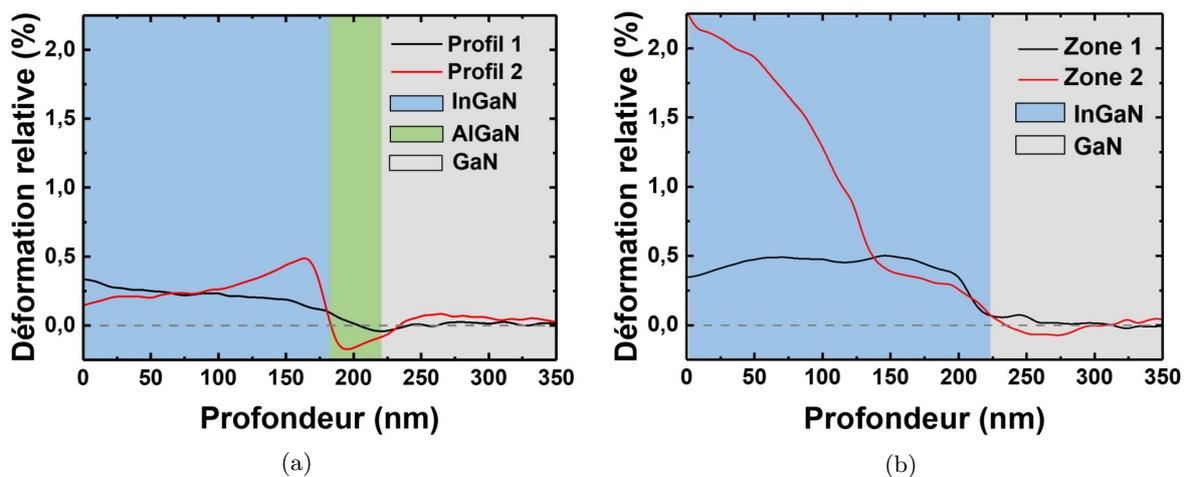


FIGURE 3.30 – Profils de déformation pour (a) l'échantillon C₃ et (b) l'échantillon C₄ dans la zone 1 (courbe verte) et 2 (courbe bleue), tirés des cartographies de déformation dans le plan de la figure 3.29.

Ces cartographies et profils de déformation obtenus par PED permettent de comprendre les

mécanismes de relaxation de la contrainte se produisant dans les films d'InGaN des échantillons C₃ et C₄. Dans certaines régions de C₄, la contrainte compressive engendre la relaxation de la couche d'InGaN avec l'apparition de dislocations traversantes et de V-pits tandis que d'autres régions sont épargnées de ces défauts. Il en résulte une couche d'InGaN globalement inhomogène avec des variations de concentrations en indium, et une forte densité de V-pits en surface.

En revanche, dans l'échantillon C₃, la présence de la sous-couche d'AlGaN engendre un processus de relaxation différent. Face à la contrainte compressive, la couche d'InGaN va générer des dislocations misfit qui vont glisser jusqu'à l'interface InGaN/AlGaN, sur les plans pyramidaux. La déformation subie par le matériau est alors localisée autour de ces dislocations à l'interface. Cela permet de garder une croissance pseudomorphique avec une déformation réduite et uniforme sur toute l'épaisseur de la couche d'InGaN. La relaxation par les dislocations misfit préserve le film d'InGaN de l'existence de régions dans lesquelles observe l'apparition de dislocations et de V-pits supplémentaires. Cela garantit ainsi une homogénéité de composition de la couche d'InGaN et une bonne morphologie de surface. Toutefois, le rôle de la sous-couche d'AlGaN dans la genèse de ces dislocations misfit dans l'InGaN reste à élucider.

3.3.3 Le rôle de la sous-couche d'AlGaN

Nous avons observé que l'insertion d'une sous-couche d'AlGaN avant l'InGaN contribue à réduire la déformation générale, homogénéiser l'émission de CL et améliorer la morphologie de surface de cette dernière mais également engendre l'apparition de dislocations misfit. Selon certains auteurs [16, 18], des MDs apparaissent dans l'InGaN en raison de la faible densité de dislocations traversantes et donc l'impossibilité de relâcher la contrainte de compression de manière élastique par le biais des V-pits. La contrainte compressive emmagasinée dans la couche devient suffisamment importante pour déclencher l'apparition et le glissement de dislocations misfit sur le système de glissement secondaire $\{11\bar{2}2\}\langle 11\bar{2}3\rangle$. Cela signifierait donc que la sous-couche d'AlGaN filtre les dislocations traversantes originaires du substrat, comme cela a pu être observé lors de croissance de GaN sur Si [12, 13].

Les surfaces des couches d'AlGaN et de GaN ont donc fait l'objet d'une étude comparative, afin d'évaluer dans quelle mesure elles pourraient influencer sur les croissances des couches d'InGaN sus-jacentes. Les images AFM révèlent des surfaces lisses avec des bords de marche réguliers qui s'avèrent être plus étroits en surface de l'AlGaN (Fig. 3.31(a)) que du GaN (Fig. 3.31(b)), avec en moyenne 45 nm de largeur contre 110 nm respectivement. Cela a une incidence sur la rugosité qui s'élève à 0,4 nm en surface de l'AlGaN et 0,8 nm en surface du GaN. Également, les morphologies des deux surfaces laissent à penser que l'on a affaire à deux types de croissances. Celle de la couche de GaN est seulement en avancée de bord de marche, tandis que celle de la couche d'AlGaN semble concilier avancée de bord de marche et en îlot, avec en leur sommet des dislocations traversantes.

Les dislocations traversantes sont présentes en plus grand nombre en surface du GaN avec une densité s'élevant à $1.3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ contre $2.8 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ seulement en surface de la couche d'AlGaN. La densité de dislocations traversantes n'a pu être déterminée par CL en raison de l'absence de signal de cathodoluminescence en provenance de la couche d'AlGaN, même avec des conditions expérimentales particulières (tension d'accélération réduite à 2 keV et température

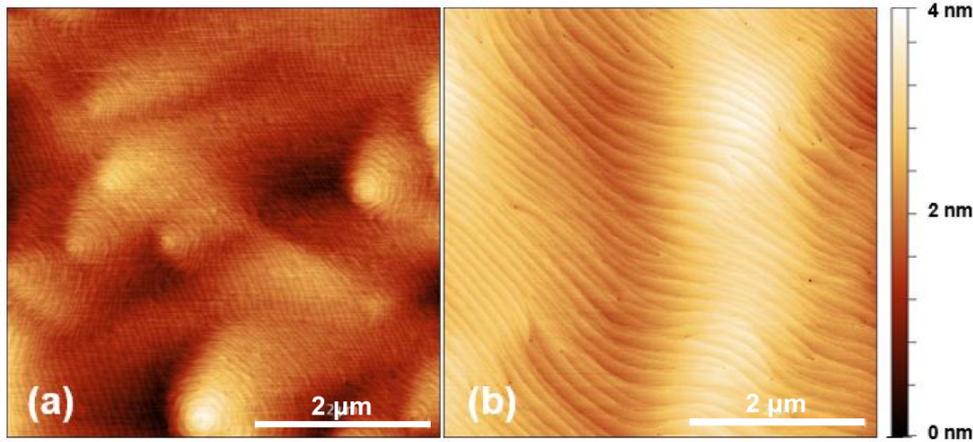


FIGURE 3.31 – Images AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ des surfaces (a) d' $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{N}$ et (b) du GaN.

fixée à 10K).

Néanmoins, la réduction de la densité de dislocations grâce à la couche d'AlGaN est confirmée par les images STEM. Sur les clichés ADF STEM, les dislocations traversantes originaires du substrat s'inclinent à l'interface AlGaN/GaN puis seulement certaines d'entre elles se propagent jusque dans l'InGaN, ici encore avec une certaine inclinaison, voir figure 3.32. Lorsque l'AlGaN est contraint sur l'AlN, la courbure des dislocations traversantes dans l'AlGaN a été attribuée à une relaxation de la contrainte compressive [20–24]. Cependant, l'AlGaN subit ici une contrainte de tension, le mécanisme de relaxation de la contrainte pourrait être différent de celui dans l'AlGaN en compression sur l'AlN.



FIGURE 3.32 – Image ADF STEM de l'échantillon C_3 selon l'axe de zone $[01\bar{2}0]$.

Cependant, il semblerait que la réduction de la densité de dislocations traversantes grâce à l'AlGaN ne soit pas la seule explication à l'apparition de dislocations misfit et l'amélioration de la qualité cristalline de la couche d'InGaN. En effet, sur la figure 3.24(ii) dans la zone 1 de l'échantillon C_4 , les dislocations traversantes originaires du substrat, s'inclinent dans l'InGaN mais ne donnent pas de V-pits. De surcroît, dans la zone 2, figure 3.24(iii), les nombreux V-pits en surface naissent de dislocations qui ne sont pas originaires du substrats mais qui apparaissent dans la couche d'InGaN.

L'insertion de la couche d'AlGaN pourrait également jouer sur l'état de contrainte général subie par la couche d'InGaN. Nous ignorons précisément pourquoi certaines régions de l'échantillon C₄ des dislocations et V-pits supplémentaires se forment aux alentours de 70 nm tandis que d'autres régions sont épargnées par ces défauts sur 200 nm d'épaisseur. Nous supposons que c'est une des conséquences de la contrainte compressive, à l'instar des inhomogénéités de composition observées dans les puits quantiques sur InGaNOS, dans le deuxième chapitre de ce manuscrit. Ainsi, en ajoutant une couche en tension sous la couche épaisse d'InGaN, l'état de contrainte général a probablement été réduit, à l'image de l'insertion d'un cap de GaN en tension dans la zone active sur InGaNOS. Il en résulte alors une distribution uniforme de l'état de contrainte dans la couche d'InGaN, comme ce que l'on observe sur les cartographie de CL en figure 3.25(b) et (e). Toutefois, par manque de temps, nous n'avons pas pu conduire une étude supplémentaire pour mettre en évidence ce mécanisme.

Un premier essais de modélisation par éléments finis via le logiciel COMSOL [25] a été réalisé et est présenté en figure 3.33(a) et (b) pour les échantillons C₃ et C₄, respectivement. Les coefficients d'élasticité des différentes couches ont été déterminés à partir de ceux des structures wurtzite du GaN, de l'AlN et de l'InN, calculés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (density functional theory, ou DFT) par Wright [26].

Cette simulation montre comment la couche d'AlGaN modifie l'état de contrainte dans l'empilement. Dans le cas de l'échantillon C₄ (figure 3.33(b)), la contrainte à l'interface InGaN/GaN est répartie principalement dans la couche d'InGaN et prend comme valeur maximale 4.4 GN.m⁻² tandis que dans l'échantillon C₃ (figure 3.33(A)), la contrainte est répartie à la fois dans la couche d'AlGaN et d'InGaN. Proche de l'interface, la contrainte s'élève à 4.2 GN.m⁻² dans l'AlGaN et 3.6 GN.m⁻² dans l'InGaN. L'état de contrainte général est ainsi réduit dans l'InGaN car contre-balançé par la sous-couche d'AlGaN en tension dans la structure. Ce ne sont néanmoins que des résultats préliminaires et une étude approfondie devra être conduite en parallèle à des croissances d'échantillons, afin de comprendre quel est le réel impact de l'état de contrainte de la couche d'InGaN sur l'apparition de différents mécanismes de relaxation.

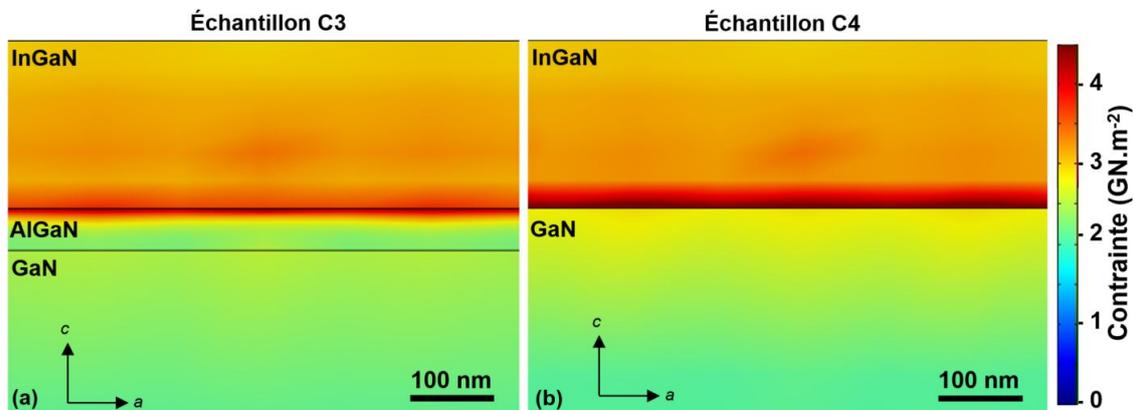


FIGURE 3.33 – Simulation par éléments finis de la contrainte appliquée dans chacune de couches des échantillons (a) C₃ et (b) C₄.

3.3.4 Conclusion intermédiaire et perspectives

Nous avons vu que l'insertion d'une couche d'AlGa_{0.13}InGa_{0.87}N sous une couche d'In_{0.13}Ga_{0.87}N de 200 nm d'épaisseur pouvait avoir des conséquences bénéfiques, notamment pour la réduction de la densité de V-pits en surface ($< 10^8 \text{ cm}^{-2}$) et l'homogénéisation de l'émission de CL. Ces mesures de CL ont également permis de mettre en évidence la présence de dislocations misfit dans ces films d'InGa_{0.13}N. Une fois créées, ces dislocations empruntent le système de glissement secondaire $\{11\bar{2}2\}\langle 11\bar{2}3 \rangle$ (plan pyramidaux) jusqu'à l'interface InGa_{0.13}N/AlGa_{0.13}N où elles sont alignées suivant les trois directions $\langle 1\bar{1}00 \rangle$. Une de ces orientations peut être majoritaires, en raison de la désorientation du substrat. Certaines régions sont marquées par ces dislocations misfit avec l'orientation des bords de marche selon la direction majoritaire tandis qu'elles sont totalement indétectables dans d'autres régions.

Nous avons ensuite découvert, grâce à des cartographies de déformation dans le plan, que ces dislocations misfit jouent un rôle majeur pour le maintien de la croissance pseudomorphique de l'InGa_{0.13}N. Ce mécanisme de relaxation permet de réduire la déformation et de l'uniformiser sur toute la surface et l'épaisseur de la couche d'InGa_{0.13}N. En l'absence de dislocations misfits, la couche d'InGa_{0.13}N se relaxe de manière inhomogène. Dans certaines régions, des défauts étendus naissent dès 50 nm, occasionnant une modification de la composition locale de la couche d'InGa_{0.13}N.

Enfin, nous avons cherché à comprendre quel rôle avait la sous-couche d'AlGa_{0.13}N dans la genèse des dislocations misfit et donc la modification du mécanisme de relaxation de la couche d'InGa_{0.13}N. Cette couche en tension sur le GaN fait tout d'abord office de filtre pour les dislocations traversantes, en réduisant leur densité de $1.3 \cdot 10^8$ à $2.8 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$, limitant ainsi la relaxation élastique par création de V-pits. Cette couche d'AlGa_{0.13}N en tension semble aussi avoir la capacité de réduire l'état de contrainte général subie par la couche d'InGa_{0.13}N.

Ce travail a été réalisé dans les derniers mois du contrat de thèse et certaines questions n'ont pu être adressées ou restent en suspens, notamment par manque de temps. Voici une liste non-exhaustive de ce que nous aurions été amenés à faire avec plus de temps à consacrer à cette étude.

— **Couche d'InGa_{0.13}N**

Il aurait été bénéfique pour cette étude de pouvoir observer, pour les deux échantillons, le comportement des couches d'InGa_{0.13}N en fonction de leur épaisseur. Des couches d'InGa_{0.13}N de plus faibles épaisseurs (typiquement de 40 nm et 100 nm) devraient aider à corrélérer clairement les différents mécanismes de relaxation observés aux défauts qu'ils engendrent dans le matériau. Par ailleurs, il aurait également été intéressant de constater jusqu'à quelle épaisseur maximale la couche d'InGa_{0.13}N pouvait être crue, tout en gardant une bonne morphologie de surface. De même, les conditions de croissance de la couche d'InGa_{0.13}N de l'échantillon D₁ (100 nm avec $x_{In} = 15\%$) pourraient être choisies pour faire ces essais de variation d'épaisseur.

— **Sous-couche d'AlGa_{0.13}N**

Une étude plus poussée sur la couche d'AlGa_{0.13}N aurait également pu être menée pour optimiser son impact sur la structure, en faisant varier sa composition et son épaisseur. Quelques fissures ont en effet été observées sur certains morceaux d'échantillon C₃. Réduire

la composition et/ou l'épaisseur devrait empêcher la couche d'AlGaN d'atteindre l'épaisseur critique à certains endroits et donc de fissurer. Également, l'emploi d'un super-réseau AlGaN/GaN plutôt qu'une couche d'AlGaN avant la couche d'InGaN pourrait s'avérer plus efficace pour filtrer les dislocations traversantes originaires du substrat.

— **Simulations par éléments finis**

Les essais de croissance pourront être couplés à des simulations par éléments finis réalisées avec COMSOL pour ajuster les caractéristiques des couches d'InGaN et d'AlGaN avant les croissances. Ces simulations permettront d'avoir une compréhension globale des mécanismes de relaxation se produisant dans les différentes structures à l'étude, notamment en prenant en compte les variations d'état de contrainte liées à l'insertion de sous-couches d'AlGaN.

— **Dislocations misfit**

Nous n'avons pas pu déterminer les vecteurs de burgers et les directions d'alignement des dislocations misfit. Des caractérisations supplémentaires par TEM auraient pu le permettre, en faisant varier le vecteur de diffraction lors d'observations selon des axes de zone différents et plusieurs vecteurs de diffraction.

3.4 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'améliorer l'efficacité des structures émettrices à base d'InGaN crues sur InGaNOS et décrites dans le chapitre précédent. La première approche consistait à continuer à optimiser l'impact de notre buffer à super-réseau sur le comblement des V-pits en provenance du substrat. Au cours de l'étude, nous avons réalisé que la qualité de la couche d'InGaN relaxée du substrat InGaNOS était cruciale, car elle influençait grandement la qualité des films épitaxiés sur le substrat.

Nous nous sommes alors fixés comme objectif de concevoir une couche épaisse d'InGaN pouvant faire office de donneur pour la fabrication du substrat InGaNOS. Nous parvenons à finalement à faire croître une couche d' $\text{In}_{0.13}\text{Ga}_{0.87}\text{N}$ de 200 nm d'épaisseur avec une densité de V-pits $< 10^8 \text{ cm}^{-2}$ dont l'émission de CL est homogène, en optimisant le flux d'indium et en insérant une sous-couche d'AlGaN.

Des caractérisations approfondies révèlent ensuite la présence de dislocations misfit à l'interface InGaN/AlGaN. Ces dislocations offrent à la couche d'InGaN la possibilité de conserver une déformation réduite et homogène dans le plan tandis qu'en leur absence, la couche d'InGaN se relaxe plastiquement de manière non-uniforme, par le biais de dislocations traversantes dans certaines zones. Le rôle de la sous-couche d'AlGaN est double : elle filtre les dislocations traversantes originaires du substrat et elle réduit également l'état de contrainte générale dans la couche d'InGaN, par contrebalancement grâce à la contrainte de tension qu'elle apporte dans la structure.

Nous avons ainsi réalisé la croissance d'un empilement GaN/InGaN/AlGaN qui pourra être employé pour la fabrication de pseudo-substrats InGaN relaxés selon diverses approches. En effet, un échantillon donneur pour la couche d'InGaN est souvent requis pour réaliser ce type de pseudo-substrats. C'est le cas pour la fabrication de l'InGaNOS par la société Soitec, qui a motivé la mise en place de cette étude, ou encore pour la fabrication des substrats de la société Nelumbo Digital, à partir de films d'InGaN transférés sur polymères. Enfin, les substrats à base de GaN ou d'InGaN poreux, faisant l'objet du chapitre suivant, pourront également profiter de ces couches d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Si nous parvenons à atteindre un taux de relaxation de 78% (cf. paragraphe 4.3.2) de la couche d'InGaN de nos donneurs, alors celle-ci disposerait d'un paramètre de maille a de 3.220\AA .

Références du chapitre 3

- [1] T. K. Sharma and E. Towe, "On ternary nitride substrates for visible semiconductor light-emitters," *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 191105, May 2010.
- [2] C. Haller, J.-F. Carlin, G. Jacopin, D. Martin, R. Butté, and N. Grandjean, "Burying non-radiative defects in InGaN underlayer to increase InGaN/GaN quantum well efficiency," *Applied Physics Letters*, vol. 111, p. 262101, Dec. 2017.
- [3] C. Haller, J.-F. Carlin, G. Jacopin, W. Liu, D. Martin, R. Butté, and N. Grandjean, "GaN surface as the source of non-radiative defects in InGaN/GaN quantum wells," *Applied Physics Letters*, vol. 113, p. 111106, Sept. 2018.
- [4] J. W. Matthews, S. Mader, and T. B. Light, "Accommodation of Misfit Across the Interface Between Crystals of Semiconducting Elements or Compounds," *Journal of Applied Physics*, vol. 41, pp. 3800–3804, Aug. 1970.
- [5] A. Fischer, H. Kühne, and H. Richter, "New Approach in Equilibrium Theory for Strained Layer Relaxation," *Physical Review Letters*, vol. 73, pp. 2712–2715, Nov. 1994. Publisher : American Physical Society.
- [6] T. Doi, Y. Honda, M. Yamaguchi, and H. Amano, "Strain-Compensated Effect on the Growth of InGaN - AlGaN Multi-Quantum Well by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 52, p. 08JB14, Aug. 2013.
- [7] T. Shioda, H. Yoshida, K. Tachibana, N. Sugiyama, and S. Nunoue, "Enhanced light output power of green LEDs employing AlGaN interlayer in InGaN/GaN MQW structure on sapphire (0001) substrate," *physica status solidi (a)*, vol. 209, pp. 473–476, Mar. 2012.
- [8] H. M. Lu and G. X. Chen, "Design strategies for mitigating the influence of polarization effects on GaN-based multiple quantum well light-emitting diodes," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, p. 093102, May 2011.
- [9] C.-L. Tsai, G.-C. Fan, and Y.-S. Lee, "Effects of strain-compensated AlGaN/InGaN superlattice barriers on the optical properties of InGaN light-emitting diodes," *Applied Physics A*, vol. 104, pp. 319–323, July 2011.
- [10] H. Zhao, R. A. Arif, Y.-K. Ee, and N. Tansu, "Self-Consistent Analysis of Strain-Compensated InGaN–AlGaN Quantum Wells for Lasers and Light-Emitting Diodes," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 45, pp. 66–78, Jan. 2009.
- [11] A. Dussaigne, F. Barbier, B. Samuel, A. Even, R. Templier, F. Lévy, O. Ledoux, M. Rozhavskaja, and D. Sotta, "Strongly reduced V pit density on InGaNOS substrate by using InGaN/GaN superlattice," *Journal of Crystal Growth*, vol. 533, p. 125481, Mar. 2020.
- [12] S. Fritze, P. Drechsel, P. Stauss, P. Rode, T. Markurt, T. Schulz, M. Albrecht, J. Bläsing, A. Dadgar, and A. Krost, "Role of low-temperature AlGaN interlayers in thick GaN on silicon by metalorganic vapor phase epitaxy," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, p. 124505, June 2012. Publisher : American Institute of Physics.
- [13] Y.-L. Hsiao, Y.-J. Wang, C.-A. Chang, Y.-C. Weng, Y.-Y. Chen, K.-W. Chen, J.-S. Maa, and E. Y. Chang, "Investigation of the low-temperature AlGaN interlayer in AlGaN/GaN/AlGaN double heterostructure on Si substrate," *Appl. Phys. Express*, p. 5, 2014.

- [14] S. Srinivasan, L. Geng, R. Liu, F. A. Ponce, Y. Narukawa, and S. Tanaka, "Slip systems and misfit dislocations in InGaN epilayers," *Applied Physics Letters*, vol. 83, pp. 5187–5189, Dec. 2003.
- [15] R. Liu, J. Mei, S. Srinivasan, H. Omiya, F. A. Ponce, D. Cherns, Y. Narukawa, and T. Mukai, "Misfit Dislocation Generation in InGaN Epilayers on Free-Standing GaN," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 45, p. L549, June 2006.
- [16] M. Iwaya, T. Yamamoto, D. Iida, Y. Kondo, M. Sowa, H. Matsubara, K. Ishihara, T. Takeuchi, S. Kamiyama, and I. Akasaki, "Relationship between misfit-dislocation formation and initial threading-dislocation density in GaInN - GaN heterostructures," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 54, p. 115501, Oct. 2015.
- [17] Q. T. Li, A. Minj, M. P. Chauvat, J. Chen, and P. Ruterana, "Interface dislocations in InGaN - GaN heterostructures," *physica status solidi (a)*, vol. 214, p. 1600442, Apr. 2017.
- [18] J. Moneta, M. Siekacz, E. Grzanka, T. Schulz, T. Markurt, M. Albrecht, and J. Smalc-Koziorowska, "Peculiarities of plastic relaxation of (0001) InGaN epilayers and their consequences for pseudo-substrate application," *Applied Physics Letters*, vol. 113, p. 031904, July 2018.
- [19] "Casino Software | <https://www.gel.usherbrooke.ca/casino/What.html>."
- [20] P. Cantu, F. Wu, P. Waltereit, S. Keller, A. E. Romanov, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, "Role of inclined threading dislocations in stress relaxation in mismatched layers," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, p. 103534, May 2005. Publisher : American Institute of Physics.
- [21] D. M. Follstaedt, S. R. Lee, P. P. Provencio, A. A. Allerman, J. A. Floro, and M. H. Crawford, "Relaxation of compressively-strained AlGaIn by inclined threading dislocations," *Applied Physics Letters*, vol. 87, p. 121112, Sept. 2005. Publisher : American Institute of Physics.
- [22] D. M. Follstaedt, S. R. Lee, A. A. Allerman, and J. A. Floro, "Strain relaxation in Al-GaN multilayer structures by inclined dislocations," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, p. 083507, Apr. 2009. Publisher : American Institute of Physics.
- [23] A. E. Romanov and J. S. Speck, "Stress relaxation in mismatched layers due to threading dislocation inclination," *Applied Physics Letters*, vol. 83, pp. 2569–2571, Sept. 2003. Publisher : American Institute of Physics.
- [24] A. Bardhan, N. Mohan, H. Chandrasekar, P. Ghosh, D. V. Sridhara Rao, and S. Raghavan, "The role of surface roughness on dislocation bending and stress evolution in low mobility AlGaIn films during growth," *Journal of Applied Physics*, vol. 123, p. 165108, Apr. 2018. Publisher : American Institute of Physics.
- [25] "COMSOL : Multiphysics Software for Optimizing Designs | <https://www.comsol.fr/>."
- [26] A. F. Wright, "Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN," *Journal of Applied Physics*, vol. 82, pp. 2833–2839, Sept. 1997. Publisher : American Institute of Physics.

4

Élaboration de pseudo-substrats InGaN relaxés

Pour réaliser la croissance de LEDs ou lasers III-N émettant à grande longueur d'onde (> 500 nm) avec un haut rendement, la réduction du désaccord de maille entre le substrat et les couches épitaxiées est essentielle. En effet, lorsqu'une couche d'InGaN est contrainte sur GaN, la teneur maximale en indium qu'elle peut incorporer s'élève à 25% [1]. Or, la réduction du désaccord de maille entre le substrat et les couches épitaxiées conduit à une réduction du *compositional pulling effect*, et permet donc d'augmenter le taux d'incorporation d'indium dans l'InGaN. Il est donc nécessaire de disposer de substrats avec un paramètre de maille adapté, *i.e.* $a_{\text{substrat}} > a_{\text{GaN}}$ pour la croissance de puits quantiques avec une forte teneur en indium.

Les substrats InGaNOS, à l'étude dans le deuxième chapitre de ce manuscrit, ont démontré la possibilité de réduire le *compositional pulling effect* [2,3] et ainsi réaliser la croissance de puits quantiques avec une teneur en indium de 39% mais aussi de macro [4] et micro-LEDs complètes émettant dans le rouge (cf. paragraphe 2.3.3). Cependant, le paramètre de maille a maximal des InGaNOS de bonne qualité cristalline auxquels nous avons eu accès n'étaient que de 3.206 \AA . Ce paramètre de maille est insuffisant si l'on cherche à réduire considérablement la contrainte compressive dans les puits quantiques [5], de telle sorte que l'émission soit homogène sur toute la surface de l'échantillon.

A l'heure actuelle, des substrats nitrures similaires à l'InGaNOS n'existent pas dans le commerce, imposant à certains groupes de recherche de créer leur propres substrats relaxés. Des couches épaisses d'InGaN relaxées ont été fabriquées par épitaxie par jets moléculaires (MBE) et utilisées comme pseudo-substrats pour la croissance EPVOM [6–8].

En dehors des nitrures, peu de matériaux disposent d'un paramètre de maille approprié pour des structures LEDs InGaN à fortes teneurs en indium. Des tentatives ont été faites pour fabriquer des buffers InGaN relaxés sur des substrats tels que le ZnO [9–11] et le ScAlMgO₄ [12–14]; cependant, les températures de croissance très basses requises pour le dépôt sur le ZnO compliquent la croissance par EPVOM et la conductivité de type n élevée de l'InGaN crû sur des substrats de ScAlMgO₄ restreint leur utilisation.

De ce fait, en l'absence de matériaux dont le paramètre de maille et les propriétés intrinsèques sont compatibles avec l'épitaxie d'InGaN à forte composition en indium, une des seules possibilités qui s'offre alors à nous réside dans la création d'un substrat à partir d'un matériau III-V. Agir sur paramètre de maille d'un matériau est complexe et il en résulte souvent des

modification profondes de ses propriétés. Cela peut s'accompagner de l'apparition de défauts additionnels dans les couches composant le nouveau substrat relaxé. Ainsi dans les films d'InGaN relaxés obtenues par Däubler *et al.* [6], l'élargissement du paramètre de maille a va de pair avec l'augmentation de la densité de dislocations. Également, dans le cas du substrat InGaNOS fabriqué par Soitec, si le paramètre de maille a a bien été élargi et la densité de dislocations limitée à $2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$, il comporte une densité de V-pits non-négligeable en surface.

De récents travaux sur la porosification des nitrures ouvre la voie à l'élaboration de substrats InGaN relaxés de bonne qualité cristalline. La modification structurale du GaN par la porosification est un procédé électrochimique dont les premières études remontent aux années 2000 par M. Mynbaeva *et al.* [15]. La porosification se traduit par l'apparition de trous (appelés pores) en surface de l'échantillon, idéalement uniformément répartis, et qui, si observés en tranche, ont l'aspect de colonnes, parfois ramifiées telles des racines, voir figure 4.1. Par ailleurs, la porosification étant une réaction électrochimique, le procédé est rapide et peu onéreux.

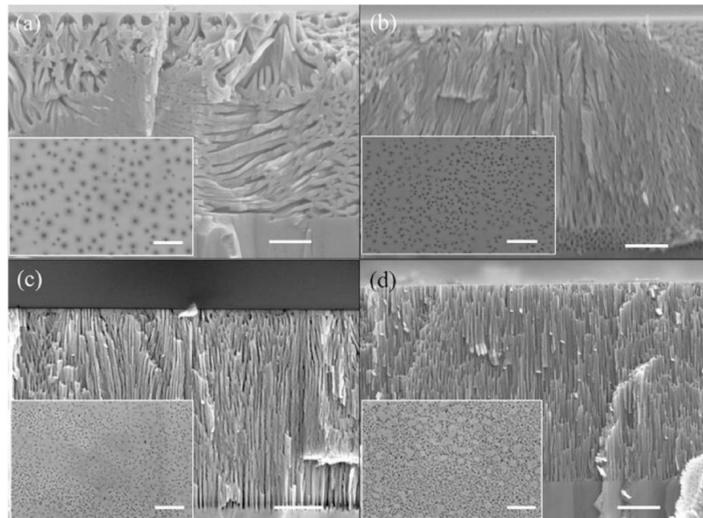


FIGURE 4.1 – Images MEB de différents films de GaN porosifiés, en vue de surface et en vue transverse [16].

Outre l'aspect esthétique de cette porosification, il a été démontré par plusieurs groupes d'étude [17–19] que la porosification du GaN s'accompagnait d'une relaxation partielle du matériau. Plus récemment, Pasayat *et al.* ont démontré l'utilisation de mésas d'InGaN sur GaN poreux en tant que substrats InGaN relaxés [20, 21]. La porosification du n -GaN de ces mésas permet d'agrandir le paramètre de maille des couches d'InGaN sus-jacentes, par l'effet de compliance du GaN poreux. L'équipe de Santa Barbara parvient finalement à épitaxier des micro-LEDs sur ces substrats d'InGaN relaxés utilisant le GaN poreux [22, 23], dont l'émission atteint 632 nm avec un EQE de 0.2%. Ces micro-LEDs sur GaN poreux présentent un niveau d'efficacité proche ce celui des micro-LEDs crues sur substrat InGaNOS émettant à 625 nm avec un EQE de 0.14%, décrites dans le deuxième chapitre de ce manuscrit.

L'étude des modifications structurales des nitrures liées à la porosification s'inscrit dans le

projet mené tout au long de la thèse d'obtenir un pseudo-substrat InGaN relaxé, afin d'épitaxier des structures InGaN émettant à grande longueur d'onde. Dans ce chapitre, nous allons explorer les possibilités de réalisation de ce substrat relaxé qui s'offrent à nous. Dans un premier temps, nous étudierons les mécanismes qui conduisent à la relaxation des nitrures par la porosification, en nous appuyant sur les travaux réalisés sur le Si poreux. Le dispositif de porosification pour le GaN sera décrit ainsi que l'état d l'art actuel sur la relaxation des nitrures obtenues grâce à la porosification. Nous nous pencherons ensuite sur les modifications morphologiques et structurales subit par l'InGaN lors de la porosification et la reprise d'épitaxie d'InGaN sur ces couches là. Nous étudierons enfin l'effet de compliance du GaN poreux pour la relaxation de couche d'InGaN, selon deux approches.

4.1 Recherche de la relaxation des contraintes par la porosification du GaN et de l'InGaN

4.1.1 État de l'art des matériaux poreux : Le Silicium poreux comme cas d'étude

Le semi-conducteur poreux le plus étudié est le Si poreux, fabriqué pour la première fois dans les années 1950 [24]. Il n'a cependant pas suscité beaucoup d'intérêt jusqu'en 1990, lorsque la luminescence du Si poreux fut démontrée [25, 26]. Par la suite, d'autres semi-conducteurs, tels que le SiC, le GaP et le GaAs poreux, ont fait l'objet d'études approfondies en tant que matériaux potentiels pour la microélectronique, les capteurs, les structures interfaciales et la catalyse.

Les semi-conducteurs poreux ont été exploités pour diverses applications dans la micro-électronique. Le cas du silicium poreux nous intéresse particulièrement car il nous a permis de structurer notre étude sur le GaN et nous a également suggéré des idées quant aux comportements éventuels du GaN poreux et la caractérisation de celui-ci. Par ailleurs, les aspects des deux matériaux poreux s'avèrent être très similaires, voir Fig. 4.2.

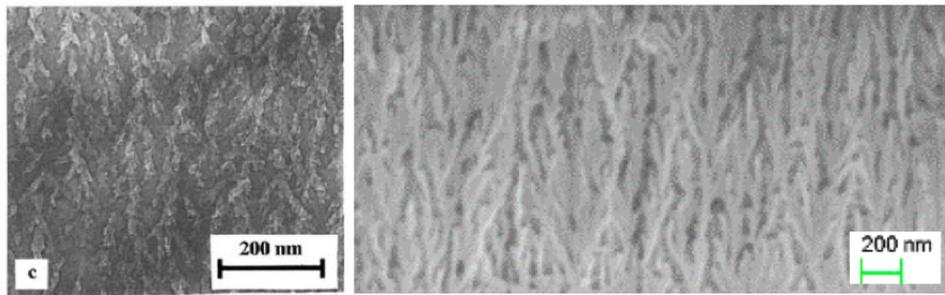


FIGURE 4.2 – Couche de silicium poreux en cross section vue, à gauche, par un TEM [27] et à droite, par un MEB [28].

Dans les applications envisagées pour le silicium poreux se retrouvent notamment des guides d'ondes et des photo-détecteurs, des modulateurs électro-optiques ou tout optiques ou encore des diodes électroluminescentes. Les propriétés uniques qui ont valu un emballage autour du silicium poreux résident dans sa capacité à fournir un substrat idéal pour l'hétéro-épitaxie avec une densité de dislocation faible et la possibilité de créer des couches buffer flexibles, le module de Young étant réduit d'un ordre de grandeur [29] via le processus de porosification. La réduction de la conductivité thermique de couches épaisses de silicium poreux de 2 ou 3 ordres de grandeur, lui vaut également une utilisation en tant qu'isolateur thermique [30, 31]. Enfin, également bio compatible, il suscite un intérêt pour des applications biomédicales et les capteurs. Les pores présents en surface peuvent agir comme régulateurs dans la distribution du taux de médicaments de quelques heures à quelques mois mais aussi servir à la détection de virus [32].

Ainsi, la porosification du silicium offre à ce matériau phare dans l'industrie microélectronique de nouvelles cartes à jouer par les propriétés innovantes qu'elle lui procure. Mais quel est réellement l'effet de cette porosification sur la structure du silicium ? Nous avons cherché à

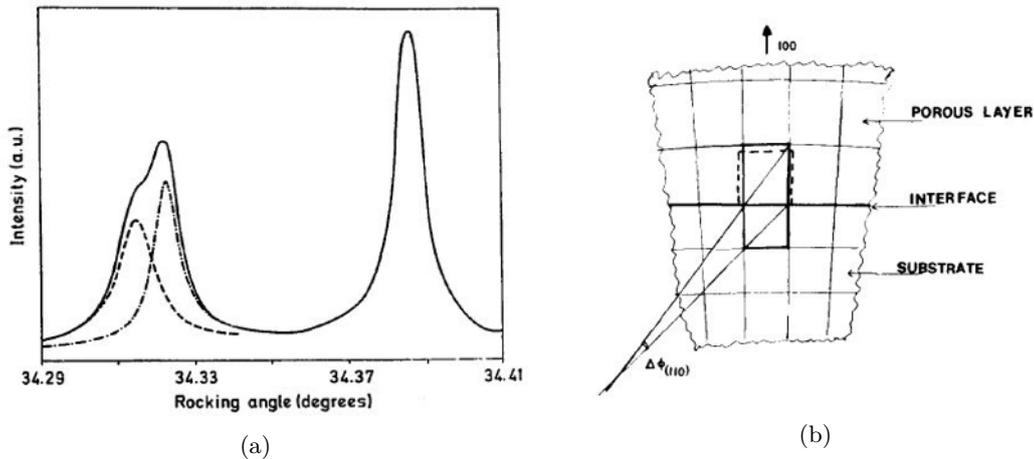


FIGURE 4.3 – (a) Rocking curve d'une couche de silicium poreux sur la réflexion (004) [35]. (b) Représentation schématique d'une section d'un échantillon de Silicium déformé et non-déformé (pointillés) [33].

comprendre comment certaines de ces propriétés avaient pu être expliquées par la modification de la maille du silicium et comment elles ont été mises en évidence. Dans nos recherches, nous nous sommes limité aux effets de la porosification sur les modifications des paramètres de maille puisque c'est le phénomène que nous cherchons à voir apparaître sur nos couches de GaN et d'InGaN poreux.

Le procédé électrochimique de porosification affecte non-seulement la structure cristalline dans le plan mais aussi selon la direction z . Nos investigations se sont appuyées sur les travaux réalisés il y a désormais presque 40 ans. Les moyens à disposition à l'époque étaient moins sophistiqués, cependant, les théories sur lesquelles reposent les expériences de l'époque sont identiques à celles sur lesquelles sont basées nos techniques de caractérisation actuelles, *a minima* en DRX. Souvent, nous utilisons seulement des versions automatisées et plus complètes. Un changement de paramètre de maille était à l'époque mis en évidence par DRX, avec notamment des rocking curves sur la raie (004) (voir Fig. 4.3(a)) et l'emploi de la méthode dite de Bond [33, 34]. Cette dernière a été utilisée pour obtenir le paramètre de maille absolu du silicium poreux. La courbe décalée a deux composantes, ce qui traduirait la modification du paramètre de maille c , voir la figure 4.3(a).

Une représentation schématique en figure 4.3(b) de l'effet de la porosification est donnée par K. Barla *et al.* [33], dans laquelle ils montrent les différences entre les mailles d'un silicium poreux libre de substrat et lorsqu'il est encore contraint sur du silicium. Dans ce dernier cas, une expansion du paramètre de maille selon l'axe c est observée.

Les raisons avancées sont multiples. L'expansion des paramètres de maille pourrait être due à la tension surfacique dans les pores [27, 36–38] car couverts par un oxyde qui serait à l'origine de l'expansion du paramètre de maille, mais aussi l'effet de taille [33] (des structures poreuses) ou l'influence d'impuretés dans le silicium lors de la porosification [33, 39]. Également, les études sur ce matériau mettent en avant l'influence de la température des recuits sur ses propriétés.

Selon l'atmosphère et la température du recuit, la couche du silicium poreux peut passer d'un état de tension à compression, probablement dû à une différence de coefficient d'expansion thermique [28]. Ainsi nous pouvons observer une expansion mais également une réduction des paramètres de maille a_{\parallel} et a_{\perp} du silicium poreux avec le recuit, voir la figure 4.4.

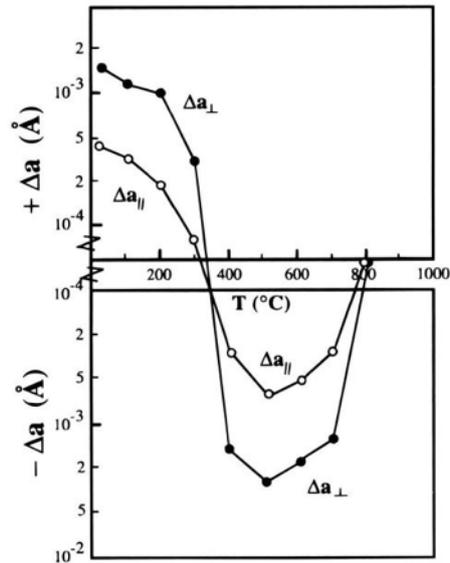


FIGURE 4.4 – Variation des paramètres de maille a_{\parallel} et a_{\perp} du silicium poreux en fonction de la température de recuit [27].

4.1.2 Principe de la porosification des nitrures d'éléments III par électrochimie

La porosification est une méthode simple et prometteuse pour obtenir une faible densité de dislocations et une faible contrainte résiduelle sur toute la surface d'un échantillon de nitrure d'éléments III. Cette nanostructure a d'abord été développée par Bardwell *et al.* par la technique de gravure chimique sans courant assistée par métal [40]. À ce jour, plusieurs autres techniques, telle que la gravure électrochimique assistée par UV, ont été mises au point [41, 42]. Dans cette méthode, les paramètres importants sont la tension et le courant appliqués, la composition de l'électrolyte et l'illumination. Ces paramètres contrôlent la vitesse de gravure, la morphologie et les propriétés optiques.

Dans notre cas, nous avons employé un procédé purement électrochimique. Une installation se compose des éléments suivants (voir figure 4.5) :

- L'échantillon de GaN ou d'InGaN à porosifier, faisant office d'électrode de travail, relié à l'anode.
- Une contre électrode, en platine dans notre cas, reliée à la cathode.
- Une solution appelée électrolyte, formant un chemin ionique entre les électrodes. Plusieurs électrolytes peuvent être employés pour la porosification du GaN : HF, HNO₃, H₂SO₄, KOH, et C₂H₂O₄ ou acide oxalique. Les porosifications du GaN et de l'InGaN que nous effectuons ne sont faites qu'avec de l'acide oxalique.

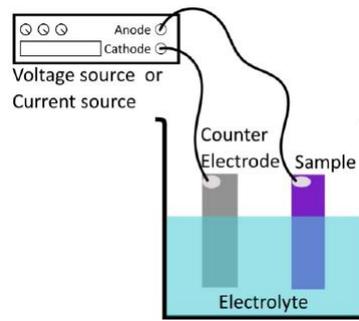


FIGURE 4.5 – Schéma des différentes parties constitutives d'une installation permettant de réaliser la porosification, adapté à partir de [43]

- Une source de courant ou tension, appliquant un potentiel entre l'anode et la cathode. Également, une électrode de référence est présente dans la solution et permet de suivre l'avancement de l'expérience.

Les couches de GaN ou d'InGaN nécessitent d'être dopées n ou p et ainsi de disposer de charges "libres" qui sont responsables de la porosification. Nous n'utiliserons que le dopage n avec du Si pour porosifier durant cette thèse. Lors du procédé électrochimique, un potentiel est appliqué à l'échantillon, entraînant une réaction d'oxydoréduction sur la surface de contact électrolyte/échantillon. Une zone de charge d'espace (ZCE) se crée donc à l'interface, du côté du semi-conducteur. Selon Griffin *et al.* [43], dans le cas du GaN, cette réaction d'oxydoréduction gouvernée par les trous libres (h^+) s'exprime ainsi :



Cette équation montre donc que le procédé de porosification est dirigé par les trous libres. Dans le cas de la porosification photo-assistée par UV, les trous sont générés par la lumière incidente. En revanche dans le cas de la porosification purement électrochimique, les trous, dans un matériau dopé n sont formés de deux manières différentes : par tunnelisation Zener et par ionisation par impact, voir figure 4.6.

Avec la tunnelisation Zener, la courbure de la bande résultant du potentiel négatif appliqué à l'interface de l'électrolyte est suffisamment importante pour que la bande de valence à l'interface atteigne une énergie plus élevée que la bande de conduction dans la couche, créant une couche dite d'inversion (en orange). Cela permet aux électrons de passer de la bande de valence de l'interface à la bande de conduction dans la couche (flèche rouge), en générant donc un trou libre. Cela n'est possible qu'avec un dopage élevé, lorsque la zone de charge d'espace est suffisamment mince pour permettre la tunnelisation.

L'ionisation par impact se produit sous un champ électrique encore plus important. Dans ce cas, un électron à bande de conduction hautement énergétique crée une paire électron-trou en entrant en collision avec un électron à bande de valence et en perdant son énergie cinétique (flèche bleue). Cela nécessite que les porteurs soient accélérés par le champ électrique sur une distance suffisamment grande pour gagner suffisamment d'énergie cinétique. Il faut donc une

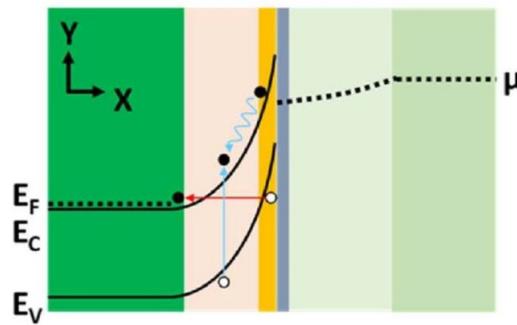


FIGURE 4.6 – Diagramme de la bande de l'interface GaN/électrolyte lors de la porosification. Les électrons et les trous sont représentés par de petits cercles noirs et blancs, respectivement dans la bande de conduction et la bande de valence. Les trous se forment dans la couche d'inversion (orange) par tunnelisation Zener (flèche rouge) ou par ionisation par impact (flèches bleues) [44].

large ZCE, donc un faible taux de dopage. Nous présumons que ces mécanismes de formation des pores sont similaires dans le cas du GaN et de l'InGaN. En raison des taux de dopage des films de GaN et d'InGaN et des faibles potentiels appliqués, la porosification par tunnelisation Zener est le mécanisme de porosification prédominant [44, 45].

Avant de porosifier un échantillon, une étude voltammétrie cyclique est réalisée, permettant de comprendre la réaction du matériau à la porosification, selon ses caractéristiques (taux de dopage, épaisseur, concentration en indium etc...). Lors de l'étude voltammétrie cyclique, le potentiel appliqué varie et la réponse électrique de l'échantillon est mesurée.

Il y a trois régimes différents lors de la porosification. Une pré-porosification (à faible voltage) correspondant à l'apparition des premiers pores en surface de l'échantillon, un régime de porosification où la couche se caractérise ensuite par un pourcentage de « vide » du à la formation de pores, et un régime au-delà de la porosification (à fort voltage), appelé électro-polissage qui peut aller jusqu'à la dissolution complète de la couche. Une fois l'étude de voltammétrie cyclique réalisée sur l'échantillon, la réponse de celui-ci face aux réactions électrochimiques est connue et il est ainsi possible de choisir le potentiel à appliquer pour la porosification. Le potentiel choisi a une incidence directe sur la densité de pores, leur tailles et leur répartition dans la couche. Dans le cas du GaN, le potentiel de porosification choisi correspond souvent au maximum de la courbe voltamétricyclique car c'est à cette tension-là que l'échantillon est le plus réactif au procédé de porosification. La durée de porosification est en générale de quelques minutes.

Les deux études présentées dans ce manuscrit ont été menées avec l'aide d'Ilyes Medjahed, qui a réalisé la porosification de tous les échantillons de GaN et d'InGaN présentés dans ces travaux, durant son stage [46] puis sa thèse.

4.1.3 Relaxation du GaN et de l'InGaN grâce à la porosification : état de l'art et applications

A l'instar d'autres matériaux poreux, les propriétés du GaN poreux sont pertinentes pour de nombreuses applications, telles que les capteurs [47, 48], la catalyse [49, 50] ou encore les matériaux hybrides [51]. Également, ces nouvelles propriétés permettent d'améliorer l'efficacité

des dispositifs nitrures plus conventionnels [52–54], la qualité des matériaux [17, 55] et de créer de nouvelles structures, telles que des membranes [56, 57].

L'intérêt que nous portons ici pour le GaN poreux provient de sa capacité à réduire la densité de dislocation et accommoder la contrainte due au désaccord de maille avec le substrat. Au début des années 2000, Mynbaeva [15] *et al.* ont montré que la croissance de GaN sur du GaN poreux pourrait conduire à la croissance de couches de GaN relaxées de grande qualité. Suite à cela, d'autres équipes se sont penchées sur le sujet et obtiennent des résultats similaires [17, 18]. La relaxation de la contrainte est par exemple démontrée par Hartono [58] *et al.*, qui font état de décalage vers le rouge de $0,7 \text{ cm}^{-1}$ et $0,4 \text{ cm}^{-1}$ des pics phonon E_2 par micro-Raman, respectivement du GaN porosifié et du GaN crû sur substrat GaN porosifié, voir Fig. 4.7. De plus, la réduction de la LMH en DRX de la Rocking Curve jusqu'à $0,033^\circ$ et le doublement de l'intensité du spectre de PL témoignent clairement d'une amélioration de la qualité cristalline et optique de la couche de GaN crue sur GaN poreux.

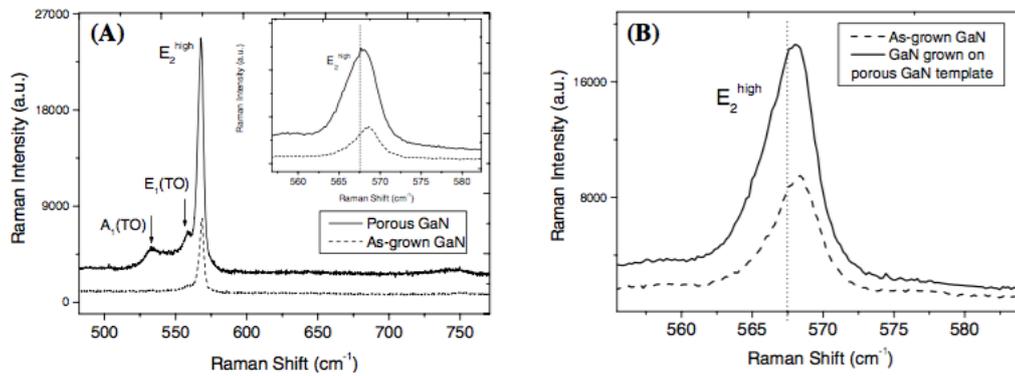


FIGURE 4.7 – (a) Spectres Micro-Raman des couches de GaN (pointillée) et de GaN poreux (trait plein). L'insert montre le décalage vers le rouge du pic phonon E_2 du GaN poreux. (b) Les spectre Micro-Raman des couches de GaN (pointillée) et du GaN crû sur GaN poreux (trait plein) montrent un décalage vers le rouge de $0,4 \text{ cm}^{-1}$ du pic phonon E_2 . La ligne verticale en pointillée indique le pic du GaN non-contraint à $567,5 \text{ cm}^{-1}$ [17].

Cette même équipe montre dans un second temps [58] qu'un recuit de la couche de GaN poreux réduit la densité de dislocations traversantes de 60%, voir Fig. 4.8(a), et améliore la qualité cristalline de la couche en doublant l'intensité des pics phonon E_2 par spectroscopie Raman, voir Fig. 4.8(b).

La porosification de couches d'InGaN par électrochimie assistée par UV a également été démontrée par plusieurs groupes d'étude [59, 60]. Le comportement de l'InGaN poreux est similaire à celui du GaN poreux, et se traduit dans des couches d' $\text{In}_{0,47}\text{Ga}_{0,53}\text{N}$ par une réduction de la densité de dislocation via la diminution des valeurs de LMH des rocking curve (Fig. 4.9(a)), et l'augmentation de l'intensité d'émission de PL de toute la structure (Fig. 4.9(b)). Radzali *et al.* attribuent également le décalage vers le rouge de l'émission de PL à la relaxation de la couche d'InGaN contrainte sur GaN [59].

Ces démonstrations de relaxation du GaN et de l'InGaN poreux ont donné bon espoir quant à

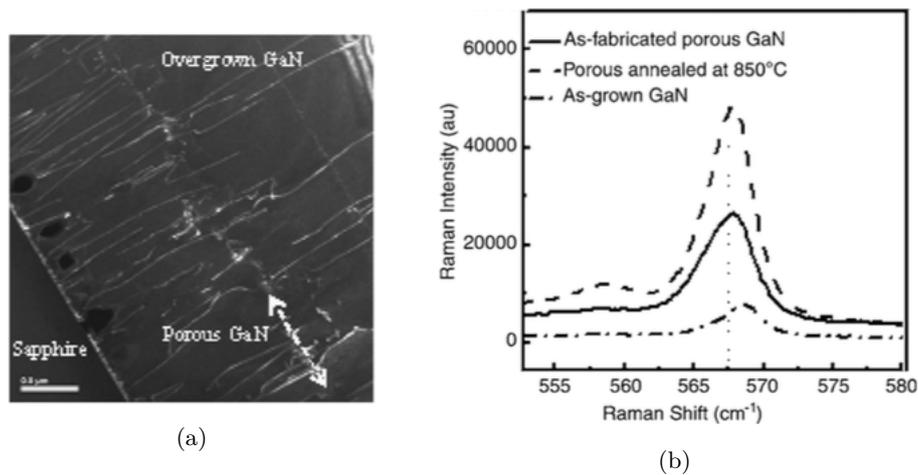


FIGURE 4.8 – (a) Image TEM Weak beam dark-field sur l’axe de zone $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ montrant la réduction des TD dans le GaN crû sur GaN poreux recuit. La ligne en pointillés indique l’interface entre le GaN poreux et GaN réépitaxié. (b) Spectres Raman du GaN, GaN poreux et GaN poreux recuit, sur le pic phonon E₂ [58].

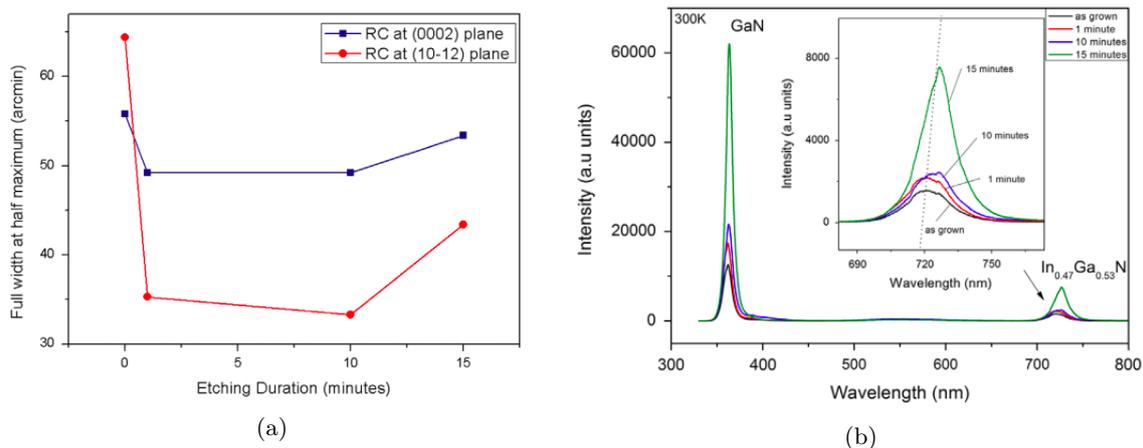


FIGURE 4.9 – (a) Évolution des valeurs de LMH des RC sur les raies (0002) and (10-12) des échantillons d’InGaN poreux et non-poreux selon la durée de porosification. (b) Spectres de PL des échantillons d’InGaN poreux et non-poreux en fonction de la durée de porosification. L’insert montre les spectres PL de tous les échantillons sur une plus grande plage de longueur d’onde [59].

l’emploi de ces matériaux pour la fabrication de pseudo-substrats. Le sujet rencontre récemment une nouvelle dynamique. Pasayat *et al.* mettent cette fois sur le devant de la scène les propriétés de compliance du GaN poreux pour la croissance de couches d’InGaN [20–22] et d’AlGaN [61]. En porosifiant le GaN sous-jacent à des mesas d’InGaN, ils démontrent la relaxation de ces dernières à hauteur de 45% (figure 4.10(b) et (e)), puis 71% après reprise d’épitaxie couche d’In_{0.14}Ga_{0.86}N sur ces mésas (figure 4.10(c) et (f)) [21]. Sur un autre échantillon, la réduction du compositionnal pulling effet est suggéré par le décalage vers le rouge de l’émission de photoluminescence de 45 nm des puits quantiques In_{0.09}Ga_{0.91}N/In_{0.11}Ga_{0.89}N sur ces mesas partiellement relaxées. Ces

mésas de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ d'InGaN disposent d'un paramètre de maille $a = 3.202 \text{ \AA}$, puis 3.209 \AA après reprise d'épitaxie, correspondant à un film d'InGaN relaxé d'une composition de $x_{In} = 5.6\%$.

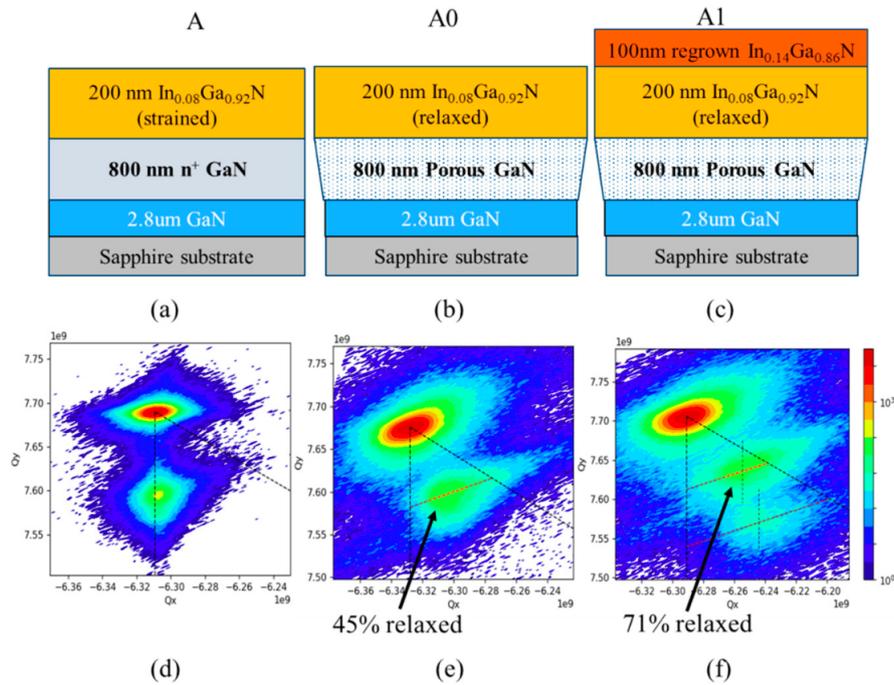


FIGURE 4.10 – Structures schématiques des échantillons (a) avant porosification (b) après porosification et (c) après reprise d'épitaxie d'In_{0.14}Ga_{0.86}N, avec les cartographies dans le réseau réciproques correspondantes (d-f) sur la réflexion $(\bar{1}\bar{1}24)$ [21].

Le groupe de recherche parvient également à fabriquer des structures LEDs complètes intégrant du GaN poreux [22, 23]. Ils mettent en avant deux manières de faire varier leur longueur d'onde d'émission de leur dispositifs :

- En jouant sur la taille des mésas, noté variation #1 sur la figure 4.11(a). La diminution de la taille de celle-ci de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ à $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ entraîne un décalage vers le rouge de l'émission d'électroluminescence (EL) de 525 nm à 561 nm, sans modifier les conditions de croissance.
- En jouant sur la teneur en indium x de la couche de n-In _{x} Ga_{1- x} N, noté variation #2 sur la figure 4.11(a). La variation de x de 0.04 à 0.09 provoque un décalage vers le rouge de l'émission d'EL de 536 nm à 616 nm, attestant la réduction du compositional pulling effect dans la structure.

Finalement, l'équipe de recherche parvient à produire une microLED ($< 10 \mu\text{m}$) émettant à 632 nm avec un EQE de 0.2% à 10 A.cm^{-2} , voir figure 4.11(b) et (c) [23]. De plus, pour une taille de dispositif de $6 \times 6 \mu\text{m}^2$, la microLED InGaN atteint une puissance optique de 2.1 mW.mm^{-2} alors que les meilleures microLEDs AlInGaP atteignent $1.75 - 2 \text{ mW.mm}^{-2}$, pour des tailles de dispositif de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$.

Récemment, Porotech [62] une spin-off de Cambridge, une entreprise spécialisée dans les applications employant le GaN poreux, a vu le jour, témoignant encore de l'intérêt grandissant pour ce matériau et les propriétés uniques que la porosification lui confère. L'entreprise est ainsi

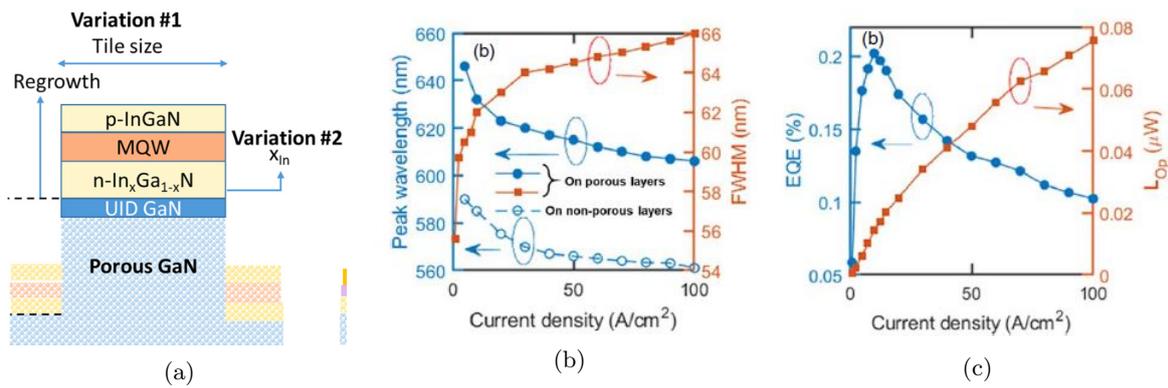


FIGURE 4.11 – Structure schématique d’une microLED verte avec les deux paramètres à faire varier : la dimension de la méssa et la composition de la couche $n\text{-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [22]. (b) Évolution de la longueur d’onde du pic d’émission d’EL et de la largeur à mi-hauteur du spectres pour deux microLEDs sur GaN classique et GaN poreux. (c) EQE et puissance lumineuse en fonction de la densité de courant d’injection pour une microLED sur GaN poreux [23].

la première à commercialiser des wafers prêts à être processés émettant dans le rouge (640 nm à $10 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$) à partir de matériaux III-V poreux, voir la figure 4.12.

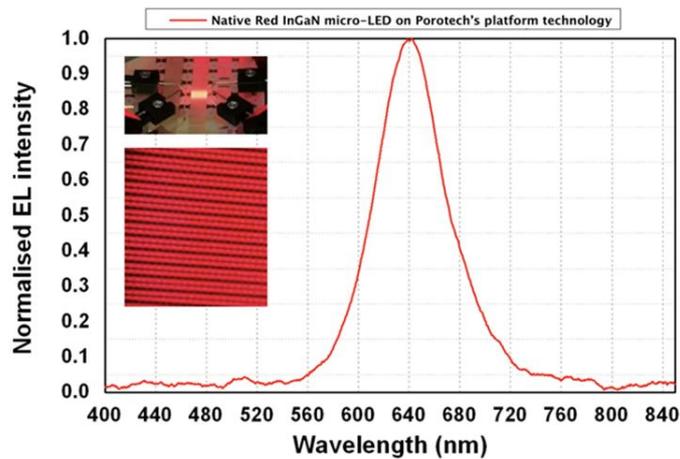


FIGURE 4.12 – Spectre normalisé d’électroluminescence d’une micro-LED rouge utilisant le GaN poreux, fabriquée par Porotech. Les encarts montrent des photographies de ces micro-LEDs en fonctionnement [62].

4.1.4 Conclusion intermédiaire

La porosification d’un matériau confère à celui-ci de nouvelles propriétés auxquelles il ne pouvait prétendre auparavant. Dans le cas du silicium, son alter-ego poreux est, entre autres, plus flexible, isolant thermiquement ou encore bio-compatible. D’autres observations font aussi état de la modification de son paramètre de maille suite au procédé électrochimique mais également lors de recuit à haute température.

La porosification du GaN et de l’InGaN est le fruit d’un procédé électrochimique pouvant ou

non être assisté par ultraviolet. La couche à porosifier doit disposer d'une certaine quantité de charges libres pour que le procédé électrochimique puisse avoir lieu, lorsque celle-ci est plongée dans un électrolyte et soumise à un potentiel.

A l'instar du silicium, la porosification offre également d'autres caractéristiques aux nitrures d'éléments III : réduction de la densité de dislocation, amélioration de la qualité cristalline et optique, mais également relaxation de la couche porosifiée et sus-jacente. C'est en profitant de l'effet de compliance du GaN induite par la porosification, que Pasayat *et al.* démontre la relaxation de mésas d'InGaN et ouvre la voie à l'utilisation du GaN poreux comme substrat pour l'obtention de couches d'InGaN relaxées. Le groupe de recherche réalise également la croissance des premières structures LEDs utilisant ces substrats poreux émettant à grande longueur d'onde. Également, l'entreprise de Cambridge Porotech a commercialisé récemment les premiers *epiwafers* à structure LED faites en employant le GaN poreux.

Deux études ayant pour objectif d'observer la relaxation de l'InGaN en employant ces matériaux poreux sont conduites. Lors de la première, nous chercherons à la mettre en évidence par la porosification de l'InGaN et la reprise d'épitaxie d'InGaN sur InGaN poreux. Pour la seconde, nous essaierons cette fois de tirer partie du caractère compliant du GaN poreux pour faire relaxer des mésas d'InGaN.

4.2 Reprise d'épitaxie d'InGaN sur InGaN poreux

Le constat par plusieurs groupes de recherche de la relaxation de couches de GaN mais aussi d'InGaN après porosification, a motivé la mise en place de cette première étude. L'éventuel agrandissement du paramètre de maille a par la relaxation de la contrainte compressive, combiné à une densité de dislocation réduite et une bonne morphologie de surface, ferait de ces films d'InGaN poreux des substrats adaptés à la croissance de structures LEDs nitures émettant à grande longueur d'onde.

Les premières études menées au sein du laboratoire par Ilyes Medjahed se sont portées sur le GaN poreux [46]. Dans celles-ci, l'influence du substrat (saphir ou silicium), l'épaisseur de la couche porosifiée et des taux de dopage n sont à l'étude.

- Influence du substrat : il n'a pas été identifié de différences de porosification selon l'état de contrainte de la couche de GaN. Les couches de GaN en tension sur substrat silicium et en compression sur GaN/saphir sont porosifiées de manières similaires.
- Épaisseur de la couche à porosifier : lorsqu'une couche de n -GaN épaisse est porosifiée, dans notre cas de plus de 800 nm, alors un gradient de porosification apparaît. Celui-ci provient de la migration des charges libres du bulk vers la surface, où a lieu la réaction électrochimique.
- Le taux de dopage du n -GaN : le taux de dopage dans le GaN joue sur la taille des pores et leur densité. Lorsque le taux de dopage est faible, et donc que le nombre de charges libres dans le GaN est réduit, alors la densité de pores est faible. Cependant, les pores créés captent plus facilement les charges libres aux alentours et donc ont un diamètre relativement important. *A contrario*, lorsque le taux de dopage n est important, la densité de pores est élevée mais les pores sont plus petits.

Ces précieux résultats sur les conditions élémentaires de la porosification du GaN et les mécanismes mis en jeu, nous ont permis de décliner cette étude sur l'alliage (In,Ga)N, avec pour objectif principal d'étudier la reprise d'épitaxie sur InGaN poreux.

4.2.1 Structure de l'étude

L'étude fut donc divisée en 4 étapes, voir Fig. 4.13, avec des caractérisations après chacune d'entre elles. Trois campagnes d'étude ont été menées sur des échantillons comportant des couches de n -InGaN dans lesquelles nous avons fait varier la concentration en indium, l'épaisseur de la couche porosifiée et le taux de dopage n , dans des séries nommées respectivement A, B et C. L'objectif principal est d'examiner l'influence de ces paramètres sur la relaxation de l'InGaN lors de la porosification et/ou la reprise d'épitaxie d'InGaN.

4.2.2 Étape 1 : Réalisation des échantillons de n -InGaN

La première étape de l'étude a été la croissance des échantillons par EPVOM, sur template GaN. Ceux-ci se composent d'une couche de GaN non-intentionnellement dopée de $3\mu\text{m}$ et de la couche d'InGaN dopée n avec du Silicium. Ainsi, en ne nous préoccupant pour chaque série seulement de la couche d'InGaN, nous avons tout d'abord fait varier la concentration en

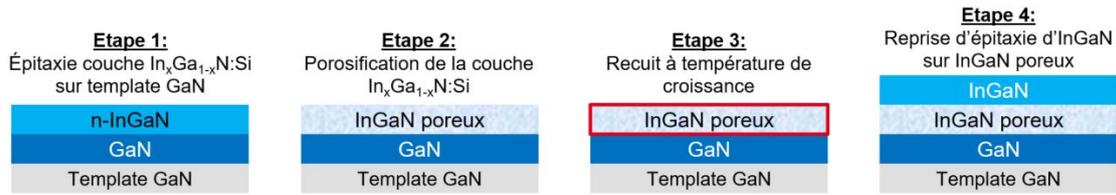


FIGURE 4.13 – Schéma des échantillons lors des quatre étapes de l'étude sur la reprise d'épitaxie d'InGaN sur InGaN poreux.

indium (série A), puis l'épaisseur (série B) et enfin le taux de dopage (série C). Ainsi, trois concentrations en indium ont été testées pour la série A avec des épaisseurs et des taux de dopage en Si fixes, s'élevant à 120 nm environ et $6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, respectivement. Ensuite, trois échantillons d'épaisseurs différentes ont été crus pour la série B ; la teneur en indium et le dopage n pour ces échantillons ont été fixés à $x_{In} = 3,7\%$ et $6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, respectivement. Enfin, dans la série C, les échantillons présentent des taux de dopage n différents pour une concentration en indium de $x_{In} = 3,2\%$ et une épaisseur de 50 nm environ.

Pour tous les échantillons, les épaisseurs et les concentrations en indium ont été mesurées par diffraction aux rayons X, tandis que le dopage a été mesuré par profilage de tension-capacité électrochimique (ECV) ou par Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS). La mesure du dopage n par ECV s'est avérée complexe pour deux raisons : la faible épaisseur des couches d'InGaN ne permet d'obtenir que deux points de mesure du dopage et lorsque celui-ci est trop élevé, la résistivité des couches rend la mesure impossible. Nous avons donc dû procéder à des mesures par SIMS. Là aussi, le nombre de points de mesures par échantillons fut limité.

Toutes les caractéristiques des échantillons sont résumées dans le tableau 4.1.

Échantillon	Épaisseur (nm)	x_{In}	Dopage n (cm^{-3})
A ₁	130	0,8%	$6 \cdot 10^{18}$
A ₂	125	2%	$6 \cdot 10^{18}$
A ₃	115	4,6%	$6 \cdot 10^{18}$
B ₂	130	3,7%	$2 \cdot 10^{18}$
B ₃	240	3,7%	$2 \cdot 10^{18}$
B ₄	370	3,7%	$2 \cdot 10^{18}$
C ₂	50	3,2%	$6 \cdot 10^{18}$
C ₃	50	3,2%	$5 \cdot 10^{19}$
C ₄	50	3,2%	$1 \cdot 10^{20}$

TABLE 4.1 – Conditions de croissance des échantillons avec variation de la concentration en indium pour la porosification.

4.2.3 Étape 2 : Porosification de la couche de n -InGaN

Chaque série d'échantillons nous a permis d'en apprendre plus sur le comportement de l'InGaN lors de sa porosification, en fonction des caractéristiques propres aux couches en question. Nous allons donc examiner les résultats marquants par série, ce qui ne constitue en aucun cas une étude exhaustive sur la porosification de l'InGaN. Un modèle théorique approfondi sur les conditions et mécanismes de porosification de l'InGaN fera l'objet d'une publication par Medjahed *et al.* (en cours d'écriture).

4.2.3.1 Morphologie de surface

Nous avons débuté nos analyses sur l'impact de la porosification sur la morphologie de surface des trois séries d'échantillons que nous avons produit, en commençant par la série A. Les échantillons de cette série présentent des morphologies de surface variables, avec différentes répartitions des pores selon la teneur en indium de la couche d'InGaN, visible sur les images AFM en figure 4.14. Pour les deux échantillons avec les plus faibles teneurs en indium, *i.e.* $x_{In} = 0,8\%$ pour A_1 (Fig. 4.14(a)) et $x_{In} = 2\%$ pour A_2 (Fig. 4.14(b)), les pores semblent uniformément distribués sur la surface. La teneur plus importante en indium $x_{In} = 4,6\%$ de l'échantillon A_3 a, quant à elle, pour effet de localiser les pores principalement sur les bords de marche des terrasses, voir Fig. 4.14(c). Du fait de la taille plus importante des atomes d'indium par rapport à ceux de gallium, ceux-ci se situent préférentiellement en bord de marche lors de la croissance. La modification locale de la maille de l'alliage pourrait expliquer la localisation des pores en bord de marche observée pour les plus fortes teneur en indium.

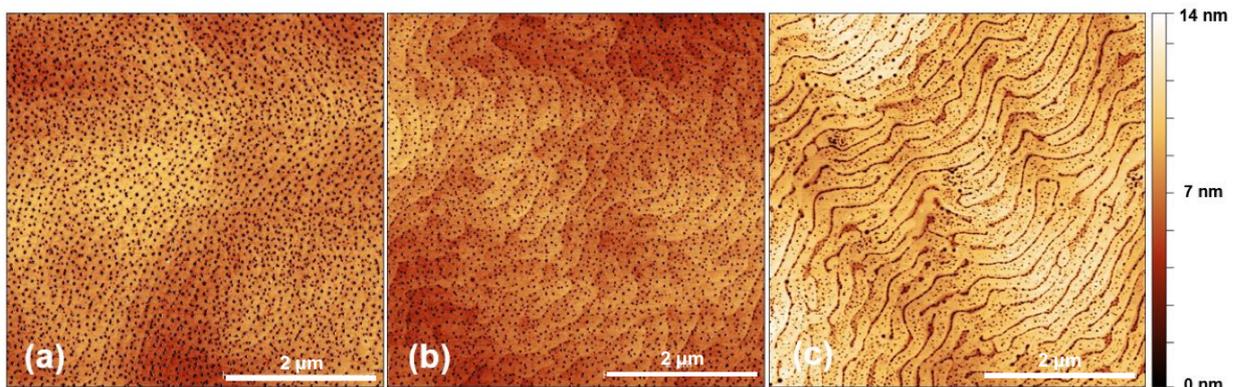


FIGURE 4.14 – Images AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ des surfaces porosifiées des échantillons avec une concentration en indium de (a) 0,8% (A_1), (b) 2% (A_2) et (c) 4,6% (A_3).

Ensuite, l'examen des couches d'InGaN porosifiées de la série B ne fait état d'aucun gradient de porosification suivant l'épaisseur de la couche. Il est probable que ces gradients de porosification apparaissent dans l'InGaN poreux pour des épaisseurs équivalentes à ce que l'on avait observé sur le GaN, *i.e.* proche de 800 nm. Cependant, nous avons choisi pour cette série une épaisseur maximale ($e_{B4} = 370$ nm), et dans cette gamme d'épaisseur-là, la porosification reste

homogène selon la direction de croissance.

Les images MEB exposées dans la figure 4.15, montrent les surfaces des échantillons de la série C lors de leur porosification. Du fait de l'indisponibilité de l'ellipsomètre, les densités de pores sont calculées à partir des images MEB, comme un rapport entre la surface des pores et la surface totale. Ces densités de pores sont donc des densités surfaciques et sont légèrement inférieures aux densités volumiques, mesurées par ellipsométrie, en raison des ramifications des pores. La différence entre les valeurs de densités surfaciques et volumiques mesurées est ainsi significative pour les faibles densités de pores. Cependant, les échantillons de GaN ou d'InGaN sont porosifiés de manière complète lors de notre étude, ils présentent donc des densités de pores élevées. Nous considérons alors que les valeurs de densité surfaciques sont fiables car proches des densités volumiques. Néanmoins, comme toutes les densités sont calculées de la même manière, nous nous attendons à ce que les tendances observées soit réalistes.

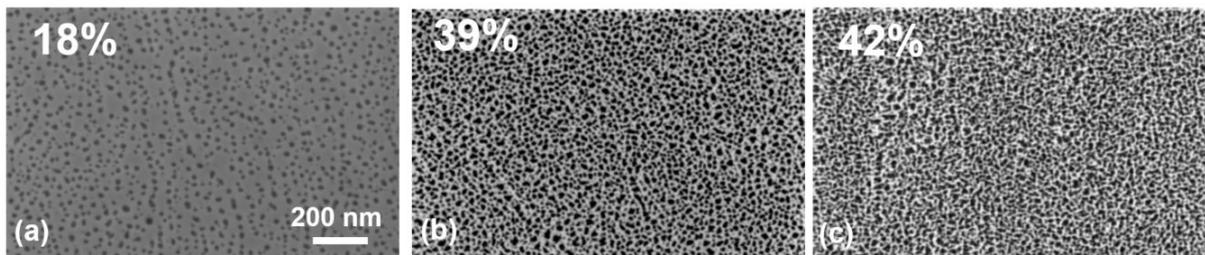


FIGURE 4.15 – Images MEB des surfaces porosifiées des échantillons avec un taux de dopage n de (a) $6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (échantillon C_2), (b) $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (échantillon C_3) et (c) $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (échantillon C_4). Les taux de porosification surfacique sont donnés.

Nous constatons tout d'abord que le dopage de la couche affecte la répartition des pores en surface de l'échantillon. Ainsi pour le plus faible taux de dopage n , *i.e.* l'échantillon C_2 en Fig. 4.15(a), les pores semblent se situer en bord de marche tandis que pour les dopages n plus élevés, *i.e.* l'échantillon C_3 et C_4 en Fig. 4.15(b) et (c), lorsque la porosification se fait de manière plus complète, la répartition des pores est aléatoire sur la surface. Également, pour les forts taux de dopage n , les pores ont commencé à coalescer entre eux, comme en témoignent les taux de porosification mesurés plus importants. Ceci affecte évidemment la morphologie de surface des échantillons C_3 et C_4 , ce qui aura un impact néfaste sur la reprise d'épitaxie.

4.2.3.2 Modifications structurales

Nous nous sommes ensuite intéressés aux modifications structurales qu'engendrent la porosification de l'InGaN. Des cartographies de rayons X dans l'espace réciproque sur la raie asymétrique (105) ont été effectuées sur les échantillons afin d'observer une éventuelle relaxation de celles-ci. Il s'avère que si les couches d'InGaN ont été modifiées morphologiquement, avec l'apparition de pores, elles sont néanmoins restées contraintes sur le substrat GaN, comme le révèlent les cartographies de la figure 4.16(a) et (b) correspondant à l'échantillon C_2 avant et après porosification, respectivement.

En revanche, nous avons fait le constat que la teneur en indium dans une couche d'InGaN est diminuée lors de la porosification. Sur la cartographie 4.16(b), la tâche de diffraction correspondant à l'InGaN poreux se rapproche de celle du GaN. La teneur en indium de la couche d'InGaN passe de 3.2% à 2.8%, signifiant qu'il y a eu "surconsommation" des atomes d'indium par rapport au gallium durant le procédé électrochimique. Ceci est suggéré également par la cartographie 4.16(c) pour l'échantillon C_4 porosifié, où le film d'InGaN semble disparaître de celle-ci. Aussi, nous avons vu que ces pores se forment majoritairement proches des défauts et des bords de marche. Or, ce sont également des zones riches en indium, ce qui accentue probablement la réaction électrochimique avec les atomes d'indium et donc la diminution de la concentration x_{In} de la couche d'InGaN.

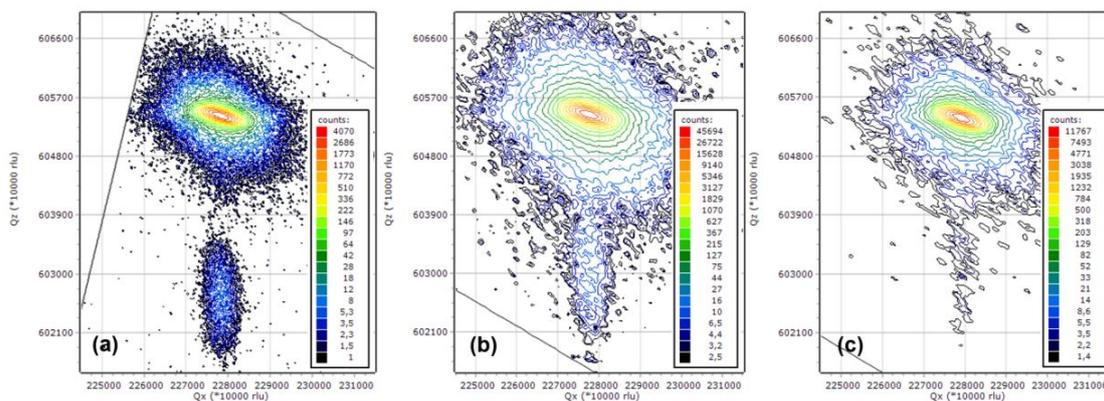


FIGURE 4.16 – Cartographies dans l'espace réciproque sur la raie (105) de l'échantillon C_2 (a) avant la porosification de la couche d'InGaN et après la porosification pour l'échantillon (b) C_2 et (c) C_4 .

Cette diminution de la teneur en indium de la couche d'InGaN est observée sur toutes les séries d'échantillons. Une étude par Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) sur la composition des couches d'InGaN avant et après est en cours et aidera à conclure sur l'éventuelle perte d'indium lors de la porosification.

Finalement, il semblerait que la simple porosification d'une couche d'InGaN ne suffise pas à la faire relaxer, peu importe la teneur en indium, l'épaisseur ou encore le dopage des ces couches d'InGaN. Cependant, le procédé électrochimique affecte considérablement la couche d'InGaN en diminuant sa fraction molaire d'InN et sa morphologie de surface, ce qui pourrait être préjudiciable pour la reprise d'épitaxie d'InGaN.

4.2.4 Étape 3 : Recuit de l'échantillon

Le recuit (ou bake) de l'échantillon poreux est une étape cruciale dans notre étude. Il est nécessaire de la séparer de la reprise d'épitaxie, pour une meilleure compréhension de l'impact de la température sur une couche de GaN ou d'InGaN poreuse. En effet, lors de la reprise d'épitaxie, le procédé de croissance par MOVPE débute toujours par un recuit de quelques minutes à haute température, afin d'éliminer les impuretés présentes en surface du substrat avant la croissance. Également, la reprise d'épitaxie d'InGaN à faible teneur en indium est faite

à une température avoisinant les 870°C à la surface des échantillons. Or, nous ne connaissons pas le comportement du GaN et de l'InGaN poreux à haute température ; cette étape nous offre la possibilité de l'étudier. Dans les trois études sur la concentration d'indium, l'épaisseur et le dopage n des couches d'InGaN, le recuit utilisé avait les mêmes conditions, résumées dans le tableau ci dessous.

Atmosphère	Température	Durée (s)
NH_3	870°C	300

TABLE 4.2 – Caractéristiques du recuit employé sur les échantillons porosifiés

L'étude du recuit pré-croissance sur les échantillons de la série A, apporte de précieuses informations sur le comportement en température de l'InGaN poreux. Les couches d'InGaN poreux voient leurs pores s'élargir lorsqu'elles sont soumises à une température élevée, ici de 870°C . Pour respectivement les échantillons A_2 et A_3 , les Fig. 4.17(a) et (c) montrent des images AFM des surfaces porosifiées et les Fig. 4.17(b) et (d) montrent ces mêmes surfaces après le recuit. Cette modification morphologique des couches poreuses est observable sur les échantillons de toutes les séries.

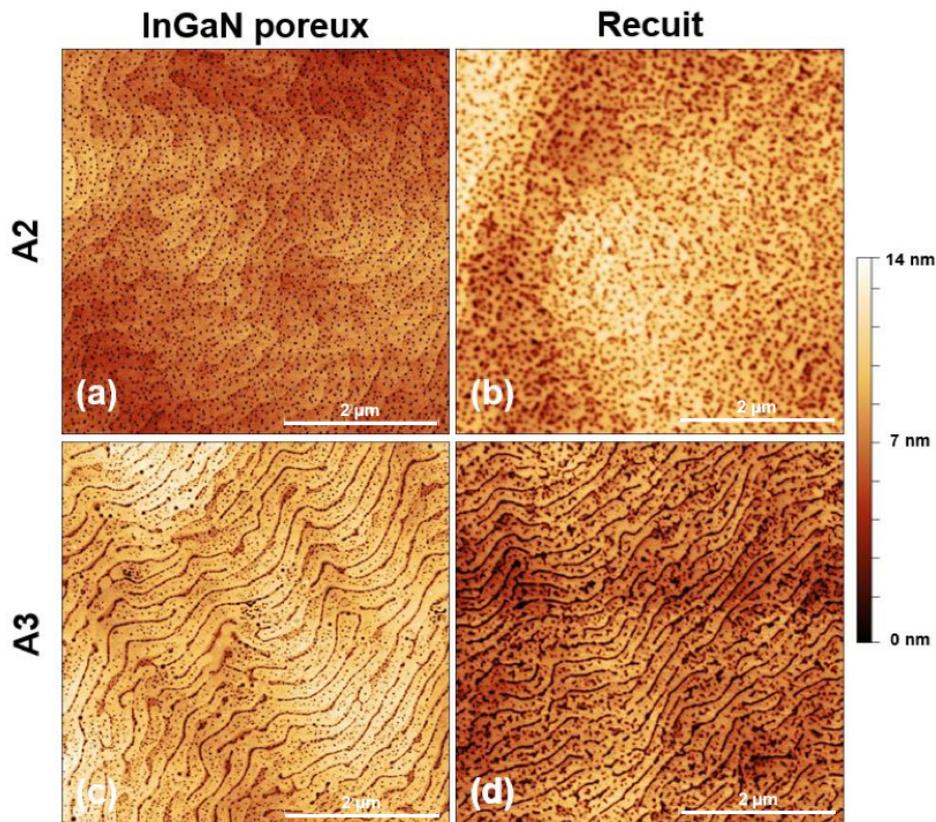


FIGURE 4.17 – Images AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ des surfaces des échantillons poreux A_2 et A_3 , respectivement, (a) et (c) porosifiées, et (b) et (d) ces mêmes surfaces après le recuit.

Avec l'augmentation du diamètre des pores, nous assistons à la coalescence de certains pores

entre eux. L'impact sur la morphologie se fait ressentir surtout pour les couches d'InGaN avec une forte teneur en indium, comme l'échantillon A₃. En effet, la localisation des pores principalement sur les bords de marche pour cet échantillon conduit à l'apparition de tranchées en raison de la coalescence des trous, voir Fig. 4.17(d). Les images AFM réalisées sur une surface de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ mettent clairement en évidence l'impact du recuit sur la coalescence des pores pour former des tranchées, voir Fig. 4.18.

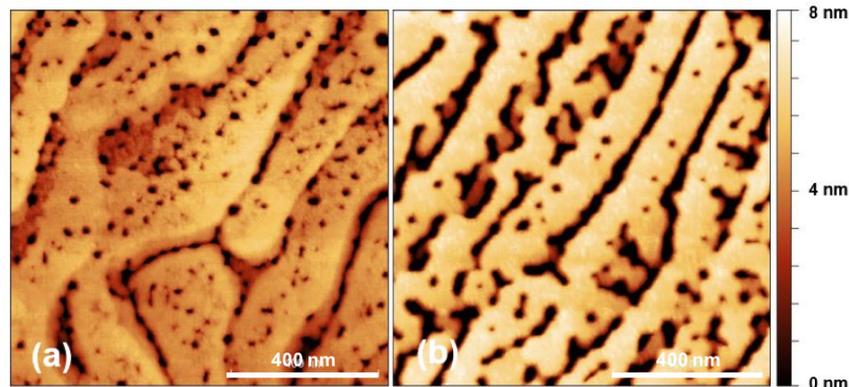


FIGURE 4.18 – Images AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ des surfaces d'une couche d'InGaN avec une teneur en indium de 4,6% porosifiée (a) avant le recuit et (b) après.

Les cartographies dans l'espace réciproque sur la raie (105) révèlent que ces couches poreuses restent contraintes sur le template GaN et que les teneurs en indium sont stables, voir figure 4.19. Sous ces conditions, le recuit ne permet *a priori* pas non plus d'enclencher des mécanismes de relaxation de la contrainte. Il semblerait donc que le recuit ait une incidence seulement morphologique sur les couches poreuses avec l'élargissement des pores. Les répercussions des modifications apportées aux pores se retrouvent néanmoins dans la morphologie des couches d'InGaN après la reprise d'épitaxie, où le paradigme des tranchées se devine à la surface de l'échantillon. Également, à l'instar de la porosification des couches d'InGaN avec un fort dopage n , la coalescence des pores lors du recuit est un comportement similaire à l'électropolissage des couches. Il est donc annonciateur de la destruction des couches d'InGaN cristalline. Il apparaît donc crucial de maîtriser l'évolution des couches poreuses selon la température si l'on souhaite disposer d'une surface suffisamment lisse pour la reprise d'épitaxie d'InGaN.

Il faut toutefois noter qu'une seule condition de recuit a été étudiée durant cette étape. Des comportements différents des couches d'InGaN peuvent être à prévoir si l'on fait varier la température, l'atmosphère, la durée ou encore la pression dans la chambre durant le recuit.

4.2.5 Étape 4 : Reprise d'épitaxie d'InGaN sur InGaN poreux

La reprise d'épitaxie d'InGaN sur InGaN poreux constitue la finalité de cette étude. C'est à cette étape-là que l'on espère observer la relaxation de la couche d'InGaN réépitaxiée, se traduisant par un paramètre de maille a de la couche d'InGaN recuite sur l'InGaN poreux plus grand que celui du GaN. La reprise d'épitaxie est également réalisée par MOCVD. Pour les séries A et B, la couche réépitaxiée est crue à la même température de croissance que celle d'InGaN

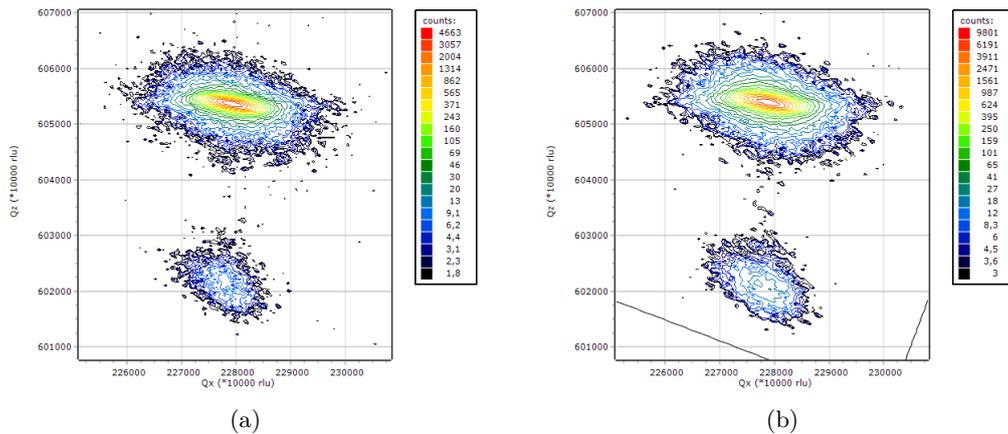


FIGURE 4.19 – Cartographies dans l'espace réciproque sur la raie (105) de l'échantillon A_3 porosifié (a) avant et (b) après le recuit précroissance

poreux. Pour la série C, la teneur en indium visée est de 8%. Les épaisseur des couches d'InGaN en reprise d'épitaxie sont de 200 nm, pour toutes les séries.

4.2.5.1 Morphologie de surface

Les premiers essais de reprise d'épitaxie d'InGaN sur les couches d'InGaN poreuses des échantillons de la série A ont démontré la faisabilité de cette manœuvre. Pour les échantillons A_1 , A_2 et A_3 , des images AFM correspondantes aux différentes étapes de l'étude, c'est à dire la croissance de la couche d'InGaN, la porosification, le recuit et la reprise d'épitaxie d'InGaN, sont représentées dans la figure 4.20.

Les couches ré-épitaxiées présentent des différences morphologiques notables, mais que l'on ne pourrait attribuer seulement à la porosification. En effet, lors de la dernière étape, l'échantillon A_1 présente une morphologie de surface plus lisse, et sans V-pits comparée à A_2 et A_3 . Sa faible teneur en indium semblerait en être la principale raison, la couche réépitaxiée étant soumise à une plus faible contrainte de compression que pour les deux autres échantillons. Ainsi, plus la concentration en indium augmente plus les défauts se font nombreux. On remarque l'apparition de V-pits sur l'échantillon A_2 , et des tranchées sur A_3 . Sur ce dernier, nous ne saurions dire si ces tranchées sont l'oeuvre de pores résiduels que la reprise d'épitaxie n'aurait pas réussi à combler, de V-pits ou de ces deux défauts. Comme nous l'avions évoqué dans à lors de l'étape 3 (cf. paragraphe 4.2.4), il est possible que la morphologie des couches poreuses, accentuée avec le recuit, puisse influencer celle de la reprise d'épitaxie. En effet, sur les images AFM de l'étape recuit de l'échantillon A_3 , des tranchées formées par la coalescence des pores apparaissent et se retrouvent pour l'étape suivante, lors de la recroissance d'InGaN.

Les images MEB en vue transverse des échantillons confirment la coalescence des couches d'InGaN recrus sur les couches poreuses, comblant ainsi les pores. On note toutefois que les pores, comblés et non-comblés, sont à l'origine des défauts résiduels en surface, voir Fig. 4.21. Cela nous fait ainsi considérer l'importance de la taille et du nombre de ces aspérités sur la qualité de la couche recrus. Le recuit est donc une étape cruciale dans laquelle il faut maîtriser

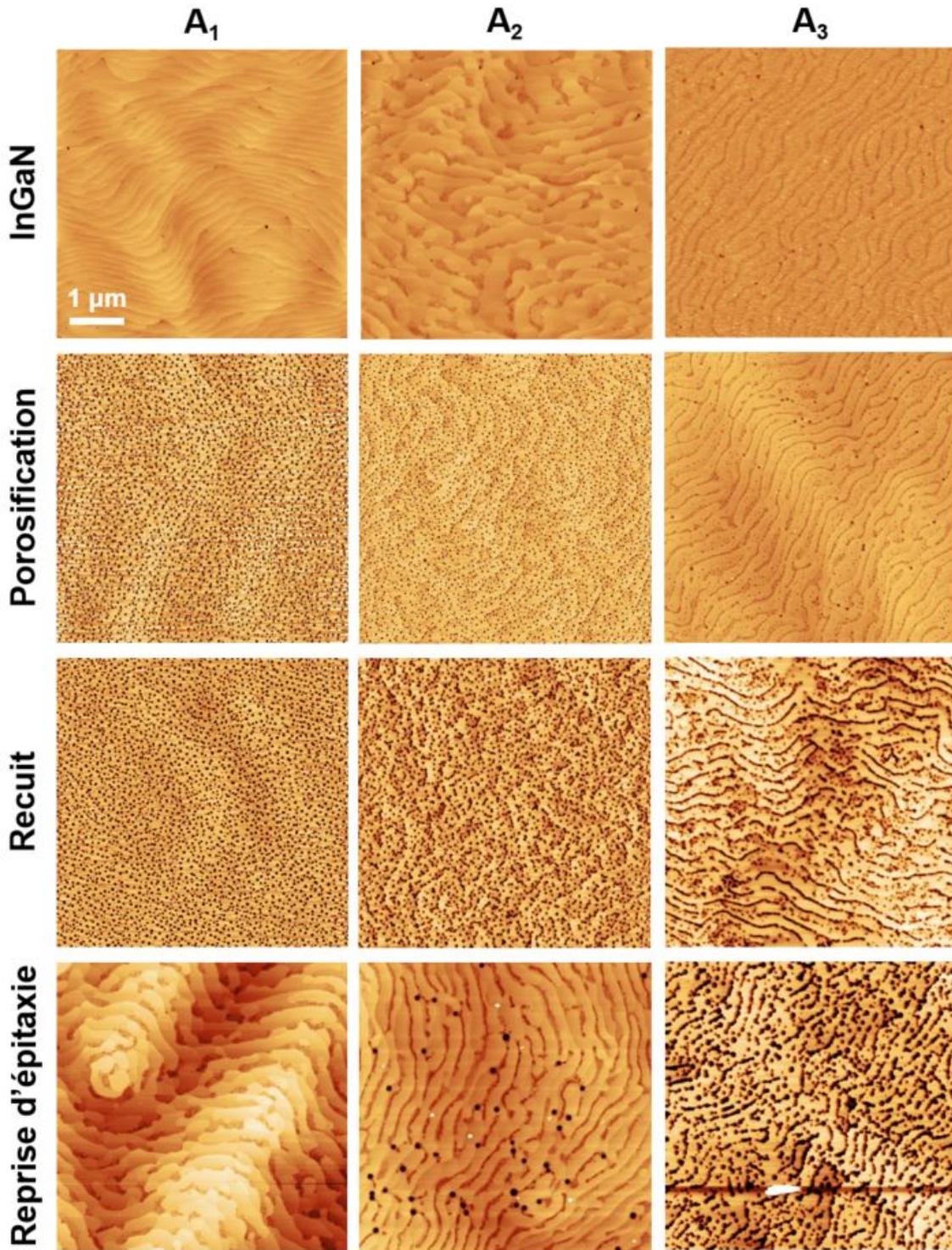


FIGURE 4.20 – Images AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ des surfaces des échantillons poreux A₁, A₂ et A₃ lors des 4 différentes étapes de l'étude.

l'élargissement des pores.

Les reprises d'épitaxie sur les échantillons de la série C ont montré d'autres résultats. Les couches recrues ont en effet des teneurs plus importantes en indium, de l'ordre de 8% alors que cette concentration s'élevait au maximum à 4,6% pour les séries A et B. Les couches d'InGaN

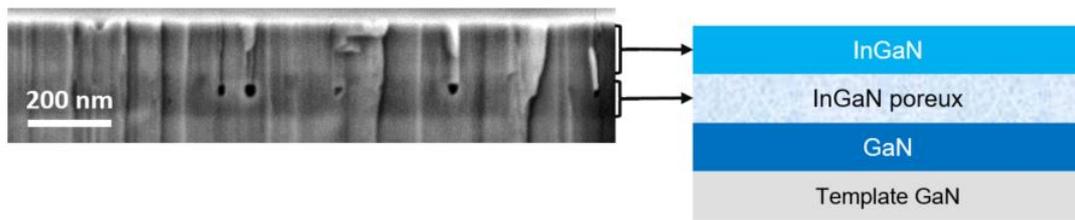


FIGURE 4.21 – Image MEB et schéma de la structure lors de la reprise d'épitaxie sur InGaN poreux de l'échantillon A₃.

recrues, présentées pour les échantillons C₂, C₃ et C₄ respectivement sur les figures 4.22(d), (e) et (f), ne semblent pas afficher une bonne qualité cristalline. En effet, étant donné que la vitesse de croissance latérale de l'InGaN est faible, si les pores sont trop larges alors il devient impossible de faire coalescer la couche d'InGaN recrue. Par ailleurs, il y se produit probablement une accumulation des atomes d'indium en bord des pores, dans les zones où la contrainte est plus faible. Il y a donc vraisemblablement des limites de diamètre des pores et de teneur en indium à partir desquelles les couches d'InGaN recrues sur substrat poreux ne peuvent plus coalescer. Cela nécessite des conditions de croissance particulières, que nous ne pouvons établir durant cette étude.

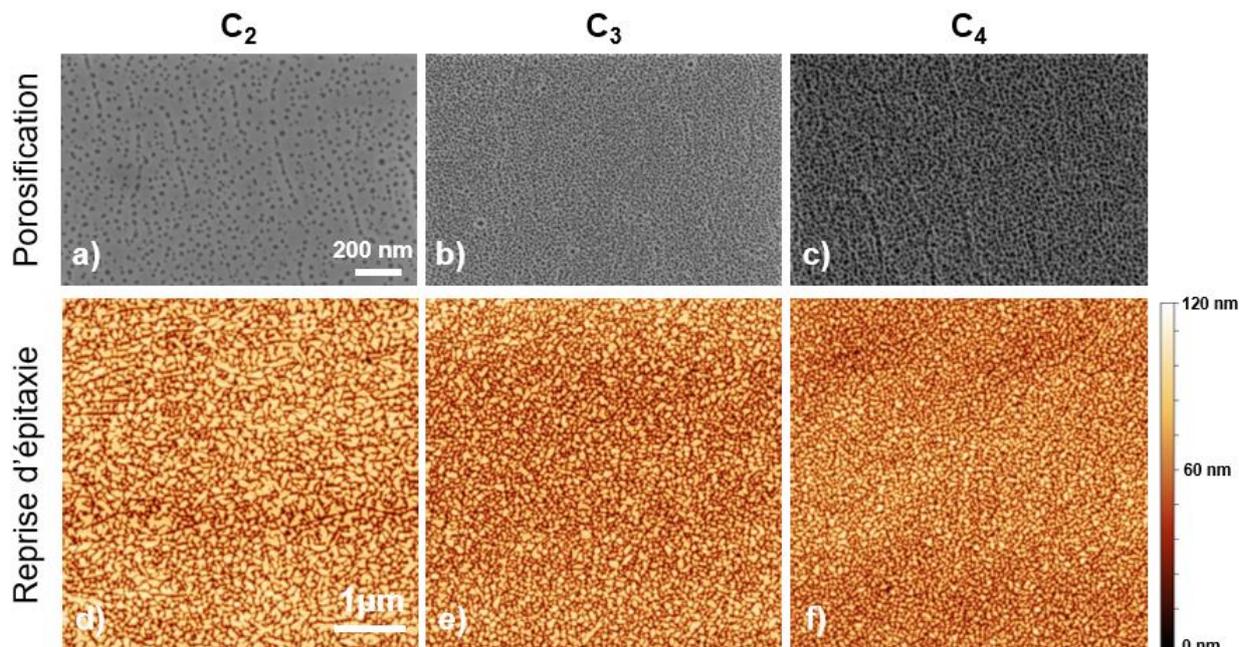


FIGURE 4.22 – Pour les échantillons C₂, C₃ et C₄ respectivement, (a), (b) et (c) des images MEB des surfaces après porosification, et (d), (e) et (f) des images AFM des surfaces après la reprise d'épitaxie d'In_{0,08}Ga_{0,92}N de 200 nm.

4.2.5.2 Modifications structurales

Des cartographies dans l'espace réciproque sur la raie (105) sont exposées figure 4.23 pour les reprises d'épitaxie sur InGaN poreux. La première cartographie (figure 4.23(a)) montre la couche d'InGaN recrée sur l'échantillon A₂ porosifié. De haut en bas les tâches de diffraction correspondent aux couches de GaN, d'InGaN poreux et d'InGaN recrée. Toutes ces couches sont contraintes sur le substrat GaN et donc qu'aucune relaxation n'a eu lieu suite à cette étape. Tous les échantillons des séries A et B présentent des résultats similaires, à savoir l'absence de relaxation de la couche d'InGaN recrée sur InGaN poreux.

La seconde cartographie (figure 4.23(b)), représentant la reprise d'épitaxie d'InGaN sur l'échantillon C₂ porosifié, et fait état d'une couche d'InGaN avec $x_{In}=18\%$ totalement relaxée. L'écart par rapport à la teneur en indium visée de cette couche ($x_{In}=8\%$ initialement) et l'aspect très diffus de la tâche de diffraction semble confirmer la reprise d'épitaxie d'un matériau polycristallin, comme observé sur la figure 4.22.

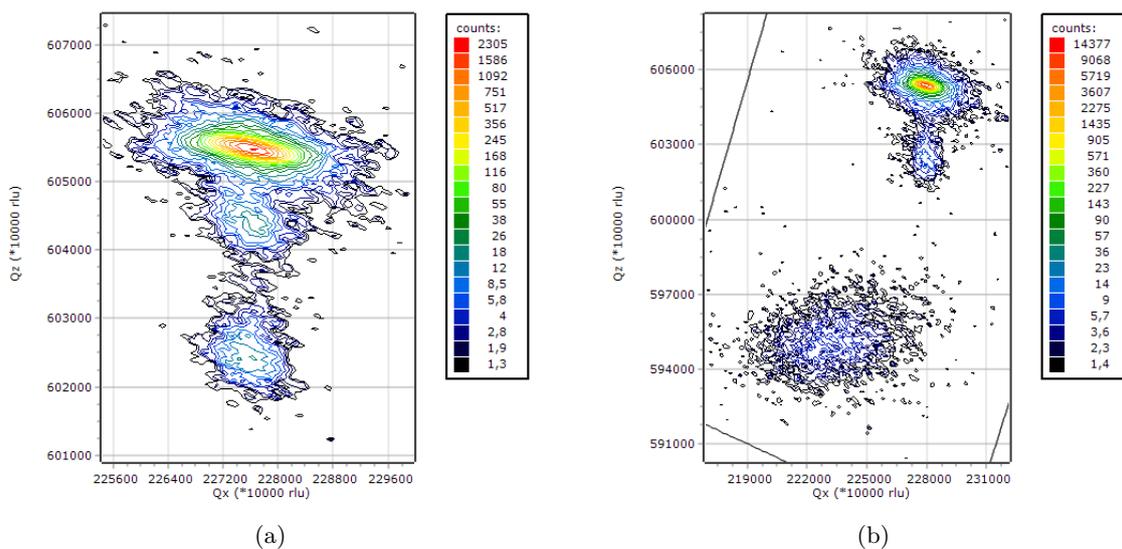


FIGURE 4.23 – Cartographies dans l'espace réciproque sur la raie (105) des recroissances d'InGaN sur les échantillons porosifiés (a) A₂ et (b) C₂.

Ainsi nous n'avons pas constaté que la recroissance d'une couche d'InGaN sur InGaN poreux permettait à cette dernière de relaxer tout en gardant une qualité cristalline convenable. Si l'on peut s'interroger sur la capacité de la porosification à faire relaxer de couches d'InGaN, nous pouvons également considérer l'impossibilité de faire relaxer des couches 2D. En effet, l'absence de bords libres entrave la capacité d'une couche à se relaxer. Dans cet optique, l'approche utilisant l'effet de compliance du GaN poreux étudiée dans la partie suivante, sera faite sur des mésas de différentes tailles, pour mettre en évidence la nécessité de disposer de surfaces libres permettant la relaxation de couches d'InGaN.

4.2.6 Conclusion intermédiaire

Dans cette étude, nous avons observé le comportement des couches d'InGaN de différentes compositions, épaisseurs et taux de dopage lorsqu'elles sont porosifiées. La répartition des pores en surface suit les bords de marches pour des faibles valeurs de dopage et/ou de forte teneur en indium. Sinon, elle est aléatoire et uniformément répartie. La porosification a probablement pour effet de réduire la teneur en indium dans la couche d'InGaN, la porosification débute en effet autour des défauts ou des bords de marche, qui s'avèrent être des zones riches en indium.

L'étude du recuit pré-croissance démontre l'élargissement des pores avec la température. Cela peut conduire jusqu'à leur coalescence et être ainsi à l'origine de tranchées, dont l'aspect se retrouvera jusque dans les couches recrues. Lorsque la densité de pores est trop importante, le recuit peut conduire jusqu'à la destruction de la couche poreuse, à l'instar du régime d'électropolissage.

La reprise d'épitaxie d'InGaN sur InGaN poreux a été démontrée réalisable. La coalescence de la couche d'InGaN se détériore avec l'augmentation du taux de porosification de l'InGaN et de la teneur en indium dans la couche ré-épitaxiée. Certains défauts présents dans les couches d'InGaN poreuses sont à l'origine des tranchées ou des V-pits de la couche d'InGaN recrue. Pour des teneurs trop importantes en indium, la couche d'InGaN recrue ne coalesce plus et l'on obtient une couche polycristalline inexploitable en surface de l'échantillon.

Nous n'avons malheureusement pu observer lors d'aucune des trois étapes de l'étude (porosification, recuit, reprise d'épitaxie), une quelconque relaxation des couches d'InGaN poreuses ou recrues. Une des explications plausibles réside dans l'absence de bords libres pour la relaxation dans les couches crues pleine plaque.

4.3 Effet de compliance du GaN poreux

Une seconde étude autour du GaN poreux a été menée dans le but d'obtenir la relaxation de couches d'InGaN, avec deux importantes modifications par rapport à la précédente étude. La première consiste à rechercher la relaxation non plus sur des couches 2D mais sur des échantillons structurés en mésas carrées de quelques μm de large. La présence de bords libres s'avère en effet être un élément clé pour relâcher la contrainte compressive liée au désaccord de maille entre l'InGaN et le substrat GaN. Le second point différenciant de cette étude concerne la porosification qui sera réalisée sur le GaN et non plus sur l'InGaN. A l'instar des travaux de Pasayat *et al.*, c'est l'effet de compliance du GaN poreux qui sera employé ici pour atteindre la relaxation des couches d'InGaN sus-jacentes [20, 21]. Afin de mettre en évidence l'impact de ces deux modifications par rapport à l'étude précédente, deux approches faisant intervenir la structuration des échantillons et la porosification du GaN dans des ordres différents seront testées.

4.3.1 Deux approches à l'étude

4.3.1.1 Structure de l'étude

Nous souhaitons obtenir des échantillons comportant des mésas d'InGaN sur GaN poreux, via deux approches. La première (approche G) fait intervenir la porosification (étape a) des échantillons avant leur structuration en mésas (étape b) tandis que la seconde (approche H) consiste à réaliser les mésas (étape a) puis à porosifier les échantillons (étape b), voir figure 4.24. Chaque échantillon sera caractérisé à chaque étape afin de mettre en évidence le ou les élément(s) déclencheur(s) du processus de relaxation de la couche d'InGaN en surface. En dessous de chaque structure schématique d'échantillon est donné le nom auquel nous nous référerons.

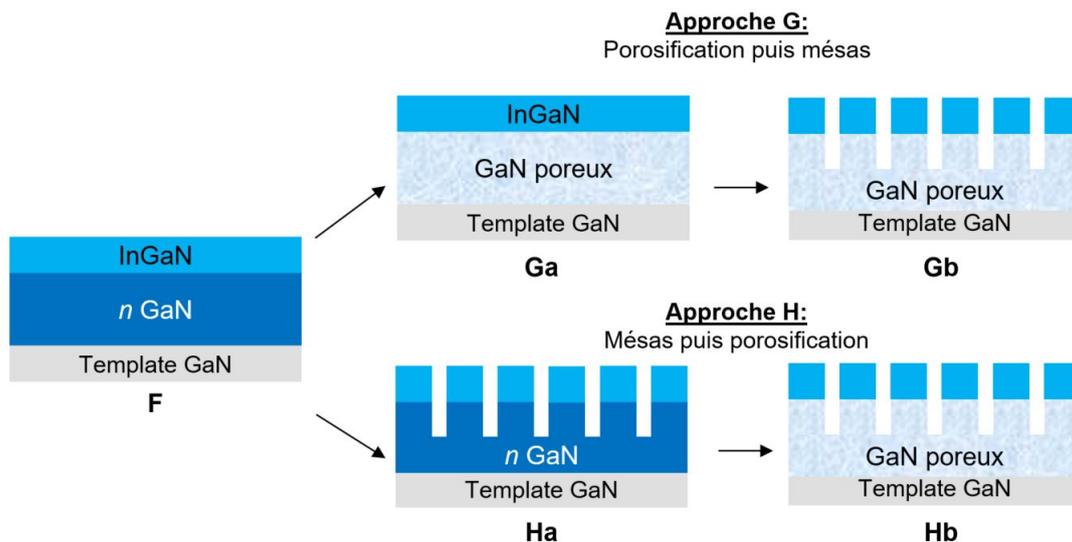


FIGURE 4.24 – Schéma des échantillons d'InGaN sur GaN lors des deux approches dans l'étude sur l'effet de compliance du GaN poreux.

Sur des templates GaN, nous avons donc réalisé la croissance des échantillons F, comportant

une couche d' $\text{In}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ non-intentionnellement dopée de 200 nm sur une couche de GaN :Si de 800 nm avec un dopage n de l'ordre de $6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. C'est cette dernière couche qui sera porosifiée et dont l'effet de compliance sera étudié.

La structuration des échantillons consiste à faire une lithographie puis une gravure ionique réactive pour obtenir des mésas en surface des échantillons. Ce sont des mésas carrées dont les côtés prennent trois dimensions, 5, 10 ou 20 μm de côté et l'espacement entre les mésas est fixé à 5 μm . La couche de GaN (poreux ou non-poreux) a été gravée sur 500 nm, si bien qu'il reste encore 300 nm de cette même couche sur le template GaN, voir la figure 4.25.

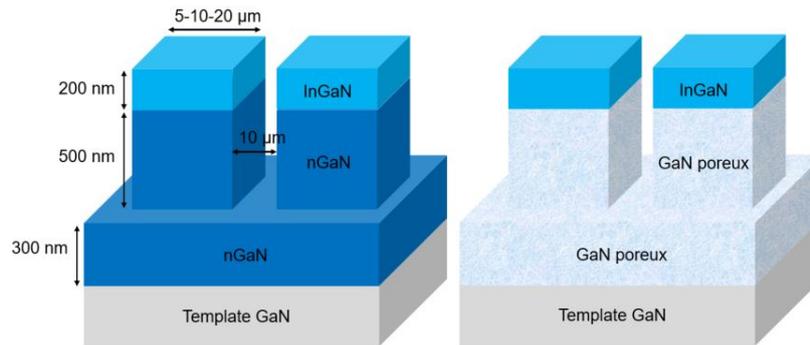


FIGURE 4.25 – Représentation schématique des mésas réalisées avant et après porosification du n -GaN. Les proportions, en particulier la largeur et de l'espacement entre les mésas ne sont pas respectées.

La nomenclature des échantillons est définie d'après l'exemple suivant : l'échantillon Hb5 correspond à un échantillon sur lequel nous suivons l'approche H (structuration en mésas puis porosification), à l'étape b (après porosification), disposant de mésas de 5 μm de côté.

4.3.1.2 Approche G : Porosification puis structuration des échantillons

Échantillon	GaN	Mésa (μm^2)	R_{InGaN} (%)	a_{GaN} (Å)	a_{InGaN} (Å)	x_{In}
F	Non-poreux	Sans	0	3.186	3.186	8.2
Ga	Poreux	Sans	0	3.185	3.185	8
Gb10	Poreux	10x10	25	3.184	3.191	7.8
Gb20	Poreux	20x20	18	3.187	3.191	9

TABLE 4.3 – Caractéristiques des échantillons soumis à l'approche G, avec R , le taux de relaxation, a , le paramètre de maille dans le plan, x_{In} , la concentration en indium de la couche de surface.

La première approche de cette étude fait donc intervenir la porosification des couches de n -GaN avant d'avoir réalisé les mésas. Les caractéristiques des échantillons de cette étude sont résumées dans le tableau 4.3. La figure 4.26 fait état des surfaces des couches de n -GaN et d'InGaN avant et après la porosification du n -GaN. La porosification engendre l'apparition de pores uniformément répartis en surface sur la couche de GaN (Fig.4.26(a) et (b)).

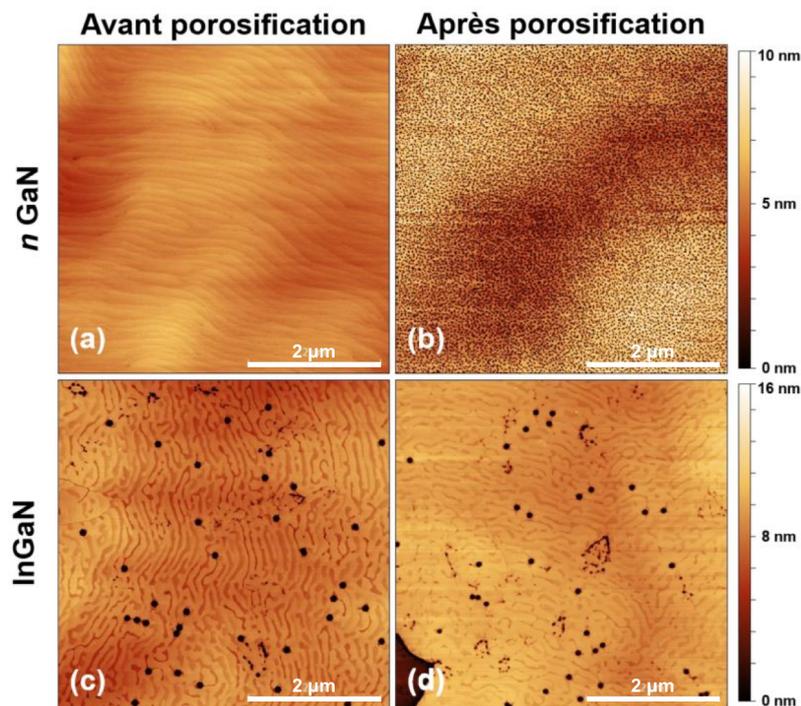


FIGURE 4.26 – Images AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ des surfaces des couches (a) GaN et (c) InGaN avant, et, respectivement, (b) et (d) après la porosification du n -GaN.

Dans le cas de l'échantillon F (Fig.4.26(c) et (d)), nous pouvons nous attendre au même type de morphologie de surface à l'interface GaN/InGaN si nous pouvions la voir. Nous ne pouvons cependant observer que la morphologie de surface de la couche d'InGaN et nous constatons que celle-ci est semblable avant et après la porosification du n -GaN sous-jacent. La densité de V-pits est similaire tout comme la rugosité de surface, s'élevant respectivement à $1.5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ et 3.3 nm, respectivement. Une image MEB réalisée sur la tranche de l'échantillon Ga montre que seule la couche de n -GaN subit la porosification, voir figure 4.27. En effet, grâce à l'orientation des pores dans la couche de GaN, nous comprenons que l'électrolyte emprunte les V-pits et probablement les dislocations pour réaliser la porosification sur le GaN.

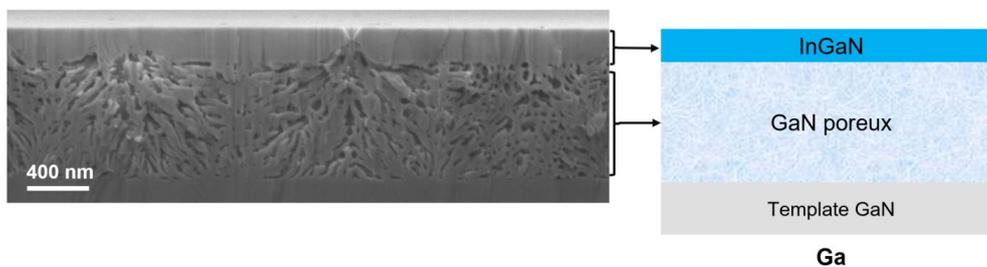


FIGURE 4.27 – Image MEB en tranche de l'échantillon Ga avec le GaN porosifié et la couche d'InGaN en surface.

L'échantillon Gb est finalement obtenu en réalisant des mésas de 10 et 20 μm de côté sur

l'échantillon Ga et est présenté en figure 4.28. Sur les images MEB (a) et (b), nous observons des mésas de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, issues d'une région où la porosification s'est faite de manière complète et uniforme. La partie plus sombre au centre des mésas de la figure 4.28(a) est un résidu de résine de lithographie. Nous avons la confirmation que le GaN sous-jacent a été porosifié à travers l'InGaN par les V-pits et les dislocations grâce aux petites structures en relief (pointées par les flèches rouges), aussi observées sur la figure 4.26 sous le V-pit, et les joints entre les zones porosifiées sous les défauts (pointées par les flèches bleues).

Nous avons également pu observer, seulement après structuration des échantillons figure 4.28(c) et (d), que la porosification n'est cependant pas totale sur la surface entière de l'échantillon. En effet, sur des régions circulaires d'une centaine de μm de diamètre, la porosification ne semble s'être faite que sous les zones où se trouvent des V-pits dans la couche d'InGaN. Certaines régions n'ont ainsi que très peu subi le procédé électrochimique. Des bulles microscopiques se formant en surface de l'échantillon pourraient être à l'origine de la non-uniformité de la porosification. Nous observons également l'absence de porosification, dans une moindre mesure, dans les zones uniformément porosifiées, pour des régions situées entre les joints de porosification (pointées par les flèches jaunes, figure 4.28(a)). Par ailleurs, la non-uniformité de la porosification n'est pas constatée pour les échantillons où la couche à porosifier est en contact direct avec l'électrolyte.

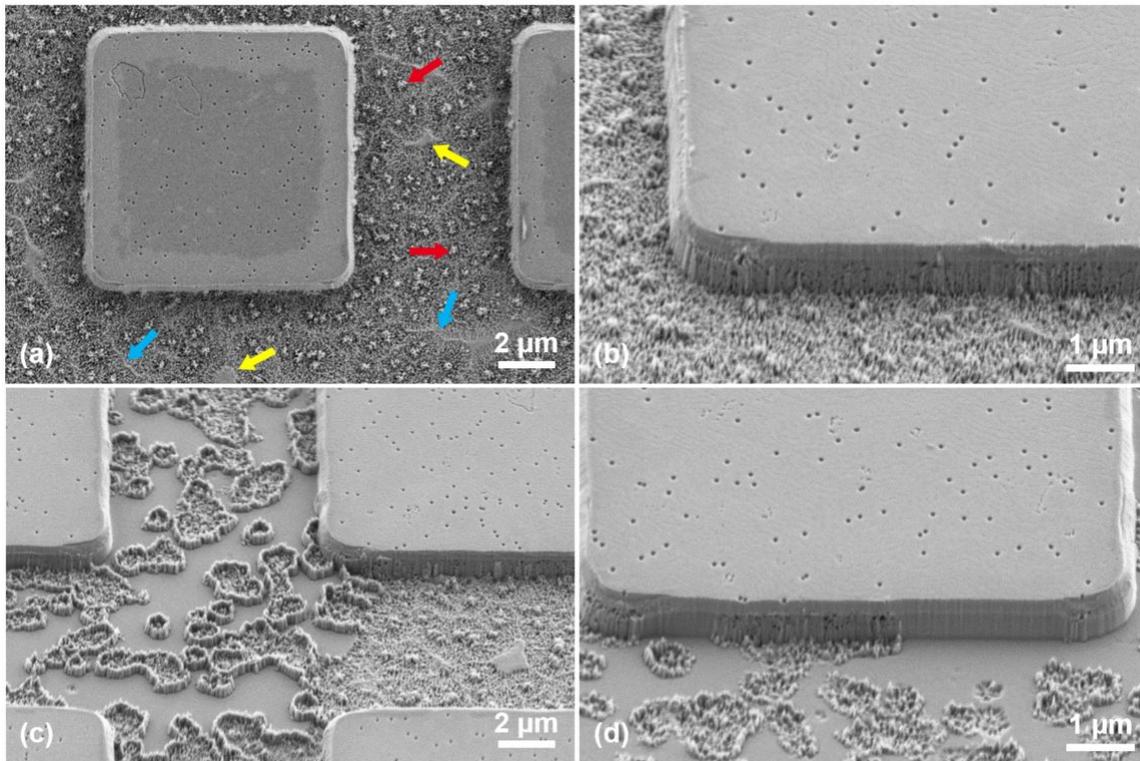


FIGURE 4.28 – Images MEB des mésas de $10 \mu\text{m}$ réalisées sur l'échantillon Gb, dans une zone où la porosification est, (a) et (b) homogène et (c) et (d) inhomogène.

Les cartographies de DRX dans l'espace réciproque sur la raie (105) présentées en figure 4.29, nous renseignent sur l'état de contrainte de la couche d'InGaN en surface à chaque étape de cette étude. Les tâches de diffraction de l'InGaN pour les échantillons F et Ga, respectivement

en figures 4.29(a) et (b), restent alignées avec celle du substrat GaN signifiant que l'InGaN est totalement contraint sur le sur GaN, avant et après la porosification. En revanche, une fois les mésas réalisées sur l'échantillon Gb, figure 4.29(c), nous observons un écart de la tâche de diffraction de l'InGaN par rapport à celle du GaN, traduisant une modification du paramètre de maille a des couches d'InGaN au sommet des mésas de GaN poreux, et donc révélateur d'une relaxation de la contrainte compressive due au désaccord de maille entre ces deux couches. Le taux de relaxation est calculé via la formule suivante [63] :

$$R = \frac{a_{InGaN}^{mesuré} - a_{SubstratGaN}^{mesuré}}{a_{InGaN}^{théorique} - a_{SubstratGaN}^{théorique}} \quad (4.2)$$

Nous estimons ainsi le taux de relaxation des couches d'InGaN à 25% et 18% avec un paramètres de maille a de 3.191\AA , pour les mésas de 10 et 20 μm de côté, respectivement. La teneur en indium de l'InGaN varie légèrement par rapport à celle mesurée sur l'échantillon F avant structuration, s'élevant 8.2%. Lorsque le GaN est porosifié, la teneur de la couche d'InGaN est évaluée à 8% puis, après la structuration de l'échantillon, à 7.8% et 9% pour les mésas de 10 et 20 μm de côté, respectivement. La perte d'intensité et l'aspect plus diffus des tâches de diffraction après les étapes de porosification et de structuration de l'échantillon entraine une augmentation de l'erreur sur la précision des mesures et ainsi pourrait être une des raisons de ces écarts de teneur en indium.

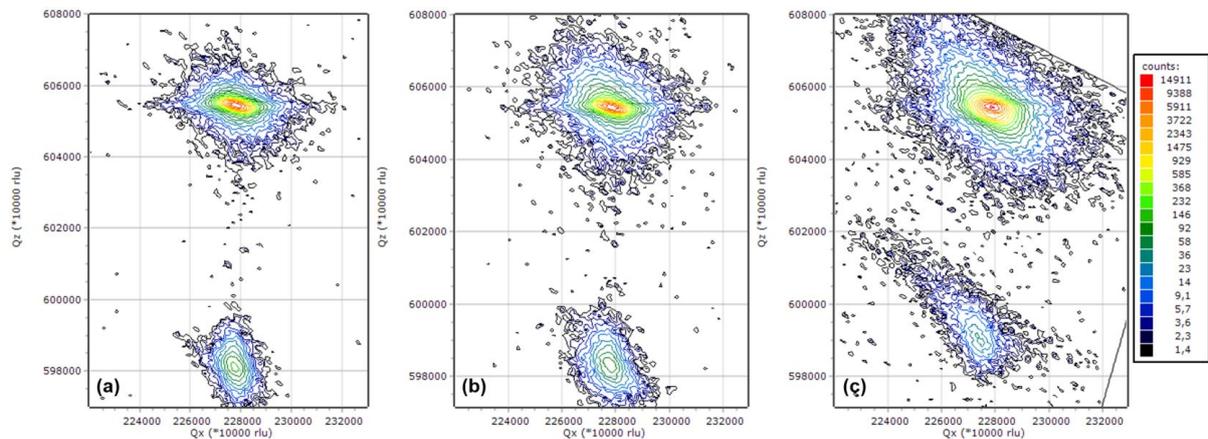


FIGURE 4.29 – Cartographies dans l'espace réciproque sur la raie (105) des échantillons (a) F , (b) Ga (après porosification) et (c) Gb10 (après structuration, pour une taille méssa de 10 μm de côté).

4.3.1.3 Approche H : Structuration des échantillons puis porosification

La seconde approche de cette étude fait intervenir cette fois la porosification du GaN : Si après la structuration en mésas des échantillons. Cette approche permet ainsi de distinguer l'origine de la relaxation observée lors de l'étude précédente : est-ce la structuration des échantillons ou bien l'effet de compliance du GaN poreux qui entraîne la relaxation de la couche d'InGaN ? Les caractéristiques des échantillons de cette étude sont résumées dans le tableau 4.4.

Échantillon	GaN	Mésa (μm^2)	R_{InGaN} (%)	a_{GaN} (Å)	a_{InGaN} (Å)	x_{In}
F	Non-poreux	Sans	0	3.186	3.186	8.2
Ha5	Non-poreux	5x5	56	3.185	3.201	8.3
Ha10	Non-poreux	10x10	32	3.184	3.192	8
Ha20	Non-poreux	20x20	12	3.185	3.188	8
Hb5	Poreux	5x5	67	3.185	3.202	7.4
Hb10	Poreux	10x10	34	3.184	3.193	7.5
Hb20	Poreux	20x20	14	3.184	3.188	7.6

TABLE 4.4 – Caractéristiques des échantillons soumis à l'approche H, avec R, le taux de relaxation, a , le paramètre de maille dans le plan, x_{In} , la concentration en indium de la couche de surface.

Nous avons donc commencé par réaliser des mésas de 5, 10 et 20 μm de côté par une lithographie et une gravure ionique réactive. Les plus petites mésas obtenues (5x5 μm^2) sont présentées sur la figure 4.30(a) et (b).

Cette seconde étude lève le voile sur l'hypothèse émise dans l'approche G quant à l'origine la relaxation de la contrainte compressive de la couche d'InGaN. La structuration de l'échantillon en mésas engendre une première relaxation de la couche d'InGaN en surface, mis en évidence sur la cartographie DRX dans l'espace réciproque sur la raie (105) en figure 4.31(b), avec le décalage de la tâche de diffraction de l'InGaN par rapport à celle du GaN. Cette première relaxation s'intensifie avec la diminution de la taille de la mésa, et s'élève ainsi à 56%, 32% et 12% pour, respectivement, les mésas de 5, 10 et 20 μm de côté. La relaxation de la contrainte dans l'InGaN est donc possible grâce aux bords libres. Il est donc logique que les petites mésas présentent des taux de relaxation plus importants car elles bénéficient, par rapport à leur surface globale, d'une plus grande proportion de matière proche d'un bord libre.

La porosification réalisée sur les échantillons structurés est présentée sur les mésas de 5 μm de côté, figure 4.30(c) et (d). Tous les échantillons ont été porosifiés de manière homogène sur l'ensemble de leur surface. La porosification du n -GaN des mésas se fait probablement ici de deux façons : à travers la couche d'InGaN sus-jacente (comme lors de l'approche G) et par les côtés, comme le prouvent les pores horizontaux dans le GaN, sur les bords de la mésa, figure 4.30(d). La couche d'InGaN ne semble pas être attaquée chimiquement par cette porosification.

Ensuite, la porosification du GaN donne l'opportunité à la couche d'InGaN d'accentuer sa relaxation. Ce phénomène témoigne donc de l'effet de compliance du GaN poreux, en d'autres termes, à sa capacité à se déformer sous la contrainte exercée par la couche d'InGaN sus-jacente. Là encore, comme représenté par la courbe bleue sur la figure 4.32(a), la largeur de la mésa est

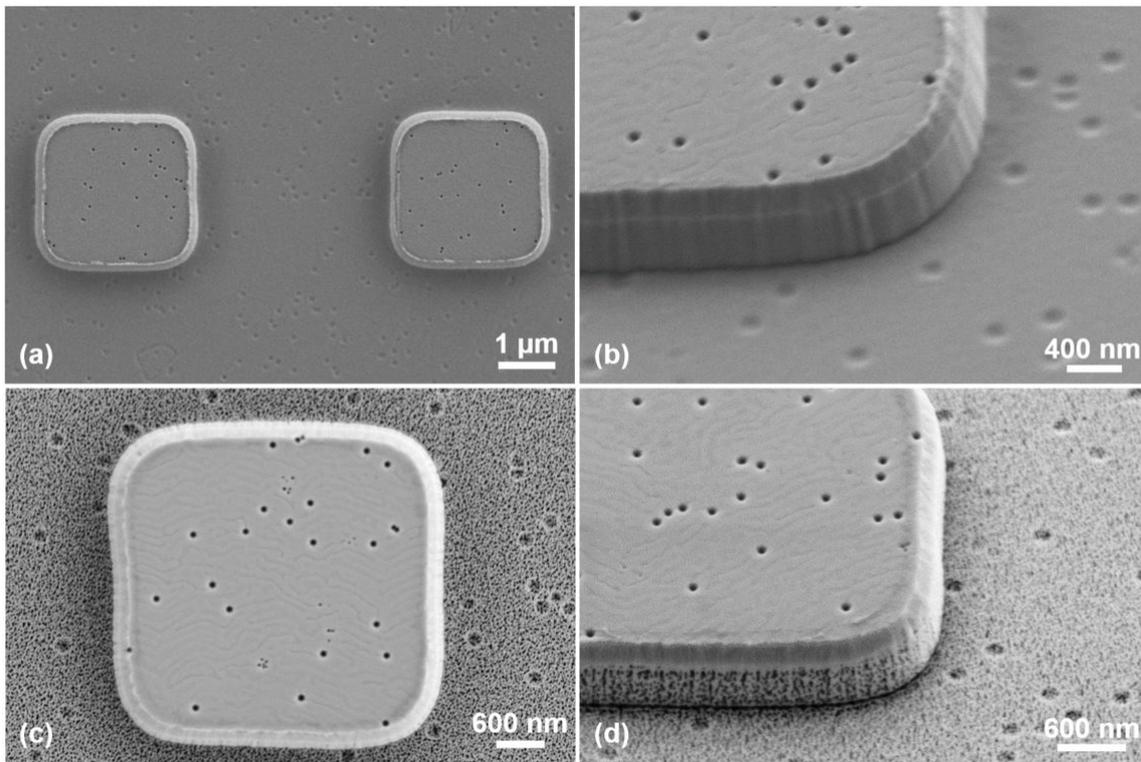


FIGURE 4.30 – Images MEB des mésas de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ réalisées sur (a) et (b) l'échantillon Ha5 (après structuration) et (c) et (d) l'échantillon Hb5 (après porosification).

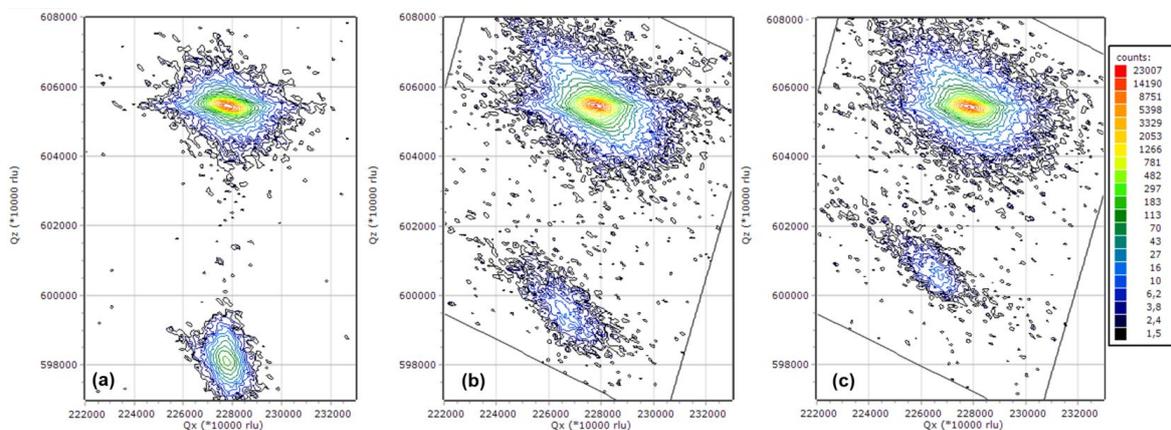


FIGURE 4.31 – Cartographies DRX dans l'espace réciproque sur la raie (105) des échantillons (a) F , (b) Ha5 (après structuration, pour une taille méssa de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$) et (c) Hb5 (après porosification, pour une taille méssa de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$).

déterminante pour obtenir une relaxation importante. Ainsi avec des mésas de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ nous parvenons à atteindre une relaxation de 67%, correspondant à un paramètre de maille $a = 3.202 \text{ \AA}$ de la couche d'InGaN en surface. Pour les mésas de 10 et 20 μm de côté, la porosification amplifie également la relaxation qui s'élève à 34% et 14%, et les paramètres de maille a de 3.193 et 3.188 \AA , respectivement. Ces résultats indiquent donc que l'utilisation du GaN poreux en tant que couche mécaniquement flexible offre la possibilité aux couches d'InGaN sus-jacentes de

se relaxer au moins partiellement, comme c'est le cas pour les couches compliantes.

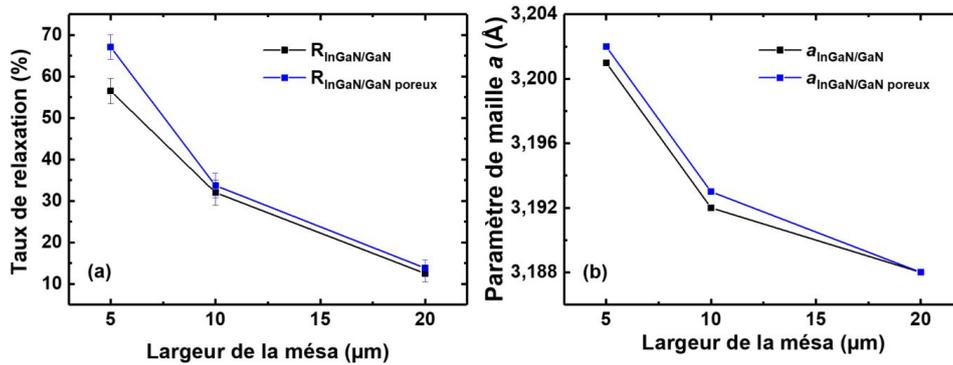


FIGURE 4.32 – Pour différentes largeurs de mésas, graphiques de l'évolution (a) du taux de relaxation mesurée de la couche d'InGaN avant (en noir) et après porosification (en bleu), et (b) du paramètre de maille (en noir) et après porosification (en bleu).

4.3.1.4 Comparaison des approches G et H

Les deux approches présentées précédemment ont toutes deux mené aux objectifs escomptés, c'est-à-dire, la relaxation de la couche d'InGaN de la méssa et donc l'augmentation de leur paramètre de maille a . Néanmoins, nous constatons de légères différences. Pour les mésas de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, les taux de relaxation obtenues suivant les approches G et H s'élèvent, respectivement, à 25% contre 32% et pour les mésas de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$, à 18% contre 14%. Le constat est donc identique concernant les paramètres de maille a mesurés suivant les approches G et H, respectivement : 3.191 Å contre 3.193 Å pour les mésas de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ et 3.191 Å contre 3.188 Å pour les mésas de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Nous présumons néanmoins que les meilleurs résultats obtenus par l'échantillon Gb20 par rapport au Hb20 sont dus à une plus forte teneur en indium moyenne dans les couches d'InGaN (9% contre 7.6%).

Plusieurs hypothèses sont envisagées pour expliquer les écarts mesurés entre les deux approches :

- **L'orientation de la porosification.**

La première approche a révélé que la porosification d'une couche de GaN dopée n enterrée se produisait grâce à la diffusion de l'électrolyte par les défauts (dislocations traversantes et V-pits) présents dans la couche du dessus. Les pores sont alors verticaux en dessous du défauts puis se courbent, voir la figure 4.27. Le GaN des échantillons Gb n'est donc porosifié que de cette manière. En revanche, les échantillons Hb font l'objet d'un autre type de porosification. Lorsque la porosification a lieu après la structuration en mésas, le procédé électrochimique peut également attaquer les flancs des mésas et former des pores horizontaux. Ceux-ci pourraient entraîner plus efficacement la relaxation de la couche d'InGaN.

- **Des zones non-porosifiées**

Comme nous l'avons observé sur la figure 4.28(a), la porosification du GaN à travers la couche d'InGaN n'est pas totalement uniforme et des régions non-porosifiées (pointées par les flèches jaunes) au niveau des joints entre les zones porosifiées sous les défauts

peuvent apparaître. Ces régions sont probablement moins présentes dans les échantillons Hb que Gb, en raison de la porosification par les flancs des mésas. Nous pouvons également imaginer que la non-uniformité à plus grande échelle de la porosification, observée sur les échantillons Gb figure 4.28(c) et (d), induit un plus faible taux de relaxation.

— **Limitation de la relaxation liée à la structuration et la porosification**

Enfin, il est probable que la capacité de relaxation de l’InGaN liée à l’aspect compliant du GaN poreux ne soit pas totalement exploitée si la couche est porosifiée avant la structuration en mésas. En effet nous avons vu pour l’échantillon Ga, que la couche d’InGaN ne faisait état d’aucune relaxation.

En raison des plus forts taux de relaxation et des plus grands paramètres de maille a des couches d’InGaN observés pour l’approche H, nous avons conclu que la structuration des échantillons avant porosification était l’approche la plus prometteuse. Nous avons choisi de conduire les dernières expériences de recuits sur des échantillons Hb5.

Par ailleurs, les approches G et H ont été expérimentées sur des échantillons de n -GaN seul et aucune relaxation n’a été constatée sur les mésas de GaN, peu importe l’approche suivie. La présence d’une couche d’InGaN contrainte en surface de la méso serait donc nécessaire pour enclencher une relaxation par les bords libres.

Pour finir, cette étude a été marquée par les différences teneurs indium mesurées dans les couches d’InGaN pour les deux approches. Ces faibles variations sont néanmoins significatives et nous ne pouvons seulement les attribuer à la précision de la mesure. Des mesures EDX réalisées sur plusieurs mésas montrent des fluctuations de teneur en indium dans les couches d’InGaN au sein d’un même échantillon, provenant probablement des variations de x_{In} de $\pm 1\%$ constatées sur l’ensemble de l’échantillon F (plaque 2"). Nous observons également une variation du paramètre de maille a du substrat GaN/saphir qui peut avoir une incidence sur le paramètre de maille des couches d’InGaN sus-jacentes et donc sur la détermination de leur concentration en indium et degré de relaxation. Par ailleurs, la mesure des paramètres de maille, donc de la teneur en indium et du taux de relaxation des films d’InGaN, représente une moyenne sur toute la surface de la méso et ne fait ainsi pas état des disparités locales.

4.3.2 Effet du recuit sur la relaxation de l’InGaN

A l’instar des essais de recuit réalisés lors de l’étude de la reprise d’épitaxie sur InGaN poreux, nous cherchons ici à mesurer l’impact d’une température élevée sur les couches de GaN poreuses et les conséquences potentielles sur les structures dont elles font partie. Nous avons mené cette étude sur les mésas d’InGaN sur GaN poreux de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ issues de l’approche 2, puisque ce sont ces structures-là qui se sont avérées les plus prometteuses. Trois conditions de recuit ont été expérimentées, en fixant la durée à 300 s, la pression à 400 mbar et sous NH_3 . Les caractéristiques des échantillons sont résumées dans le tableau 4.5.

Nous observons une augmentation puis une réduction de la relaxation de la couche d’InGaN avec la hausse de la température du recuit, voir figure 4.33. Alors que la couche d’InGaN de l’échantillon Hb5 non-recuit est relaxée à 67% et présente un paramètre de maille de 3.202 \AA , celle-ci présente un taux de relaxation de près de 78% et son paramètre de maille a atteint

Température recuit (°C)	R_{InGaN} (%)	a_{GaN} (Å)	a_{InGaN} (Å)	x_{In}
Non-recuit	67	3.185	3.202	7.4
870°C	74	3.186	3.204	7.2
900°C	78	3.185	3.209	8.9
930°C	52	3.189	3.205	8.5

TABLE 4.5 – Caractéristiques des échantillons Hb5 ayant subi des recuits à différentes températures, avec R , le taux de relaxation, a , le paramètre de maille dans le plan, x_{In} , la concentration en indium de la couche de surface.

3.209Å, après un recuit à 900°C. Il est plausible que le paramètre de maille $a = 3.209\text{Å}$ ait été atteint en partie grâce à la composition locale de la couche d'InGaN évaluée à x_{In} 8.9%, par cartographie de DRX sur la (105). Cependant, à 930°C le taux de relaxation de la couche d'InGaN finit par diminuer pour atteindre 52%, avec un paramètre de maille a de 3.205Å.

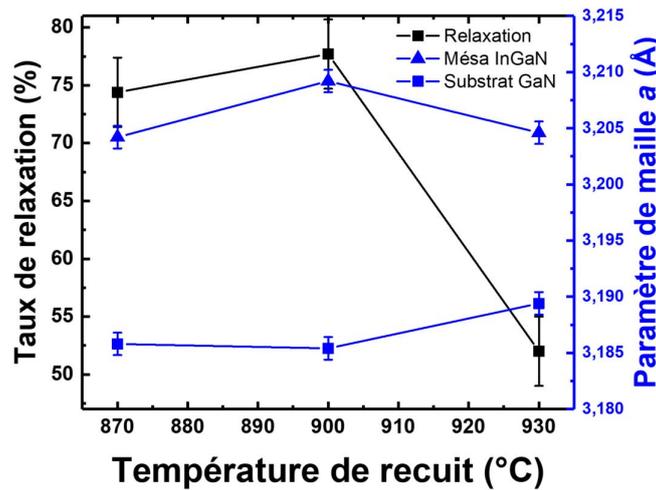


FIGURE 4.33 – Évolution du taux de relaxation mesuré de la couche d'InGaN (courbe noire) et des paramètres de maille a du substrat GaN (courbe bleue à symboles carrés) et de la couche d'InGaN (courbe bleue à symboles triangulaires) en fonction de la température de recuit .

Comme observé dans l'étude sur l'InGaN poreux 4.2.4, la morphologie des pores est modifiée lorsqu'ils sont soumis à une haute température. Ce phénomène est similaire dans le cas du GaN poreux, comme le montre la figure 4.34, qui expose l'évolution de la morphologie de surface et du diamètre des pores en fonction de la température de recuit. Le diamètre des pores augmente dans un premier temps, passant de 25 nm avant recuit (figure 4.34(a)) à 31 nm à 900°C (figure 4.34(c)), où l'on observe un début de coalescence des pores, puis diminue ensuite à 27 nm pour une température 930°C (figure 4.34(d)). Cela révèle que le comportement des pores en température n'est pas linéaire. Des observations similaires ont été faites dans le silicium poreux, où les paramètres de maille $a_{||}$ et a_{\perp} du silicium poreux diminuent puis augmentent avec la température, voir figure 4.4. Ces variations sont alors attribuées à la différence de coefficient d'expansion thermique [27]. Nous n'avons pas pu déterminer ici quelles sont les raisons de la

modification structurale des nitrures poreux avec la température. Par ailleurs, les taux de porosification surfaciques déterminés à partir des images MEB restent stables, autour de 26%. Les mesures d'ellipsométrie, alors indisponibles au moment de cette étude, permettront de mesurer précisément la densité volumique de porosification et de considérer alors de manière fiable l'évolution du taux de porosification en fonction de la température du recuit.

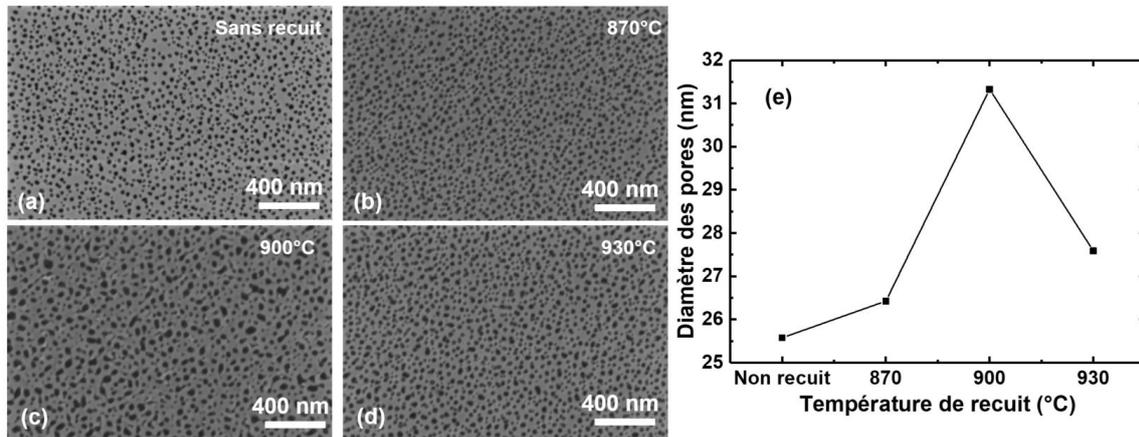


FIGURE 4.34 – Images MEB des surfaces des échantillons de GaN poreux (a) avant recuit et après un recuit à (b) 870°C, (c) 900°C, (d) 930°C. (e) Évolution de la taille des pores en fonction des conditions du recuit.

La morphologie du GaN poreux conditionne donc l'évolution de la relaxation de la couche d'InGaN : un maximum est atteint à 900°C, lorsque les pores sont les plus larges. L'effet de compliance du GaN poreux s'amplifie donc avec l'élargissement des pores et donc probablement avec le taux de porosification. Cette étude met ainsi en avant la possibilité d'ajuster la relaxation d'une couche d'InGaN, et donc son paramètre de maille a , grâce à la température du recuit pré-croissance. Il offre ainsi une manière supplémentaire, en plus du taux de dopage au moment de la croissance et du potentiel appliqué lors de la porosification de celui-ci, de contrôler le taux de porosification du GaN poreux.

Cette courte étude n'a toutefois pris en compte que la température du recuit. La durée, l'atmosphère ou encore la pression durant celui-ci pourraient également avoir un impact significatif sur la morphologie du GaN poreux et donc la relaxation des couches d'InGaN sus-jacentes.

4.3.3 Conséquences de la relaxation de la couche d'InGaN

Cette étude sur la compliance du GaN poreux a mis en lumière trois manières successives de faire relaxer une couche d'InGaN : tout d'abord en structurant les échantillons en mésas, puis en porosifiant le n -GaN et enfin en recuisant l'échantillon. La relaxation de la couche d'InGaN se manifeste par un élargissement de son paramètre de maille a , voir figure 4.35.

Cependant, quelles sont les conséquences de cette relaxation sur les caractéristiques de ce film d'InGaN ? Nous allons donc étudier les répercussions de la relaxation sur la couche d'InGaN après structuration en mésas de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, après la porosification du n -GaN et après le recuit à 870°C. Par soucis de clarté, chaque étape du procédé de relaxation sera toujours représentée respectivement en noir, rouge et bleu dans les figures suivantes.

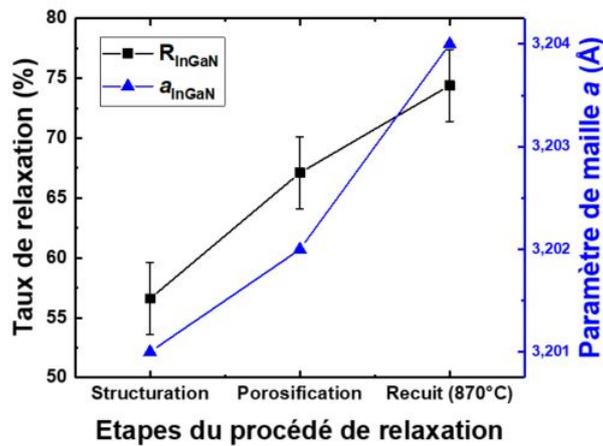


FIGURE 4.35 – Évolution du taux de relaxation (courbe noire) et du paramètre de maille a (courbe bleue) de la couche d'InGaN d'une mésas de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ à chaque étape du procédé de relaxation.

Nous avons, dans un premier temps, conduit des mesures d'EDX afin d'obtenir une estimation directe et relative de la teneur en indium dans les couches d'InGaN. Sur des mésas de chaque échantillon, des profils de concentration en indium sont extraits et présentés en figure 4.36. Les conditions d'acquisition pour les trois échantillons étant identiques, nous considérons que les écarts relatifs de teneur en indium sont fiables. Nous observons donc une diminution de la teneur en indium relative dans les couches d'InGaN qui passe de 0.43% à 0.37% après la porosification puis à 0.35% après le recuit. Nous présumons que ces variations de teneur en indium ne résultent pas des procédés de relaxation mais plutôt de la non-uniformité de la teneur en indium sur tout l'échantillon F, à l'instar de ce qui a pu être observé sur les donneurs InGaN pour les substrats InGaNOS (cf. chapitre 2, paragraphe 2.4). Néanmoins, au sein d'une mésa, la teneur en indium demeure stable sur tout le profil, pour les trois types d'échantillon.

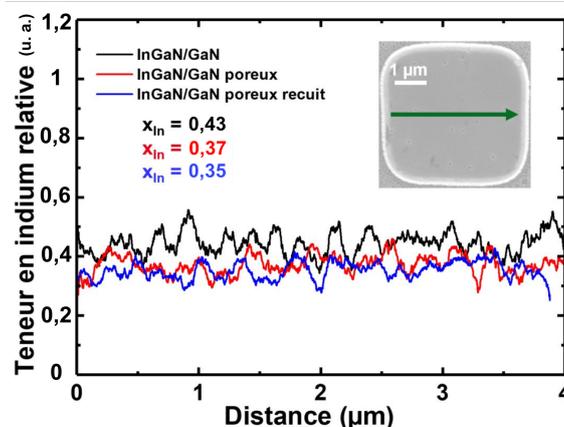


FIGURE 4.36 – Profils de concentration en indium relative mesurés sur les couches d'InGaN sur GaN (courbe noire), GaN poreux (courbe rouge) et GaN poreux recuit à 870°C (courbe bleue) par EDX, obtenus le long de la flèche verte de l'image MEB d'une mésas d'InGaN dans l'encart.

Afin de comprendre si la relaxation de l'InGaN ou bien les procédés de porosification et de recuit sont responsables de cette diminution de teneur en indium, nous avons réalisé des cartographies de CL sur des mésas d'InGaN sur GaN, GaN poreux et GaN poreux recuit à 870°C. La figure 4.37 présente les résultats obtenues sous une tension d'accélération de 3keV. D'après les simulations Monte Carlo réalisées avec le logiciel Casino [64], la poire d'interaction électron-matière s'étend alors jusqu'à une profondeur de 80 nm.

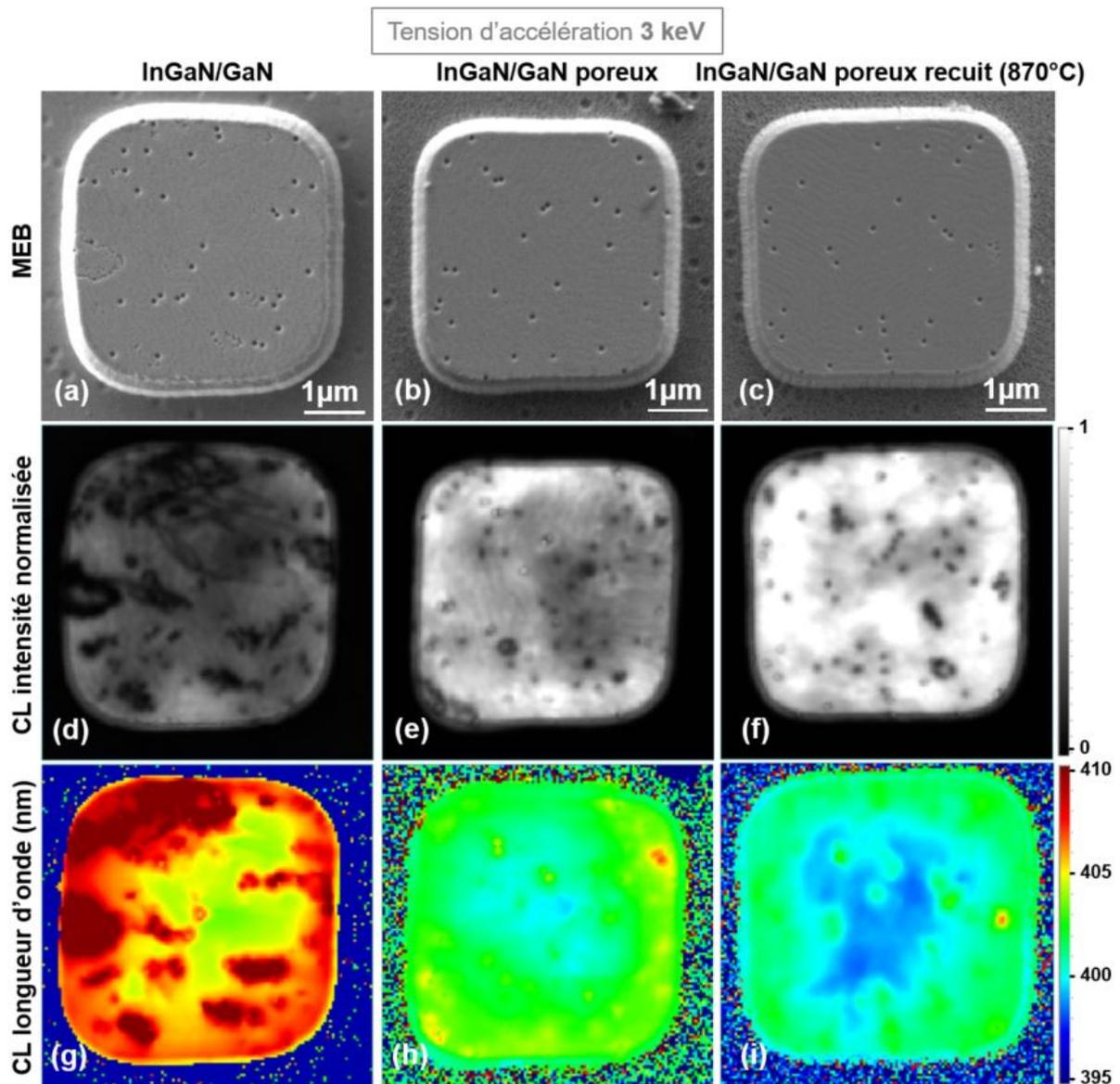


FIGURE 4.37 – Pour, respectivement, les mésas de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ d'InGaN sur GaN, GaN poreux et GaN poreux recuit à 870°C, observées sous une tension d'accélération de 3 keV, (a), (b) et (c) images MEB des surfaces, (d), (e) et (f) cartographies panchromatique de CL en intensité et (g), (h) et (i) cartographies de CL en longueur d'onde.

Les cartographies de CL en intensité en figure 4.37(d), (e) et (f), ainsi que sur la figure 4.38(a), montrent tout d'abord une augmentation de l'intensité d'émission de CL après les étapes de porosification et recuit. Cette hausse de l'intensité d'émission est attribuée à la différence

d'indice de réflectivité du GaN après chaque étape du procédé de relaxation. En effet, le GaN poreux est utilisé dans les miroirs de Bragg car son indice de réfraction diminue avec le taux de porosification et donc entraîne une augmentation de la réflectivité de la structure [52–54]. Par ailleurs, au sein d'une méso, l'intensité d'émission globale est gouvernée majoritairement par la présence des dislocations traversantes mais s'avère aussi légèrement plus intense à proximité des bords, voir la figure 4.38(a). Ceci peut également être due à une extraction améliorée en bord de méso

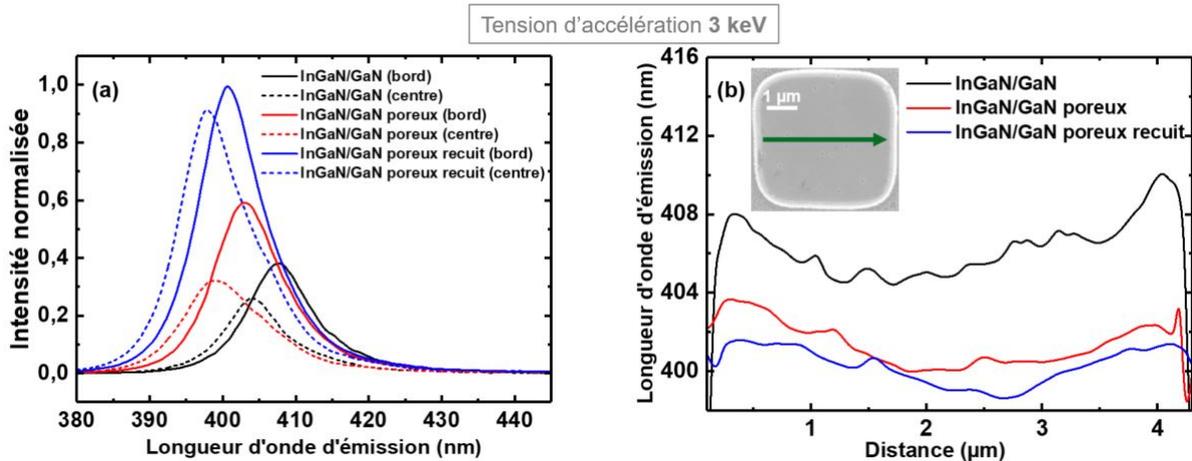


FIGURE 4.38 – Pour des mésas de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ d'InGaN sur GaN, GaN poreux et GaN poreux recuit à 870°C , en opérant sous une tension d'accélération de 3 keV, (a) spectres de CL localisés au bord (trait plein) et au centre (en pointillés) de la méso et (b) profils d'évolution de la longueur d'onde d'émission, obtenus le long de la flèche verte de l'image MEB d'une méso d'InGaN dans l'encart.

Nous nous focalisons désormais sur la longueur d'onde d'émission de CL de la couche d'InGaN avec les cartographies 4.37(g), (h), et (i) et les graphiques de la figure 4.38. Nous remarquons tout d'abord un décalage flagrant vers le bleu de la longueur d'onde d'émission de CL après la porosification et le recuit, que nous attribuons à la différence de teneur en indium, mis en évidence par les mesures d'EDX (figure 4.36). La relaxation de la couche d'InGaN s'exprime quant à elle par le décalage vers le rouge de l'émission de CL entre le centre et le bord des mésas, voir la figure 4.38(a). Cette différence de longueur d'onde d'émission s'observe sur les trois échantillons, mais s'amointrit au fil des différentes étapes de relaxation. Les profils de longueur d'onde d'émission pour chaque échantillon révèle que ce décalage bord/centre passe de 5 nm avant la porosification du GaN, à 4 nm, puis 3 nm après le recuit. Étant donné que la teneur en indium demeure constante sur toute la surface de la méso, nous déduisons que la porosification et le recuit participent à l'homogénéisation de la relaxation dans la couche d'InGaN. De même, l'étendue de la largeur à mi-hauteur des spectres de CL pour chaque échantillon est diminuée de 1 à 2 nm entre le centre et le bord (autour de 11 nm), attestant de l'amélioration de la qualité cristalline engendrée par la relaxation de l'alliage.

Des cartographies de CL similaires ont été ensuite réalisées, opérées sous une tension d'accélération de 5 keV, présentées en figure 4.39. D'après les simulations Monte Carlo réalisées avec

le logiciel Casino [64], les mésas d'InGaN des trois échantillons sont alors sondées jusqu'à une profondeur de 170 nm environ, soit plus proche de l'interface avec le GaN que sous 3 keV.

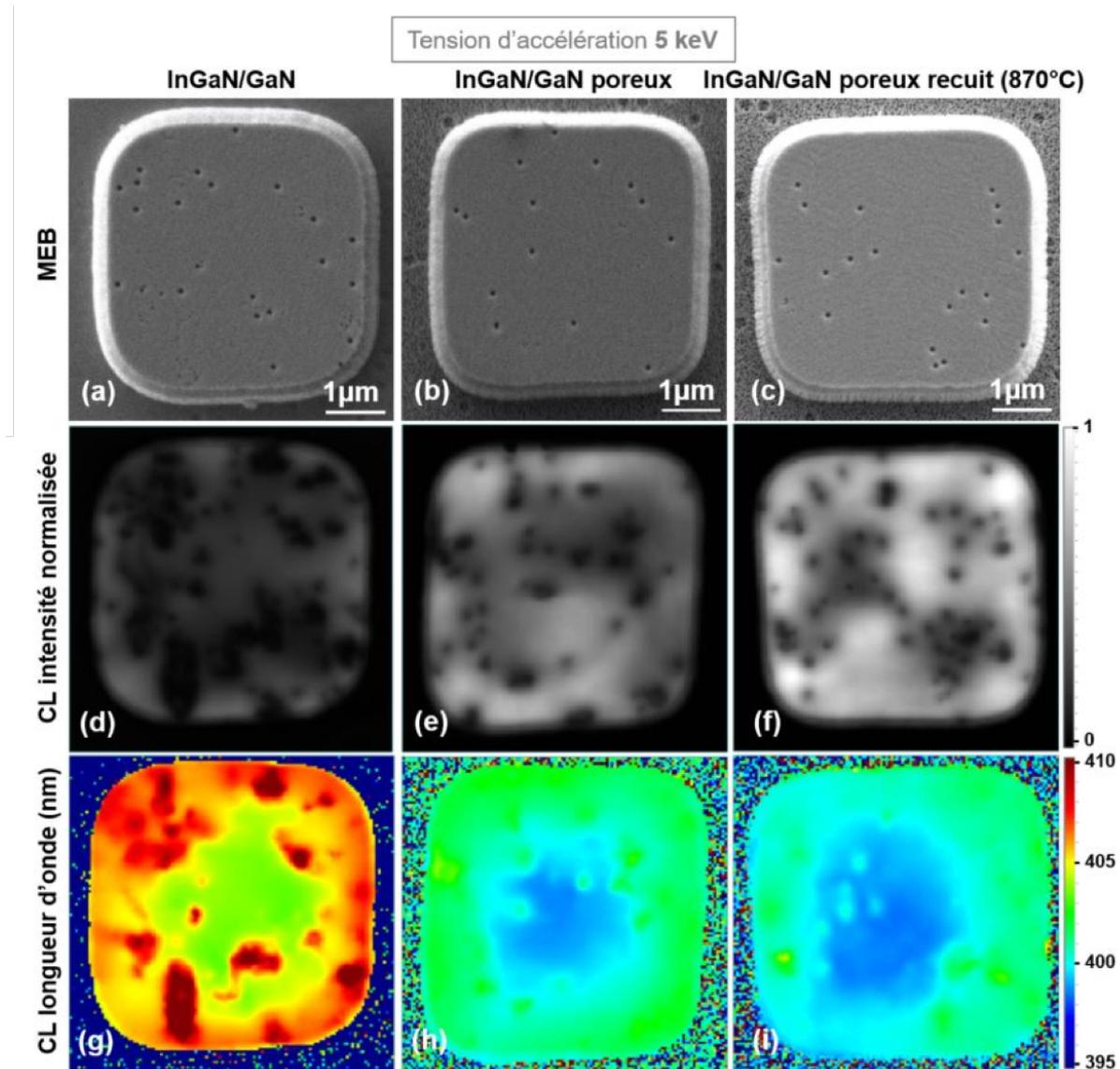


FIGURE 4.39 – Pour, respectivement, les mésas de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ d'InGaN sur GaN, GaN poreux et GaN poreux recuit à 870°C , observées sous une tension d'accélération de 5 keV, (a), (b) et (c) images MEB des surfaces, (d), (e) et (f) cartographies panchromatiques de CL en intensité et (g), (h) et (i) cartographies de CL en longueur d'onde.

Nous comparons d'abord les trois échantillons entre eux, sous ces conditions de mesures. Comme ce que nous avons observé sous 3 keV, l'intensité d'émission des spectres de CL est en hausse après chaque étape, du fait de la variation des indices de réflectivité du GaN sous jacent, tandis que la longueur d'onde diminue (figure 4.40(a)), toujours conformément aux mesures EDX. L'augmentation de l'intensité et les décalages vers le rouge de la longueur d'onde d'émission au sein de chaque échantillon, entre le centre et le bord, ont toujours lieu, témoignant de la relaxation de la couche d'InGaN. Ici encore, les procédés successifs de relaxation et de recuit prouvent leur capacité à uniformiser la relaxation de la couche d'InGaN en réduisant les décalages

de longueurs d'onde entre centre et bord de la méso, passant de 4 nm, à 3 nm après porosification, puis 2nm après recuit, voir figure 4.40(b).

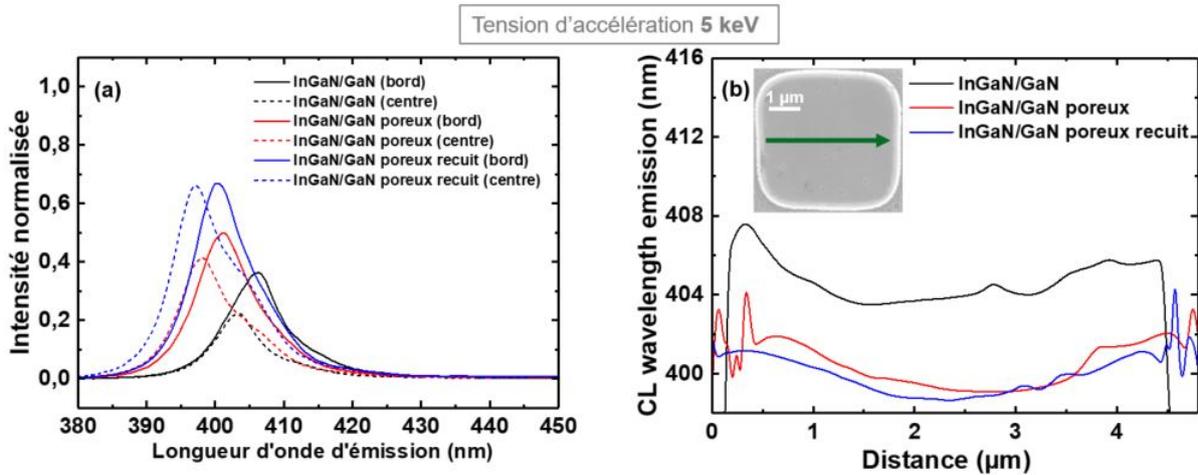


FIGURE 4.40 – Pour des mésas de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ d'InGaN sur GaN, GaN poreux et GaN poreux recuit à 870°C , en opérant sous une tension d'accélération de 5 keV, (a) spectres de CL localisés au bord (trait plein) et au centre (en pointillés) de la méso et (b) profils d'évolution de la longueur d'onde d'émission, obtenus le long de la flèche verte de l'image MEB d'une méso d'InGaN dans l'encart.

A présent, nous comparons les résultats de CL obtenus sous une tension d'accélération de 5 keV à ceux sous 3 keV. Nous remarquons tout d'abord que l'intensité d'émission de CL est plus faible, voir figure 4.40(a), correspondant à une réduction du taux de recombinaisons radiatives proche de l'interface de la couche d'InGaN. Cela signifie que des défauts non-radiatifs sont présents en plus grand nombre proche de l'hétérointerface par rapport à la surface. De même, la longueur d'onde d'émission pour chaque échantillon est plus courte et les décalages en longueur d'onde d'émission entre bord et centre ont été légèrement diminués. En considérant, avec l'appui des simulations Monte Carlo et des cartographies de CL à 3 et 5 keV qu'il se produit également une relaxation graduelle dans l'épaisseur de la couche d'InGaN.

Dans cette étude, les variations de longueur d'onde d'émission de CL dans la couche d'InGaN entre le bord et le centre de la méso, et entre l'interface avec le GaN et la surface ont été considérées comme des témoignages de la relaxation de l'alliage. Or, ce ne sont pas des mesures locales directes de cette grandeur comme le sont les cartographies de déformation par PED ou GPA, ou encore la spectroscopie Raman. Nous considérons ici que le comportement de l'InGaN est similaire à celui du GaN, *i.e.* que la relaxation du matériau engendre une réduction de son énergie de gap, et donc un décalage vers le rouge de sa luminescence [65]. Par ailleurs, des simulations par éléments finis réalisées via le logiciel de modélisation COMSOL MultiphysicsTM [66], prédisent également une relaxation de la couche d'InGaN accentuée au bord et en surface de la méso. Une étude approfondie et étayée par ces simulations COMSOL sera présentée dans le manuscrit de thèse d'Ilyes Medjahed. De ce fait, le comportement du GaN, les simulations et les différentes caractérisations macroscopiques (cartographies de DRX) et microscopiques (EDX) corroborent nos conclusions à partir de cartographies de CL sur la relaxation au sein d'une méso

d'InGaN.

Pour conclure, les étapes de porosification et de recuit offrent de multiples avantages dans notre quête pour la relaxation couche d'InGaN : agrandissement du paramètre de maille a grâce à une amplification de l'effet de compliance du GaN poreux et une uniformisation de la relaxation entre le centre et le bord et entre l'interface avec le GaN et la surface de la méso.

4.3.4 Comparaison avec l'état de l'art des pseudo-substrats InGaN relaxés et perspectives

Nous avons ainsi pu fabriquer des pseudo-substrats InGaN relaxés avec un paramètre de maille $a = 3.209\text{Å}$, à l'issue d'un procédé de relaxation en trois étapes. Le tableau 4.6 ainsi que la figure 4.41, nous offrent la possibilité de comparer l'échantillon Hb5 recuit à 900°C (figure 4.41(a)) à deux autres substrats InGaN relaxés, l'InGaNOS_{3.205} (figure 4.41(b)), décrit au chapitre 2 (cf. paragraphe 2.1.1.1) et les mésas d'InGaN sur GaN poreux (figure 4.41(c)), développées par Pasayat *et al.* à l'université de Santa Barbara (UCSB) [21], dont s'est inspirée cette étude. Le substrat InGaNOS_{3.206}, pourtant de meilleure qualité cristalline et disposant d'un plus grand paramètre de maille dans le plan que l'InGaNOS_{3.205}, n'a pas été retenu pour cette comparaison. Il a en effet été fabriqué à partir d'un donneur InGaN sur substrat saphir à motif (PSS), dont la densité de dislocation est réduite, ce qui explique les améliorations de la qualité cristalline de la couche d'InGaN relaxée en surface. Or, certaines étapes de fabrication du substrat InGaNOS s'avèrent délicates à partir de donneurs InGaN sur PSS et ce qui restreint leur implémentation dans le procédé de fabrication final.

Substrat	a (Å)	d_{V-pit} (cm ⁻²)
Hb5 recuit 900°C	3.209	$1.5 \cdot 10^8$
InGaNOS _{3.205}	3.205	$3 \cdot 10^8$
UCSB [21]	3.202	$> 5 \cdot 10^8$

TABLE 4.6 – Tableau comparatif des paramètres de maille de la couche d'InGaN en surface et des densités de V-pits de différents pseudo-substrats InGaN relaxés.

Notre pseudo-substrat présente ainsi un paramètre de maille plus grand que ses deux concurrents ainsi qu'une meilleure morphologie de surface avec une densité de V-pit plus faible. Il est important de noter que les conditions de croissance pour des couches d'InGaN épaisses à forte teneur en indium et bonne qualité cristalline, développées dans le chapitre précédent, n'ont pas été utilisées dans cette étude. Par ailleurs, ces couches d'InGaN des substrats développés à UCSB voient leur paramètre de maille a passer de 3.202Å à 3.209Å après la reprise d'épitaxie d'une couche d'In_{0.14}Ga_{0.86}N sur celles-ci. Nous pouvons aussi nous attendre à des résultats similaires après une recroissance sur nos mésas et donc espérer encore augmenter le paramètre de maille a à l'issue de cette nouvelle étape.

Finalement, ces bons résultats ne sont que les balbutiements d'une étude prometteuse : les substrats développés n'ont été que très peu caractérisés et optimisés. Nous disposons encore d'une grande marge de manœuvre pour faire croître des micro-LEDs émettant à grande longueur

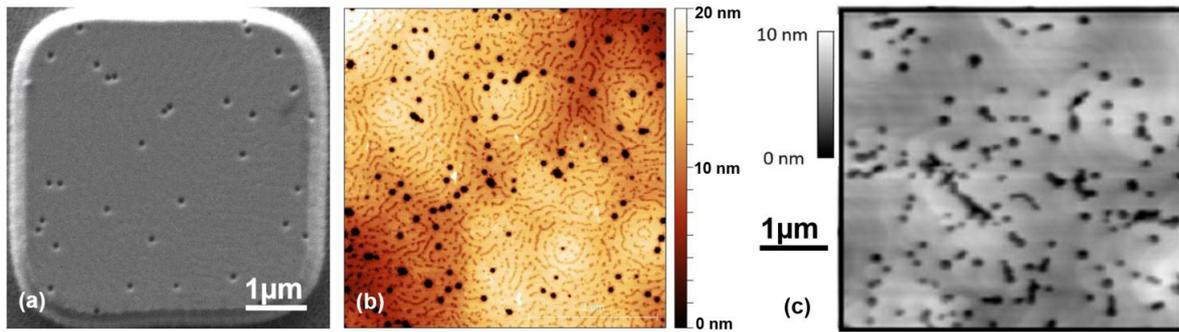


FIGURE 4.41 – ((a) Image MEB de la surface d’une méso de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ d’InGaN sur GaN poreux (Hb5) recuit à 900°C , obtenue à l’issue de cette étude, (b) image AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de la surface du meilleur substrat $\text{InGaNO}_{3.205}$ auquel nous avons eu accès (cf. paragraphe 2.3.2) et (c) image AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de la surface de méso d’InGaN sur GaN poreux avant reprise d’épitaxie obtenue à UCSB, adapté de [21].

d’onde. Voici une liste non-exhaustive de ce que nous aurions été amenés à faire avec plus de temps à consacrer à cette étude :

— **Différentes structures de mésas :**

Chaque partie constitutive de la méso peut être optimisée pour augmenter la relaxation finale la couche d’InGaN. Tout d’abord la géométrie de la méso (hauteur et largeur de la méso, épaisseur de la couche de GaN...) en s’appuyant sur des simulations par éléments finis. Ensuite la couche de GaN, avec d’autres taux de dopages n , puis la couche d’InGaN en augmentant sa composition en indium et en réduisant la densité de V-pits en surface, grâce aux conditions de croissance pour les couches épaisses développées dans le chapitre précédent.

— **Modification du taux de porosification :**

La relaxation de la couche d’InGaN peut également être accrue en ajustant le taux de porosification de la couche d’InGaN avec d’autres conditions de porosification (dopage Si du n -GaN, potentiel appliqué..) ou de recuit (température, atmosphère, durée, pression...).

— **Reprise d’épitaxie :**

Nous n’avons pu réaliser d’essais de reprise d’épitaxie sur ces pseudo-substrats. Toutefois, nous pouvons nous attendre à une déformation plus importante du GaN poreux suivant l’épaisseur ou la composition de la couche d’InGaN recuite, comme observé par Pasayat *et al.* (cf. figure 4.11(c)) [21].

— **Caractérisations complémentaires :**

Des mesures d’ellipsométrie pour mesurer les vrais taux de porosification, et de DRX à incidence rasante afin d’avoir le paramètre de maille a en surface de la couche d’InGaN sont à prévoir. Les variations locales de relaxation au sein de la méso pourront être mises en évidence par des mesures de déformation par PED en section transversale ou de la micro-spectroscopie Raman en surface.

— **Croissance de micro-LEDs complètes :**

Ces mésas d’InGaN relaxées ont pour vocation d’être des substrats pour micro-LEDs émettant à grande longueur d’onde. Les conditions de croissance pour ces structures

émettrices seront adaptées à partir de celles obtenues sur InGaNOS, décrites au deuxième chapitre de ce manuscrit. Une attention particulière sera également portée pour empêcher la croissance entre les mésas, en protégeant la surface du GaN poreux entre les mésas par un masque de croissance sélectif (en SiO₂ ou Si₃N₄).

4.3.5 Conclusion intermédiaire

Dans cette seconde étude, nous avons expérimenté l'effet de compliance de mésas de GaN poreux pour parvenir à la relaxation de la couche d'InGaN. Deux approches ont été explorées : la première fait intervenir la porosification du *n*-GaN avant la structuration en mésas de 5, 10 ou 20 μm de côté, et la seconde, le procédé inverse. La relaxation de l'InGaN a été obtenue dès la structuration de l'échantillon et de manière plus prononcée avec la diminution de la taille de la méssa. La relaxation est ensuite accentuée à l'issue de la porosification du *n*-GaN. La deuxième approche a été choisie car elle présentait de meilleurs taux de relaxation et de paramètre de maille *a* s'élevant, respectivement, à 67% et 3.202Å pour une méssa d'InGaN de 5 μm de côté. A noter que les mésas de GaN nécessitent une couche sus-jacente en contrainte pour enclencher la relaxation.

Le comportement des ces mésas de 5x5 μm^2 lors d'un recuit est ensuite étudié pour plusieurs températures. Le recuit a une incidence sur la relaxation en modifiant le GaN poreux sous-jacent. Les pores s'élargissent puis se rétractent. Un maximum est atteint pour un recuit à 900°C pour lequel nous avons pu observer un début de coalescence des pores, qui va permettre à l'InGaN de parvenir à un taux de relaxation de 78% et un paramètre de maille *a* de 3.209Å.

Nous nous sommes intéressés ensuite aux conséquences locales de la relaxation de l'InGaN. Sur des mésas de 5x5 μm^2 sur GaN, GaN poreux et GaN poreux recuit à 870°C, nous avons réalisé des cartographies de CL en intensité et longueur d'onde selon deux tensions d'accélération différentes, et des mesures complémentaires d'EDX. Ces caractérisations mettent en évidence que la teneur en indium dans la couche d'InGaN reste constante mais que la relaxation de la couche d'InGaN est plus marquée sur les bords de la méssa qu'au centre, mais aussi en surface plutôt que proche de l'interface avec le GaN. Ces effets de bord et de surface sont toutefois de moins en moins marqués au fil des étapes du procédé de relaxation.

Enfin, la comparaison de nos pseudo-substrats InGaN relaxés par rapport à ceux développés par Soitec (InGaNOS) et par l'université de Santa Barbara (Mésas d'InGaN sur GaN poreux), montre la pertinence de notre procédé en trois étapes. Grâce à celui-ci, les couches d'InGaN au sommet des mésas de GaN poreux présentent à la fois une plus faible densité de V-pit et un paramètre de maille *a* plus grand que celle des substrats concurrents. Par ailleurs, les nombreuses et diverses voies d'amélioration à partir de nos pseudo-substrats permettront à n'en pas douter l'élaboration de micro-LEDs rouges efficaces.

4.4 Conclusion

Ce chapitre était consacré à l'élaboration de pseudo-substrats InGaN relaxés par l'intermédiaire de couches de GaN ou d'InGaN porosifiées. La porosification résulte d'une réaction électrochimique qui a lieu lorsqu'un échantillon de GaN ou d'InGaN dopé n est plongé dans un électrolyte et est soumis à une tension. La porosification se manifeste par l'apparition de pores en surface et confère au matériau différentes propriétés. Il a été montré dans divers travaux que la porosification du GaN et de l'InGaN pouvait entraîner une relaxation du matériau ou de la structure à laquelle il appartient.

Deux études ont été menées pour parvenir à de tels résultats. Dans la première, nous étudions la porosification de l'InGaN et la reprise d'épitaxie d'InGaN sur cette couche porosifiée. Si aucune relaxation, ni de la part l'InGaN porosifié, ni de celle l'InGaN recuite n'a été observée, nous avons néanmoins pu découvrir le comportement de l'alliage (In,Ga)N lorsqu'il est porosifié et recuit à haute température.

La seconde étude s'est quand à elle portée sur l'effet de compliance du GaN poreux. Dans celle-ci, c'est une couche de n -GaN sous l'InGaN à relaxé qui a été porosifiée, après que l'échantillon ait été structuré en mésas. Il s'avère que la relaxation de l'InGaN apparaît dès la structuration de l'échantillon et celle-ci est accentuée en réduisant la taille des mésas. La porosification puis le recuit à haute température permettent ensuite d'amplifier cette relaxation, démontrant que l'effet de compliance du GaN poreux est gouvernée par le taux de porosification. Ces procédés de relaxation successifs permettent d'obtenir finalement une relaxation de 78% et un paramètre de maille a de 3.209\AA pour une couche d'InGaN au sommet d'une mésas de GaN poreux de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, recuit à 900°C . Nous démontrons pour finir que cette relaxation se produit sur principalement sur les bords et en surface de la couche d'InGaN et qu'elle s'uniformise au fil des procédés de relaxation.

L'utilisation des propriétés de compliance du GaN poreux permet donc de fabriquer facilement des pseudo-substrat InGaN relaxés à destination de structures émettrices à base d'InGaN, dont les dimensions sont appropriées aux technologies de micro-écrans visées. Cette approche est d'autant plus prometteuse que les résultats ont été obtenus avec des procédés de relaxation non-optimisés.

Références du chapitre 4

- [1] L. Lymperakis, T. Schulz, C. Freysoldt, M. Anikeeva, Z. Chen, X. Zheng, B. Shen, C. Chèze, M. Siekacz, X. Q. Wang, M. Albrecht, and J. Neugebauer, "Elastically frustrated rehybridization : Origin of chemical order and compositional limits in InGaN quantum wells," *Physical Review Materials*, vol. 2, Jan. 2018.
- [2] A. Even, G. Laval, O. Ledoux, P. Ferret, D. Sotta, E. Guiot, F. Levy, I. C. Robin, and A. Dussaigne, "Enhanced In incorporation in full InGaN heterostructure grown on relaxed InGaN pseudo-substrate," *Applied Physics Letters*, vol. 110, p. 262103, June 2017.
- [3] D. Cooper, V. Boureau, A. Even, F. Barbier, and A. Dussaigne, "Determination of the internal piezoelectric potentials and indium concentration in InGaN based quantum wells grown on relaxed InGaN pseudo-substrates by off-axis electron holography," *Nanotechnology*, vol. 31, p. 475705, Sept. 2020.
- [4] A. Dussaigne, F. Barbier, B. Damilano, S. Chenot, A. Grenier, A. M. Papon, B. Samuel, B. Ben Bakir, D. Vaufrey, J. C. Pillet, A. Gasse, O. Ledoux, M. Rozhavskaia, and D. Sotta, "Full InGaN red light emitting diodes," *Journal of Applied Physics*, vol. 128, p. 135704, Oct. 2020.
- [5] T. K. Sharma and E. Towe, "On ternary nitride substrates for visible semiconductor light-emitters," *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 191105, May 2010.
- [6] J. Däubler, T. Passow, R. Aidam, K. Köhler, L. Kirste, M. Kunzer, and J. Wagner, "Long wavelength emitting GaInN quantum wells on metamorphic GaInN buffer layers with enlarged in-plane lattice parameter," *Applied Physics Letters*, vol. 105, p. 111111, Sept. 2014.
- [7] K. Hestroffer, F. Wu, H. Li, C. Lund, S. Keller, J. S. Speck, and U. K. Mishra, "Relaxed c - plane InGaN layers for the growth of strain-reduced InGaN quantum wells," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 30, p. 105015, Oct. 2015.
- [8] C. Lund, K. Hestroffer, N. Hatui, S. Nakamura, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, and S. Keller, "Digital growth of thick N-polar InGaN films on relaxed InGaN pseudosubstrates," *Applied Physics Express*, vol. 10, p. 111001, Nov. 2017.
- [9] A. Kobayashi, J. Ohta, and H. Fujioka, "Characteristics of InGaN with High In Concentrations Grown on ZnO at Low Temperatures," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 45, p. L611, June 2006. Publisher : IOP Publishing.
- [10] S.-J. Wang, N. Li, E.-H. Park, S.-C. Lien, Z. C. Feng, A. Valencia, J. Nause, and I. Ferguson, "Metalorganic chemical vapor deposition of InGaN layers on ZnO substrates," *Journal of Applied Physics*, vol. 102, p. 106105, Nov. 2007. Publisher : American Institute of Physics.
- [11] Y. Lei, J. Xu, K. Zhu, M. He, J. Zhou, Y. Gao, L. Zhang, and Y. Chen, "A GaN-Based LED With Perpendicular Structure Fabricated on a ZnO Substrate by MOCVD," *Journal of Display Technology*, vol. 9, pp. 377–381, May 2013. Conference Name : Journal of Display Technology.
- [12] T. Ozaki, Y. Takagi, J. Nishinaka, M. Funato, and Y. Kawakami, "Metalorganic vapor phase epitaxy of GaN and lattice-matched InGaN on ScAlMgO₄(0001) substrates," *Applied Physics Express*, vol. 7, p. 091001, Aug. 2014. Publisher : IOP Publishing.

- [13] T. Ozaki, M. Funato, and Y. Kawakami, "InGaN-based visible light-emitting diodes on ScAlMgO₄(0001) substrates," *Applied Physics Express*, vol. 8, p. 062101, May 2015. Publisher : IOP Publishing.
- [14] T. Ozaki, M. Funato, and Y. Kawakami, "Red-emitting InGaN/InGaN quantum wells grown on lattice-matched InGaN/ScAlMgO₄(0001) templates," *Applied Physics Express*, vol. 12, p. 011007, Dec. 2018. Publisher : IOP Publishing.
- [15] M. Mynbaeva, A. Titkov, A. Kryganovskii, V. Ratnikov, K. Mynbaev, H. Huhtinen, R. Laiho, and V. Dmitriev, "Structural characterization and strain relaxation in porous GaN layers," *Applied Physics Letters*, vol. 76, pp. 1113–1115, Feb. 2000.
- [16] D. Chen, H. Xiao, and J. Han, "Nanopores in GaN by electrochemical anodization in hydrofluoric acid : Formation and mechanism," *Journal of Applied Physics*, vol. 112, p. 064303, Sept. 2012. Publisher : American Institute of Physics.
- [17] H. Hartono, C. B. Soh, S. J. Chua, and E. A. Fitzgerald, "Fabrication and characterization of nano-porous GaN template for strain relaxed GaN growth," *physica status solidi (b)*, vol. 244, pp. 1793–1796, June 2007.
- [18] K. Al-Heuseen, M. R. Hashim, and N. K. Ali, "Growth and Characterization of Tree-Like Crystalline Structures during Electrochemical Formation of Porous GaN," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 158, pp. D240–D243, Jan. 2011.
- [19] K. Al-Heuseen and M. K. Alquran, "Stress Relaxation in Porous GaN Prepared by UV Assisted Electrochemical Etching," *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*, vol. 305, p. 012015, Feb. 2018.
- [20] S. S. Pasayat, C. Gupta, D. Acker-James, D. A. Cohen, S. P. DenBaars, S. Nakamura, S. Keller, and U. K. M. and, "Fabrication of relaxed InGaN pseudo-substrates composed of micron-sized pattern arrays with high fill factors using porous GaN," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 34, p. 115020, Oct. 2019.
- [21] S. S. Pasayat, C. Gupta, Y. Wang, S. P. DenBaars, S. Nakamura, S. Keller, and U. K. Mishra, "Compliant Micron-Sized Patterned InGaN Pseudo-Substrates Utilizing Porous GaN," *Materials*, vol. 13, p. 213, Jan. 2020.
- [22] S. S. Pasayat, R. Ley, C. Gupta, M. S. Wong, C. Lynsky, Y. Wang, M. J. Gordon, S. Nakamura, S. P. Denbaars, S. Keller, and U. K. Mishra, "Color-tunable micrometer square InGaN micro-LEDs on compliant GaN-on-porous-GaN pseudo-substrates," *Applied Physics Letters*, vol. 117, p. 061105, Aug. 2020.
- [23] S. S. Pasayat, C. Gupta, M. S. Wong, R. Ley, M. J. Gordon, S. P. DenBaars, S. Nakamura, S. Keller, and U. K. Mishra, "Demonstration of ultra-small ($<10 \mu\text{m}$) 632 nm red InGaN micro-LEDs with useful on-wafer external quantum efficiency ($>0.2\%$) for mini-displays," *Applied Physics Express*, vol. 14, p. 011004, Jan. 2021.
- [24] A. Uhlir, "Electrolytic shaping of germanium and silicon," *The Bell System Technical Journal*, vol. 35, pp. 333–347, Mar. 1956. Conference Name : The Bell System Technical Journal.
- [25] L. T. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers," *Applied Physics Letters*, vol. 57, pp. 1046–1048, Sept. 1990. Publisher : American Institute of Physics.

- [26] V. Lehmann and U. Gösele, "Porous silicon formation : A quantum wire effect," *Applied Physics Letters*, vol. 58, pp. 856–858, Feb. 1991. Publisher : American Institute of Physics.
- [27] A. R. Chelyadinsky, A. M. Dorofeev, N. M. Kazuchits, S. L. Monica, S. K. Lazarouk, G. Maiello, G. Masini, N. M. Penina, V. F. Stelmakh, V. P. Bondarenko, and A. Ferrari, "Deformation of Porous Silicon Lattice Caused by Absorption-Desorption Processes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 144, pp. 1463–1468, Jan. 1997.
- [28] H. Sugiyama and O. Nittono, "Annealing Effect on Lattice Distortion in Anodized Porous Silicon Layers," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 28, p. L2013, Nov. 1989.
- [29] A. Nazarov, J.-P. Colinge, F. Balestra, J.-P. Raskin, F. Gamiz, and V. Lysenko, eds., *Semiconductor-On-Insulator Materials for Nanoelectronics Applications*. Engineering Materials, Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [30] G. Barillaro, A. Diligenti, A. Nannini, L. Strambini, E. Comini, and G. Sberveglieri, "Low-concentration NO₂ detection with an adsorption porous silicon FET," *IEEE Sensors Journal*, vol. 6, pp. 19–23, Feb. 2006.
- [31] D. Dominguez, B. Bonvalot, M. T. Chau, and J. Suski, "Fabrication and characterization of a thermal flow sensor based on porous silicon technology," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 3, p. 247, Dec. 1993. Publisher : IOP Publishing.
- [32] A. M. Rossi, L. Wang, V. Reipa, and T. E. Murphy, "Porous silicon biosensor for detection of viruses," *Biosensors & Bioelectronics*, vol. 23, pp. 741–745, Dec. 2007.
- [33] K. Barla, R. Herino, G. Bomchil, J. C. Pfister, and A. Freund, "Determination of lattice parameter and elastic properties of porous silicon by X-ray diffraction," *Journal of Crystal Growth*, vol. 68, pp. 727–732, Oct. 1984.
- [34] K. Barla, G. Bomchil, R. Herino, J. C. Pfister, and J. Baruchel, "X-ray topographic characterization of porous silicon layers," *Journal of Crystal Growth*, vol. 68, pp. 721–726, Oct. 1984.
- [35] J. M. López-Villegas, M. Navarro, D. Papadimitriou, J. Bassas, and J. Samitier, "Structure and non-uniform strain analysis on p-type porous silicon by X-ray reflectometry and X-ray diffraction," *Thin Solid Films*, vol. 276, pp. 238–240, Apr. 1996.
- [36] G. Dolino and D. Bellet, "Variations in the lattice parameter of porous silicon produced by wetting and vapour adsorption," *Thin Solid Films*, vol. 255, pp. 132–134, Jan. 1995.
- [37] C. Faivre and D. Bellet, "Structural properties of p+-type porous silicon layers versus the substrate orientation : an X-ray diffraction comparative study," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 32, pp. 1134–1144, Dec. 1999.
- [38] H. Sugiyama and O. Nittono, "Microstructure and lattice distortion of anodized porous silicon layers," *Journal of Crystal Growth*, vol. 103, pp. 156–163, June 1990.
- [39] I. M. Young, M. I. J. Beale, and J. D. Benjamin, "X-ray double crystal diffraction study of porous silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 46, pp. 1133–1135, June 1985.
- [40] J. A. Bardwell, J. B. Webb, H. Tang, J. Fraser, and S. Moisa, "Ultraviolet photoenhanced wet etching of GaN in K₂S₂O₈ solution," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, pp. 4142–4149, Apr. 2001.

- [41] Y. Kumazaki, Z. Yatabe, and T. Sato, "Formation of GaN porous structures with improved structural controllability by photoassisted electrochemical etching," *Jpn. J. Appl. Phys.*, p. 6, 2016.
- [42] M. I. Md Taib, N. Zainal, Z. Hassan, and M. A. Bakar, "Behavior of Etching Process on Formation of Porous Polycrystalline GaN Layer through Electroless Etching," *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 5, no. 10, pp. P584–P589, 2016.
- [43] P. H. Griffin and R. A. Oliver, "Porous nitride semiconductors reviewed," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 53, p. 383002, Sept. 2020.
- [44] C. Zhang, G. Yuan, A. Bruch, K. Xiong, H. X. Tang, and J. Han, "Toward Quantitative Electrochemical Nanomachining of III-Nitrides," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 10, pp. E513–E520, 2018.
- [45] W. J. Tseng, D. H. van Dorp, R. R. Lieten, P. M. Vereecken, and G. Borghs, "Anodic Etching of n-GaN Epilayer into Porous GaN and Its Photoelectrochemical Properties," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 29492–29498, Dec. 2014.
- [46] I. Medjahed and C. Pernel, "Porosification électrochimique du GaN et de l'InGaN," tech. rep., 2019.
- [47] M. Shafa, D. Priante, R. T. ElAfandy, M. N. Hedhili, S. T. Mahmoud, T. K. Ng, B. S. Ooi, and A. Najar, "Twofold Porosity and Surface Functionalization Effect on Pt–Porous GaN for High-Performance H₂-Gas Sensors at Room Temperature," *ACS Omega*, vol. 4, pp. 1678–1684, Jan. 2019. Publisher : American Chemical Society.
- [48] R. Xi, S.-H. Zhang, L. Zhang, C. Wang, L.-J. Wang, J.-H. Yan, and G.-B. Pan, "Electrodeposition of Pd-Pt Nanocomposites on Porous GaN for Electrochemical Nitrite Sensing," *Sensors*, vol. 19, p. 606, Jan. 2019. Number : 3 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- [49] D. Cao, H. Xiao, H. Xu, J. Cui, Q. Gao, and H. Pei, "Enhancing the photocatalytic activity of GaN by electrochemical etching," *Materials Research Bulletin*, vol. 70, pp. 881–886, Oct. 2015.
- [50] M.-R. Zhang, X.-Q. Chen, and G.-B. Pan, "The Fabrication and Photocatalysis of Gold Nanoparticles/Porous GaN Composite," *ChemistrySelect*, vol. 1, no. 12, pp. 3159–3162, 2016. _eprint : <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/slct.201600600>.
- [51] K. T. P. Lim, C. Deakin, B. Ding, X. Bai, P. Griffin, T. Zhu, R. A. Oliver, and D. Credgington, "Encapsulation of methylammonium lead bromide perovskite in nanoporous GaN," *APL Materials*, vol. 7, p. 021107, Feb. 2019. Publisher : American Institute of Physics.
- [52] C. Zhang, S. H. Park, D. Chen, D.-W. Lin, W. Xiong, H.-C. Kuo, C.-F. Lin, H. Cao, and J. Han, "Mesoporous GaN for Photonic Engineering—Highly Reflective GaN Mirrors as an Example," *ACS Photonics*, vol. 2, pp. 980–986, July 2015. Publisher : American Chemical Society.
- [53] T. Zhu, Y. Liu, T. Ding, W. Y. Fu, J. Jarman, C. X. Ren, R. V. Kumar, and R. A. Oliver, "Wafer-scale Fabrication of Non-Polar Mesoporous GaN Distributed Bragg Reflectors via

- Electrochemical Porosification,” *Scientific Reports*, vol. 7, p. 45344, Mar. 2017. Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group.
- [54] J. C. Jarman, T. Zhu, P. H. Griffin, and R. A. Oliver, “Light-output enhancement of InGaN light emitting diodes regrown on nanoporous distributed Bragg reflector substrates,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 58, p. SCCC14, May 2019. Publisher : IOP Publishing.
- [55] Q. Huo, Y. Shao, Y. Wu, B. Zhang, H. Hu, and X. Hao, “High quality self-separated GaN crystal grown on a novel nanoporous template by HVPE,” *Scientific Reports*, vol. 8, p. 3166, Feb. 2018. Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group.
- [56] H. Xiao, J. Cui, D. Cao, Q. Gao, J. Liu, and J. Ma, “Self-standing nanoporous GaN membranes fabricated by UV-assisted electrochemical anodization,” *Materials Letters*, vol. 145, pp. 304–307, Apr. 2015.
- [57] K. Xiong, S. H. Park, J. Song, G. Yuan, D. Chen, B. Leung, and J. Han, “Single Crystal Gallium Nitride Nanomembrane Photoconductor and Field Effect Transistor,” *Advanced Functional Materials*, vol. 24, no. 41, pp. 6503–6508, 2014. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adfm.201401438>.
- [58] H. Hartono, C. B. Soh, S. Y. Chow, S. J. Chua, and E. A. Fitzgerald, “Reduction of threading dislocation density in GaN grown on strain relaxed nanoporous GaN template,” *Applied Physics Letters*, vol. 90, p. 171917, Apr. 2007.
- [59] R. Radzali, N. Zainal, F. K. Yam, and Z. Hassan, “Nanoporous InGaN of high In composition prepared by KOH electrochemical etching,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 16, pp. 2051–2057, Dec. 2013.
- [60] S. H. Abud, Z. Hassan, and F. K. Yam, “Fabrication and characterization of metal-semiconductor-metal photodetector based on porous InGaN,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 144, pp. 86–91, Mar. 2014.
- [61] S. S. Pasayat, N. Hatui, W. Li, C. Gupta, S. Nakamura, S. P. Denbaars, S. Keller, and U. K. Mishra, “Method of growing elastically relaxed crack-free AlGaIn on GaN as substrates for ultra-wide bandgap devices using porous GaN,” *Applied Physics Letters*, vol. 117, p. 062102, Aug. 2020.
- [62] “Porotech launches groundbreaking micro-LED product | Porotech | <https://www.porotech.co.uk/>.”
- [63] M. A. Moram and M. E. Vickers, “X-ray diffraction of III-nitrides,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 72, p. 036502, Mar. 2009.
- [64] “Casino Software | <https://www.gel.usherbrooke.ca/casino/What.html>.”
- [65] B. Gil, O. Briot, and R.-L. Aulombard, “Valence-band physics and the optical properties of GaN epilayers grown onto sapphire with wurtzite symmetry,” *Physical Review B*, vol. 52, pp. R17028–R17031, Dec. 1995.
- [66] “COMSOL : Multiphysics Software for Optimizing Designs | <https://www.comsol.fr/>.”

Conclusion générale et perspectives

Durant ce travail de thèse, les problématiques liées à l'émission à grande longueur d'onde avec les nitrures d'éléments III, et l'InGaN en particulier, ont été étudiées pour les applications micro-écran. La solution choisie pour adresser cette problématique est basée sur l'emploi d'un substrat InGaN relaxé. Le plus grand paramètre de maille a dont dispose ce substrat par rapport à un substrat GaN sur saphir est à l'origine de la réduction de la contrainte compressive dans la zone active, phénomène néfaste pour l'incorporation d'indium dans ces structures. L'élaboration de ces pseudo-substrats InGaN relaxés représente néanmoins un challenge, et seul les substrats InGaNOS, fabriqués par la société Soitec, sont, pour l'heure, disponibles à la vente.

Dans un premier temps, nous avons passé en revue les propriétés physiques et optiques de l'alliage (In,Ga)N. La croissance de ce matériau sur des substrats en GaN s'avère difficile, en raison de la contrainte importante due au désaccord de maille, à mesure que la teneur en indium augmente, pourtant nécessaire à l'obtention d'une émission à grande longueur d'onde. Cette contrainte induit en effet un champ électrique interne considérable dans les puits quantiques à base d'InGaN, à l'origine de l'effet Stark confiné quantique (QCSE). Le QCSE, qui est, en outre, responsable de la séparation spatiale des fonctions d'onde des électrons et des trous dans les puits quantiques, s'intensifie avec l'augmentation de la teneur en indium ou de la largeur des puits quantiques et il est difficile d'atteindre une émission rouge sans jouer avec ces deux paramètres. Cependant, la limite d'incorporation d'indium dans l'InGaN contraint sur GaN est de 25%, en raison de la faible miscibilité des atomes d'indium dans le GaN et du *compositionnal pulling effect*.

Diverses approches natives ont été étudiées pour parvenir à une émission à grande longueur d'onde avec les nitrures d'éléments III, telles que des croissances selon différentes orientations, de l'ingénierie de bande ou encore des structures 3D. Aucune d'entre elles n'a cependant permis, à ce jour, l'élaboration de dispositifs efficaces. La solution choisie et étudiée dans ce manuscrit, celle de l'emploi d'un substrat InGaN relaxé, est étayée par de nombreuses études théoriques mais a également fait ses preuves expérimentalement. Au sein, de notre laboratoire de premiers résultats encourageants avait été obtenus pour la croissance par Épitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques (EPVOM) de puits quantiques à base d'InGaN émettant du vert au rouge sur des pseudo-substrats InGaN relaxés nommés InGaNOS.

Ce manuscrit se consacre en partie à l'étude des structures à base d'InGaN émettant à grande longueur d'onde, crues sur InGaNOS. Ce substrat, fabriqué par Soitec dispose d'une couche d'InGaN partiellement relaxée en surface, dont le paramètre de maille a s'élève à 3.205 Å. Un buffer à super réseau InGaN/GaN crû directement sur InGaNOS permet de limiter la propagation des V-pits originaire du substrat et offre une bonne morphologie de surface pour la

croissance de puits quantiques InGaN/InGaN à forte teneur en indium. Cette structure qui présente une émission de PL centrée à 624 nm et une efficacité quantique interne de 6.5% à 300K, est sujet à des inhomogénéités d'émission lorsqu'elle est examinée à plus petite échelle en cathodoluminescence (CL). Une étude approfondie couplant caractérisations optiques en surface et structurale en section transversale est alors conduite, en choisissant trois régions d'après les caractéristiques des spectres d'émission de CL. Les caractérisations en vue transversale de ces trois zones d'intérêts par microscopie électronique en transmission montrent que la zone à courte longueur d'onde d'émission présente des puits quantiques inhomogènes en épaisseur et composition, pouvant être attribués, entre autres, à l'apparition de dislocations traversantes dès le premiers puits quantiques. Pour les deux zones émettant à grande longueur d'onde, les puits quantiques sont homogènes et uniformes. La meilleure qualité cristalline d'une des deux régions offre la possibilité de réaliser des mesures de déformation par *Geometrical phase analysis* pour remonter jusqu'à la teneur en indium des couches d'InGaN composant de la zone active. La fraction molaire moyenne d'InN des puits quantiques issus d'une zone de bonne qualité cristalline avec une longueur d'onde d'émission de CL de 607 nm est estimée à 39% et celle dans les barrières à 10.5%. Si ces puits quantiques ne sont pas présents sur l'ensemble de l'échantillon, les concentrations en indium mesurées prouvent l'efficacité de l'emploi d'un substrat InGaN relaxé pour faire croître des puits quantiques cohérents avec une teneur en indium supérieure à 25%. Il est ensuite démontré que l'insertion d'un cap de GaN épais de 4 nm entre les puits quantiques et les barrières pour réduire l'état de contrainte et augmenter la teneur en indium dans la zone active, et l'emploi d'un substrat InGaNOS de meilleure qualité cristalline sont des pistes prometteuses pour l'amélioration des structures émettrices. Finalement, une micro-LED complète d'un diamètre de 10 μm avec un EQE estimée à 0.14% est réalisée, apportant une preuve supplémentaire de pertinence de l'emploi d'un substrat relaxé pour les applications micro-écran.

Le substrat InGaN relaxé dispose donc d'un rôle centrale dans ces micro-LEDs rouges, et ses caractéristiques, notamment paramètre de maille a et densité de V-pits, ont un impact considérable sur la qualité de la structure étudiée. Après des essais infructueux sur l'optimisation des buffers à interlayers dans le comblement des V-pits, il est décidé de réaliser la croissance d'une couche d'InGaN épaisse, qui sera employée comme substrat donneur pour la couche d'InGaN relaxée en surface des substrats InGaNOS, à l'issue du procédé de fabrication. Un film d' $\text{In}_{0.13}\text{Ga}_{0.87}\text{N}$ de 200 nm d'épaisseur, avec une densité de V-pit inférieure à 10^8 cm^{-2} et offrant une émission de CL homogène est finalement obtenue, après optimisation du flux d'indium et insertion d'une sous-couche d'AlGaN. Des caractérisations complémentaires en surface et en vue transversale ont révélé l'apparition de dislocations misfit à l'interface InGaN/AlGaN, limitant ainsi la déformation dans le plan de la couche d'InGaN. Il est démontré que l'impact de la sous-couche d'AlGaN sur l'apparition de ce mécanisme de relaxation est double. En subissant une contrainte de tension, elle participe au contre-balancement de la contrainte compressive de la couche d'InGaN et réduit ainsi l'état de contrainte général dans l'empilement. De plus, en filtrant les dislocations traversantes originaires du substrat, elle provoque l'apparition des dislocations misfit, du fait de l'absence de dislocations traversantes pour relâcher élastiquement la contrainte par la création de V-pits.

La réalisation d'un pseudo-substrat à base d'InGaN est finalement à l'étude. La relaxation de films d'InGaN est recherchée en employant le procédé de porosification sur des nitrures. A l'instar du Silicium, cette réaction électrochimique provoque l'apparition de pores, ce qui confère aux nitrures ainsi porosifiés de nouvelles propriétés, notamment la possibilité de relaxer la contrainte compressive qu'ils subissent. Dans un premier temps, cette relaxation a été recherchée en appliquant le procédé électrochimique sur des films d'InGaN présentant divers caractéristiques (composition, épaisseur, taux de dopage) puis en réalisant une recroissance d'InGaN sur ces couches d'InGaN poreux. Si nous n'avons pas observé de relaxation dans les films d'InGaN porosifiés et recrus, nous avons en revanche acquis des connaissances dont nous avons pu tirer parti dans un second temps. Un procédé en trois étapes est alors identifié pour la relaxation d'une couche d'InGaN sur *n*-GaN. Ce procédé comprend d'abord une structuration en mésa, puis une porosification du *n*-GaN et enfin un recuit à haute température de cette structure. Chaque étape du procédé participe par ailleurs à l'uniformisation de la relaxation dans la couche d'InGaN. Finalement, la couche d'InGaN au sommet des mésas de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de GaN poreux recuit présente un taux de relaxation de 77% et un paramètre de maille de 3.209 \AA . Ainsi, de part leur taille et leur paramètre de maille, ces échantillons constituent des pseudo-substrats InGaN relaxés adaptés pour une émission à grande longueur d'onde, à destination micro-écrans.

Ces travaux de thèse permettent par ailleurs d'identifier les pistes d'amélioration possibles sur les différentes thématiques abordées. La structure émettrice à grande longueur d'onde à base d'InGaN, dont l'émission des puits quantiques demeure inhomogène, pourrait bénéficier de l'implémentation du cap de GaN mais aussi l'amélioration des substrats InGaNOS en utilisant la couche donneur d'InGaN développée. Néanmoins, l'optimisation de l'impact de la couche d'AlGaN sur cette couche d'InGaN est encore possible, en testant différentes épaisseurs, composition ou empilements. Combiner ces essais de croissance à des simulations par éléments finis permettrait probablement de comprendre et maîtriser ce procédé de relaxation lié aux dislocations misfit. Il faudra par ailleurs s'assurer que ces dislocations n'ont pas encore une incidence néfaste sur le taux de recombinaisons radiatives de la zone active, après le procédé de fabrication de l'InGaNOS.

Les mésas d'InGaN sur GaN poreux recuit offrent, quant à elles, une multitude de pistes d'amélioration. En effet, malgré les très bons résultats obtenus, nous n'avons que très peu exploré le sujet, par manque de temps. Les conditions de croissance de la couche d'InGaN de base pourront être modifiées pour disposer d'une plus grande teneur en indium et d'une densité de V-Pits, avec par exemple les conditions de croissance du donneur InGaN. Ensuite chaque étape du procédé de relaxation peut être optimisée en modifiant les dimensions des mésas (hauteur, épaisseur de l'InGaN), en testant différentes conditions de porosification et de recuit. Réaliser la croissance d'une structure LED complète, qui représente la finalité de ces travaux de thèse, sera possible en adaptant les conditions de croissance développées sur InGaNOS, tout en prenant soin à protéger le GaN poreux entre les mésas. L'emploi de ces pseudo-substrats conduira ainsi à la réalisation de micro-LEDs rouges efficaces, grâce à un alliage InGaN riche en indium et homogène, puis finalement à la fabrication de micro-écrans couleurs monolithiques.

A

Croissance de couches minces par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (EPVOM)

A.0.1 Principe de fonctionnement

La croissance épitaxiale désigne la croissance orientée, l'un par rapport à l'autre, de deux matériaux cristallins possédant un certain nombre d'éléments de symétrie communs et propres à leur réseaux cristallins. Le matériau épitaxié et le substrat peuvent être le même cristal (homoépitaxie) ou deux cristaux différents (hétéroépitaxie). Dans le cas de l'hétéroépitaxie, la qualité cristalline du matériau dépend principalement de la différence de paramètre de maille et de coefficient de dilatation thermique entre le substrat et le matériau épitaxié. L'épitaxie permet l'élaboration de matériaux de très haute qualité, aux propriétés structurales et optiques contrôlables à l'échelle atomique.

L'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (EPVOM) ou *metal organic chemical vapor deposition* (MOCVD) est la technique de dépôt employée durant cette thèse. L'équipement utilisé est un bâti Aixtron de type *close coupled showerhead* (CSS) en configuration 6x2" à géométrie verticale avec parois froides. Ainsi, seul le substrat est chauffé et maintenu à la température de croissance souhaitée.

C'est une technique d'épitaxie de couches minces nécessitant, dans notre cas, un apport en azote atomique et en éléments *V*. Plusieurs gaz sont employés, chacun étant contrôlé rigoureusement (débit, température et pression). Des gaz à base d'organo-métalliques, dits gaz précurseurs, sont utilisés : il s'agit d'un gaz formé par un composé organique (C-H) lié à l'espèce métallique que l'on souhaite déposer dans la chambre, dans notre cas le gallium, l'aluminium et l'indium. Les précurseurs sont le Tri-Methyl-Gallium ou TMGa ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$), Tri-Ethyl-Gallium ou TEGa ($\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) et Tri-Methyl-Indium ou TMIIn. Les espèces métalliques faisant office de dopants sont également introduites en moindre quantité dans la chambre via d'autres gaz : pour le Silicium, le dopant *n*, le Silane ou SiH_4 est utilisé, et pour le Magnésium, le dopant *p*, le bisCyclopentadiene-Magnesium ou Cp_2Mg . L'ammoniac ou NH_3 , qui emprunte un circuit d'alimentation différent de celui des composés métalliques afin qu'il n'y ait pas de réactions parasites, est employé pour introduire de l'azote atomique dans les couches. Enfin, des gaz dits vecteurs sont employés : ce sont soit le diazote ou N_2 et le dihydrogène ou H_2 . Leur fonction est de transporter les organo-métalliques jusqu'à la chambre afin qu'ils réagissent à la surface du substrat. Ils jouent également un rôle de régulateur de pression dans la chambre, et ont aussi un

impact sur la croissance elle-même. Dans le cas de la croissance de l'InGaN, le N_2 est employé, car le H_2 empêche l'indium de s'incorporer dans le GaN [1].

La figure A.1 montre les procédés physiques et chimiques qui se déroulent pendant l'épitaxie, par exemple les précurseurs du TMGa et du NH_3 qui conduisent à l'épitaxie du composé III-N sur la surface du substrat. A proximité du substrat, les molécules de gaz subissent un processus de pyrolyse (étape 1), puis se déposent (étape 2) et diffusent sur la surface du substrat (étape 3). Une fois les éléments III-N intégrés en surface du matériau (étape 4), les atomes d'hydrogène et les composés C-H désorbent (étape 5). Cette figure est simplifiée et ne tient pas compte des réactions chimiques complexes qui se produisent en phase gazeuse et à la surface de l'échantillon.

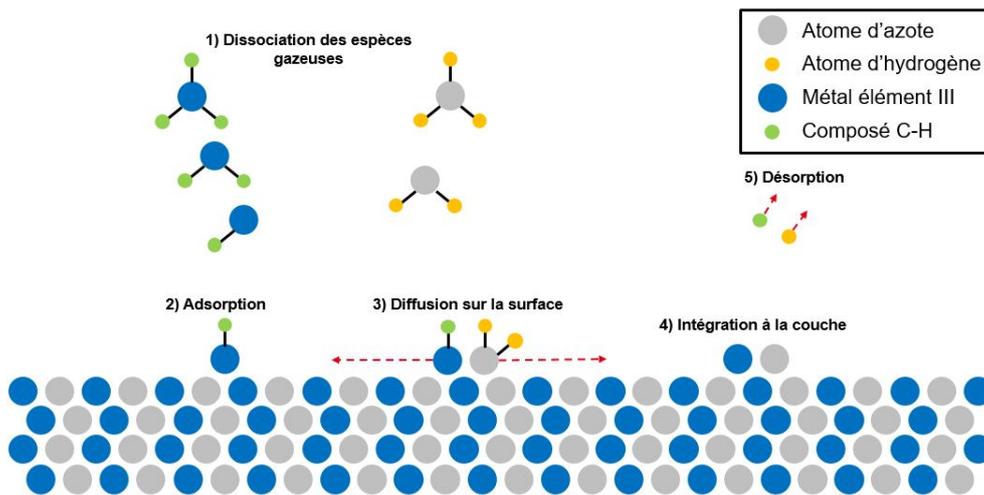


FIGURE A.1 – Schéma des procédés chimiques et physiques ayant lieu lors d'une croissance par EPVOM.

Lors d'une épitaxie par MOCVD, la mesure de la réflectivité de la surface de l'échantillon fait partie des rares caractérisations *in situ* pouvant être réalisées lors de la croissance. À partir de cette mesure de réflectivité, il est possible de remonter jusqu'aux paramètres de croissance tels que la vitesse de croissance, les épaisseurs déposées, ou encore la rugosité de la surface dans le cas de variations très importantes. Un faisceau laser est envoyé sur la surface de l'échantillon, et le signal réfléchi est enregistré. Ce signal est caractérisé par des oscillations dont la période est de $\lambda/2n$ avec λ , la longueur d'onde du laser et n , l'indice du matériau épitaxié. Les mesures de réflectivité permettent donc d'avoir une idée en temps réel et *a posteriori* du déroulement de la croissance.

B

Techniques de caractérisation employées durant la thèse

B.1 Microscopie

B.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique produisant des images de haute résolution en utilisant le principe d'interaction électron-matière. Un faisceau d'électron balaie la surface de l'échantillon et les électrons secondaires et rétrodiffusés notamment, sont ensuite analysés afin de recréer des images de la surface.

Les électrons secondaires sont émis généralement lors des chocs inélastiques entre les atomes de l'échantillon et les électrons primaires du faisceau. La sensibilité de cette technique aux irrégularités et à la topographie de surface provient du fait que les électrons collectés sont arrachés par ionisation dans une zone proche de la surface, voir Figure B.1(a). Leur énergie est donc relativement faible.

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons du faisceau primaire expulsés de l'échantillon après avoir subi des chocs élastiques avec les noyaux des atomes et inélastiques avec les électrons orbitaux. Le volume d'interaction est plus grand que celui des électrons secondaires et ils sont sensibles à la fois à la topographie de surface et à la composition chimique de l'échantillon, voir Figure B.1(b). Sur les images MEB utilisant ces électrons rétrodiffusés, les éléments aux numéros atomiques élevés apparaissent plus clairs.

Le MEB est donc employé pour distinguer des petites structures en surface, telles que les mésas d'InGaN mais également sur la tranche des échantillons afin d'estimer les épaisseurs des différentes couches qui les composent ou leur nature, voir Figure B.1(a) et (b) :

B.1.2 Microscopie électronique en transmission (TEM)

La microscopie électronique en transmission (MET ou TEM en anglais) est une technique d'imagerie pouvant atteindre la résolution atomique. Elle est basée sur l'interaction d'un faisceau d'électrons lors de sa transmission à travers un échantillon très mince (lame mince) qui peut être préparé par faisceau ionique focalisé (FIB). En mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy), le faisceau incident est focalisé sur l'échantillon et balaye sa surface. C'est le mode que nous avons utilisé pour visualiser les couches les plus fines de nos structures tels que les

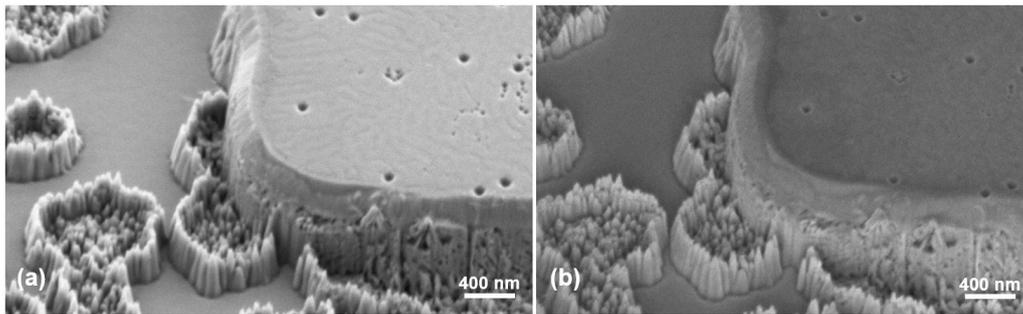


FIGURE B.1 – Images de microscopie électronique à balayage sur des mésas d’InGaN sur GaN poreux obtenues avec des détecteurs collectant (a) les électrons secondaires et (b) les électrons rétrodiffusés.

puits quantiques mais également pour réaliser des mesures de déformation.

B.1.2.1 Préparation d’une lame mince par sonde ionique focalisée (FIB)

La sonde ionique focalisée (de l’anglais *focused ion beam* ou FIB), utilisé pour l’usinage d’une lame mince, est composé d’une colonne FIB, source d’ions Ga⁺ pour la gravure, inclinée par rapport à une colonne SEM (pour scanning electron microscope) source d’électrons utilisée pour l’imagerie par balayage électronique. Les deux faisceaux combinés permettent d’imager et de graver simultanément une zone ciblée d’un échantillon. Une fois usinée, la lame mince est extraite à l’aide d’une pointe contrôlée par micromanipulateur. Les dimensions de la lame extraite par cette technique, sont généralement de l’ordre de quelques centaines de nm d’épaisseur pour une longueur d’une dizaine de μm , voir figure B.2. La fine épaisseur de la lame rend possible la réalisation de caractérisation de microscopie par transmission. Cependant, le fraisage avec un faisceau de Ga⁺ peut induire de nombreux défauts et/ou une épaisse couche amorphe ou de Ga implantée à la surface.



FIGURE B.2 – Lame extraite par FIB d’un échantillon d’InGaN sur InGaNOS, avec la partie supérieure du substrat, le buffer avec super réseau et les puits quantiques.

B.1.2.2 High-angle annular dark-field (HAADF) vs. Annular bright-field (ABF)

Afin de pouvoir analyser les couches de faible épaisseur de nos structure telles que les interlayers de GaN dans le buffer InGaN (1.8nm) ou encore les puits quantiques InGaN (3.5 nm), nous avons utilisé en mode STEM haute résolution deux types de détecteurs HAADF ou ABF, qui correspondent à des angles de collection du signal différents.

Dans le cas d’un détecteur annular bright-field (ABF) une image en champ clair est formée avec les électrons transmis et diffusés à de très petits angles (diffusion cohérente). Les éléments

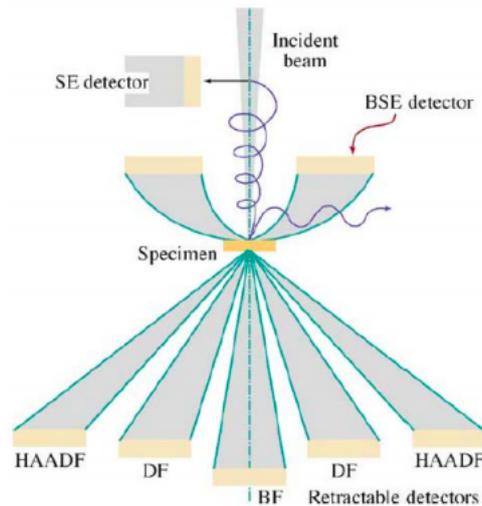


FIGURE B.3 – Schema du fonctionnement d'un TEM avec différentes techniques d'imagerie.

lourds apparaissent plus sombres et les éléments légers plus clairs, voir figure B.4(a). Cependant le contraste de l'image ne dépend pas que du numéro atomique Z des constituants de l'échantillon mais également du contraste de diffraction.

Dans le cas d'un détecteur High-Angle Annular Dark-Field (HAADF) une image est formée par des électrons diffusés quasi-élastiquement à grands angles (diffusion incohérente). Le contraste des images est alors très sensible aux variations du numéro atomique Z des atomes de l'échantillon. Pour les éléments ayant un Z élevé, plus d'électrons sont dispersés aux grands angles en raison d'interactions électrostatiques plus fortes entre le noyau et le faisceau d'électrons. De ce fait, les atomes apparaissent d'autant plus clairs qu'ils ont un numéro atomique Z élevé, voir figure B.4(b). Les images HAADF sont donc sensibles aux variations de composition chimique de l'échantillon.

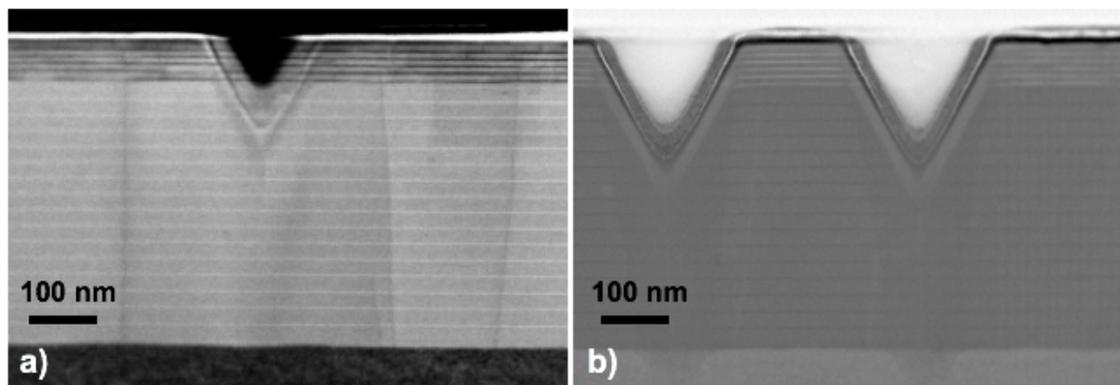


FIGURE B.4 – Partie supérieure du substrat InGaNOS, le buffer avec super réseau et les puits quantiques obtenu par (a) ABF STEM et (b) HAADF STEM

Ces deux techniques ont une résolution atomique mais sont utilisées de différentes manières. C'est à partir des clichés obtenus par HAADF STEM que nous avons réalisé les mesures de déformation par Geometrical Phase Analysis (GPA). Certains groupes de recherche [2–7] utilisent

également les variations de contraste sur les clichés HAADF combinées à des simulations pour mesurer la concentration en indium dans des couches d'InGaN. L'ABF est plus sensible aux dislocations car sensible au contraste de diffraction.

B.1.2.3 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

Lorsqu'un échantillon est bombardé par un faisceau à électrons, il émet des photons individuels dans la gamme des rayons X dont l'énergie est caractéristique des éléments chimiques de l'échantillon. L'identification des raies d'émission et la mesure de leur intensité permet de remonter à la composition chimique de l'échantillon. Cette technique offre donc potentiellement une mesure directe de la concentration en indium dans les couches étudiées. Cependant, du fait du volume d'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon qui est au moins de 2nm, cette technique ne permet pas de quantifier l'indium de façon fiable dans les puits quantiques très minces car le faisceau interagit aussi avec la partie GaN (ou InGaN dans notre cas) entre les puits.

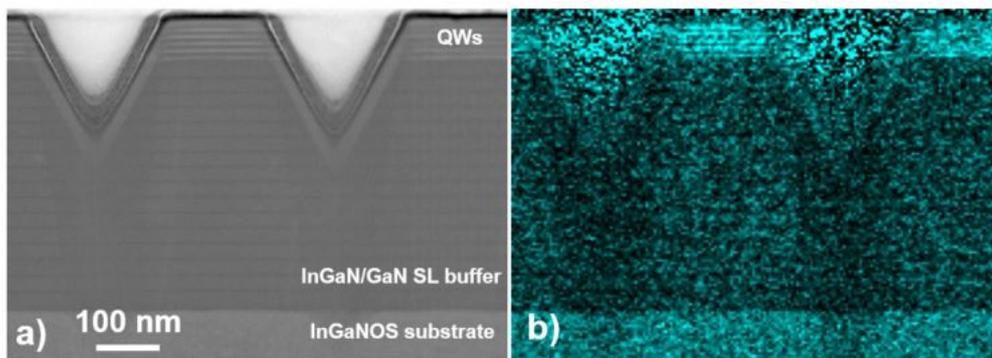


FIGURE B.5 – Partie supérieure du substrat InGaNOS, le buffer avec super réseau et les puits quantiques obtenu par (a) HAADF STEM et (b) Cartographie EDX de l'indium.

B.1.3 Traitement des données pour les mesures de déformation

Nous avons utilisé deux méthodes pour mesurer les déformations dans nos échantillons.

B.1.3.1 Precession electron diffraction (PED)

C'est une méthode permettant de mesurer la déformation d'un matériau avec une précision nanométrique, apparue au milieu des années 2000 [8,9], et qui n'a cessé d'être développée ensuite [10–12]. L'échantillon est scanné avec un faisceau convergent de très petite taille et un cliché de diffraction est obtenu en chaque point. De plus, on applique une précession au faisceau électronique, ce qui permet d'augmenter l'intensité de chaque cliché de diffraction et donc la précision de la position des tâches de diffraction mais aussi d'éliminer les effets dynamiques. En utilisant un logiciel adapté, il est possible de déterminer très précisément la position des tâches de diffraction et remonter à la mesure de variations locales du paramètre de maille et donc des déformations.

C'est une technique de mesure de déformation qui présente l'avantage de pouvoir réaliser des cartographies à grand champs, sur des zones de quelques μm^2 . Cependant, la résolution ne dépasse pas les 2-3 nm, donc la méthode n'est pas adaptée pour l'étude de couches minces (<6 nm) tels que les puits quantiques. De plus, cette technique est particulièrement sensible à la préparation de l'échantillon et aux défauts introduits, aux variations d'épaisseur ou aux déformations mécaniques de la lame mince.

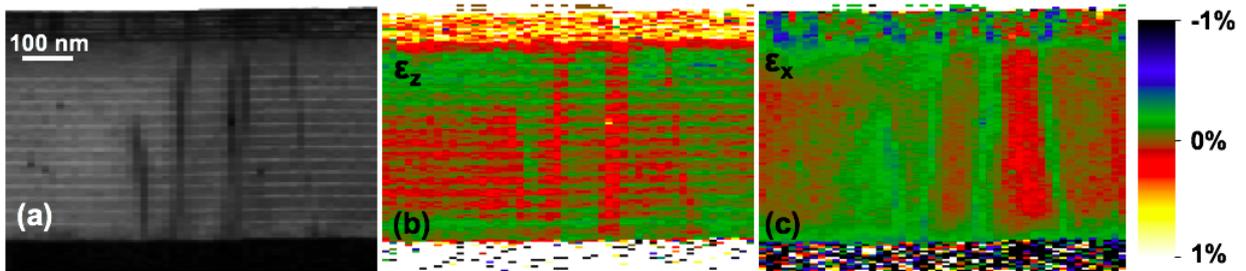


FIGURE B.6 – (a) Image ABF STEM reconstituée des puits quantiques InGaN/InGaN, du buffer à super-réseau InGaN/GaN et de la partie supérieure du substrat InGaNOS avec les cartographies de déformation correspondante (b) ϵ_z et (c) ϵ_x , obtenues par traitement PED.

B.1.3.2 Geometrical Phase Analysis (GPA)

A partir d'une image haute résolution HAADF STEM, il est possible d'obtenir une cartographie de déformation de l'échantillon via Geometrical Phase Analysis (GPA) [13–15]. A partir d'une image HAADF (figure B.7(a)), une transformée de Fourier est appliquée. Les tâches contenant les informations sur les familles de plans réticulaires souhaités sont sélectionnés par un diaphragme. Des images de phase et d'amplitude sont alors calculées correspondant à la position et l'intensité des plans atomiques dans l'espace réel. Nous pouvons ensuite avoir accès au déplacement local des plans atomiques donc des paramètres de maille par rapport à une zone de référence choisie. Enfin en dérivant le champ de déplacement, il est possible d'élaborer des cartographies de déformation. La figure B.7(a), représente une cartographie de déformation dans la direction de croissance, avec comme référence, la couche d'InGaN du buffer à super réseau.

Les avantages de cette technique sont la possibilité d'obtenir des cartographies à haute résolution (jusqu'à 1 nm), et la relativement faible sensibilité aux conditions expérimentales ou à la préparation des échantillons. Cependant, les cartographies sont réalisées sur des champs relativement petits (quelques dizaines de nm) en raison des images à très haute résolution nécessaires.

Détermination de la concentration en indium dans une couche d'InGaN : détail des calculs

Nous détaillons ici les calculs effectués pour remonter d'une déformation mesurée jusqu'à une concentration en indium, présenté dans le chapitre 2 au paragraphe 2.2.3.

La déformation relative ϵ_{zz} dans la direction de croissance d'une couche par rapport à une référence se définit telle que :

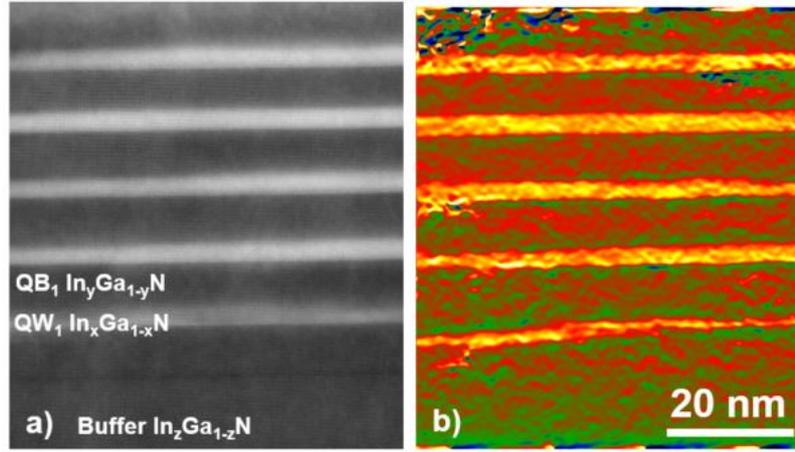


FIGURE B.7 – (a) Image HAADF STEM des cinq puits quantiques $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ et de la partie supérieure du buffer et (b) une cartographie de déformation dans la direction de croissance, obtenue par GPA. La référence dans cette cartographie est le buffer $\text{In}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}$.

$$\epsilon_{zz} = \frac{c_{couche} - c_{référence}}{c_{référence}} \quad (\text{B.1})$$

Avec c_{couche} et $c_{référence}$, les paramètres de maille c de la couche à l'étude et de la référence, respectivement. Pour calculer la déformation subie par une couche d' $\text{In}_{0.065}\text{Ga}_{0.935}\text{N}$ sur InGaNOS , nous considérons que $c_{couche} = c_{\text{InGaN}}^{\text{contraint}}$ et $c_{référence} = c_{\text{InGaNOS}}$. Nous devons ainsi calculer $c_{\text{InGaN}}^{\text{contraint}}$ de la couche d' $\text{In}_{0.065}\text{Ga}_{0.935}\text{N}$ sur InGaNOS .

Dans le cas de la croissance pseudomorphique de la structure wurtzite du GaN (ou InGaN), la contrainte est considérée comme biaxiale dans le plan ($\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$) et l'axe de croissance est libre ($\sigma_{zz} = 0$). Or, la déformation ϵ_{zz} dans la direction de croissance s'exprime aussi de la manière suivante :

$$\epsilon_{zz} = -\frac{2\nu}{1-\nu} \cdot \epsilon_{xx} \quad (\text{B.2})$$

Avec ϵ_{xx} , la déformation dans le plan et ν , le coefficient biaxial de Poisson. Dans le cas d'une croissance pseudomorphique, les déformations ϵ_{xx} et ϵ_{zz} d'une couche d' InGaN sont définies ainsi :

$$\epsilon_{xx} = \frac{a_{\text{InGaN}}^{\text{contraint}} - a_{\text{InGaN}}^{\text{relaxé}}}{a_{\text{InGaN}}^{\text{relaxé}}} \quad (\text{B.3})$$

$$\epsilon_{zz} = \frac{c_{\text{InGaN}}^{\text{contraint}} - c_{\text{InGaN}}^{\text{relaxé}}}{c_{\text{InGaN}}^{\text{relaxé}}} \quad (\text{B.4})$$

avec, pour une couche d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $a_{\text{InGaN}}^{\text{relaxé}}$ et $c_{\text{InGaN}}^{\text{relaxé}}$ les paramètres de maille a et c relaxés et $a_{\text{InGaN}}^{\text{contraint}}$ et $c_{\text{InGaN}}^{\text{contraint}}$ les paramètres de maille a et c contraints sur le substrat. Ainsi, à partir des conditions s'appliquant aux couches contraintes biaxialement (équation B.2) et avec la définition de la contrainte isotropique (équations B.3 B.4), Schuster *et al.* obtiennent finalement [16] :

$$c_{InGaN}^{constraint} = c_{InGaN}^{relaxé} - \frac{2\nu}{1-\nu} \cdot \frac{a_{InGaN}^{constraint} - a_{InGaN}^{relaxé}}{a_{InGaN}^{relaxé}} \cdot c_{InGaN}^{relaxé} \quad (B.5)$$

Pour calculer $a_{InGaN}^{relaxé}$ et $c_{InGaN}^{relaxé}$, la loi de Vegard a été appliquée en prenant $a_{GaN} = 3.1896 \text{ \AA}$ ainsi que $c_{GaN} = 5.1855 \text{ \AA}$ [17] et $a_{InN} = 3.538 \text{ \AA}$ ainsi que $c_{InN} = 5.703 \text{ \AA}$ [18]. La valeur du coefficient de Poisson isotropique du GaN crû par MOCVD est $\nu_{GaN} = 0.183$ [19], et celui de l'InN $\nu_{InN} = 0.272$ [20]. La loi de Vegard est également appliquée sur le coefficient biaxial de Poisson.

Également, le substrat InGaNOS est considéré comme une couche d' $In_{0,045}Ga_{0,955}N$ relaxée avec $a = 3,205 \text{ \AA}$ et $c = 5,209 \text{ \AA}$. Ainsi, pour la couche d' $In_{0,065}Ga_{0,935}N$ crûe sur InGaNOS $c_{InGaN}^{constraint} = 5.225 \text{ \AA}$ et donc $\epsilon_{buffer} = 0.3\%$.

Pour le tracé des courbes en figure B.8, nous devons exprimer l'évolution de la déformation d'une couche d'InGaN en fonction de sa teneur en indium. Dans notre cas, c'est à dire celui d'une croissance pseudomorphique, le paramètre de maille de la couche d' $In_xGa_{1-x}N$ contrainte est celui du substrat sur lequel il est crû. Ainsi, en considérant que c_{couche} de l'équation B.1 correspond à $c_{InGaN}^{constraint}$ de l'équation B.5, la déformation s'exprime finalement de la manière suivante :

$$\epsilon_{zz}(x) = \frac{c_{InGaN}^{relaxé}(x) - \frac{2\nu(x)}{1-\nu(x)} \cdot \frac{a_{InGaN}^{constraint}(x) - a_{InGaN}^{relaxé}(x)}{a_{InGaN}^{relaxé}(x)} \cdot c_{InGaN}^{relaxé}(x) - c_{référence}}{c_{référence}} \quad (B.6)$$

En prenant comme $c_{référence}$ le paramètre c du substrat sur lequel la croissance est réalisée alors nous pouvons désormais tracer les courbes de la figure B.8. Nous pouvons voir que les courbes sont correctement tracées puisqu'une couche de GaN ne subit aucune déformation lorsqu'elle est crûe GaN, de même qu'une couche d' $In_{0,045}Ga_{0,955}N$ sur InGaNOS.

Sur ce graphique, il est à présent possible de d'estimer la teneur en indium dans une couche à partir de sa déformation totale, correspondant à la déformation relative mesurée par GPA additionnée à celle subit par la couche d' $In_{0,065}Ga_{0,935}N$ du buffer crûe sur InGaNOS.

B.1.4 Atomique Force Microscopy (AFM)

L'AFM est une technique de microscopie permettant de visualiser la topographie d'un échantillon avec une résolution spatiale de quelques nanomètres. Il permet d'obtenir une mesure de la rugosité de surface d'un échantillon sur une zone mince de quelques centaines de nm^2 à moins de 100 \mu m^2 .

Comme le montre la figure B.9, l'AFM consiste en une pointe montée à l'extrémité du cantilever et utilisée pour scanner la surface de l'échantillon. Lorsque la sonde est amenée à proximité de la surface d'un échantillon, les forces entre la sonde et l'échantillon entraînent une déviation du cantilever. En général, la force entre le cantilever et l'échantillon est une somme de la force de Van der Waals, des forces magnétiques, électrostatiques, électrodynamiques, de liaisons chimiques et capillaires, qui sont compensées par les forces d'élasticité dues à la flexion du cantilever et à la déformation de l'échantillon. L'écart est mesuré en utilisant un pointeur

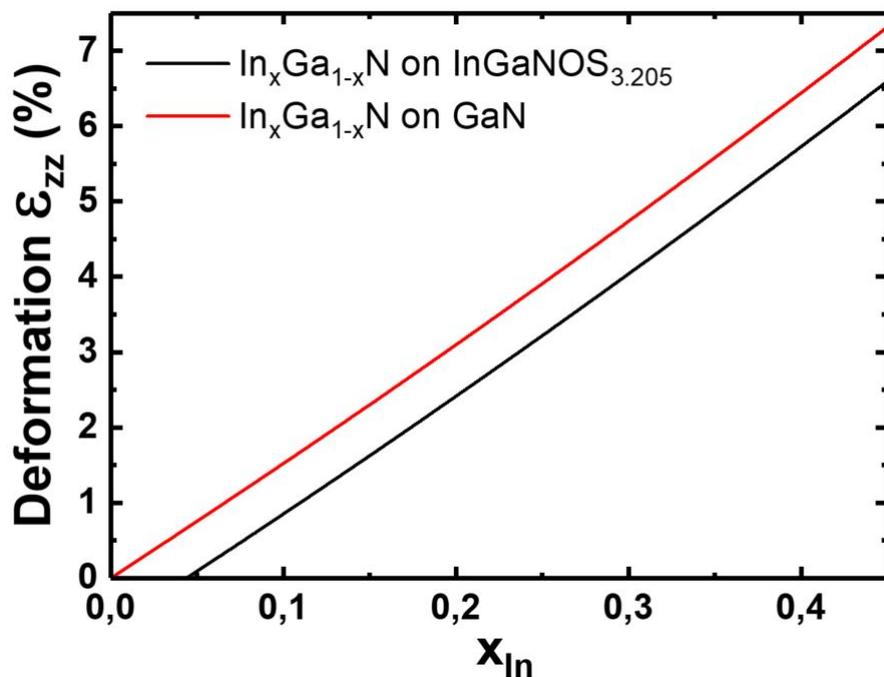


FIGURE B.8 – (Déformation calculée ϵ_{zz} (à partir de l'équation B.6) en fonction de la fraction molaire InN pour une couche d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ crûe sur $\text{InGaNO}_{3.205}$ (en noir) et sur GaN (en rouge).

laser réfléchi par la surface supérieure du cantilever sur une photodiode à quatre quadrants. Un mécanisme de rétroaction est utilisé pour ajuster la distance entre la sonde et l'échantillon afin de maintenir une force constante entre ces deux composants.

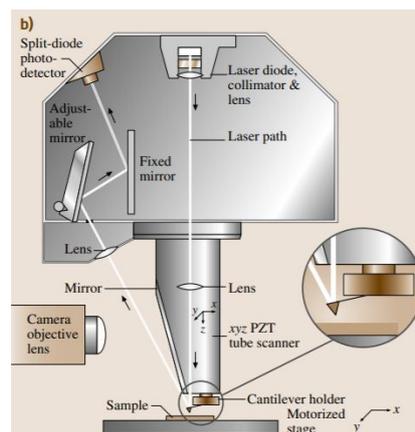


FIGURE B.9 – Schéma d'un AFM avec ses différents composants [21].

Il existe trois modes de fonctionnement : contact, sans contact et TappingTM. Seul ce dernier mode a été utilisé pour obtenir les images présentées durant ces travaux de thèse. En mode TappingTM l'amplitude de vibration d'un levier excité près de sa fréquence de résonance (typiquement 300 kHz pour les leviers utilisés dans ce travail : Bruker OTESPA-R3) est maintenue constante, par pilotage du piézo Z, durant le balayage (X,Y) de l'échantillon par la pointe.

La Figure B.10 est une image AFM d'un échantillon sur laquelle on distingue des marches et des V-pits. Toutes les images AFM sont réalisées avec les pointes Bruker OTESPA-R3. Pour une La moyenne quadratique de la rugosité (rugosité rms) est un écart-type des valeurs z dans une zone donnée, elle est directement fournie par le traitement des images acquises.

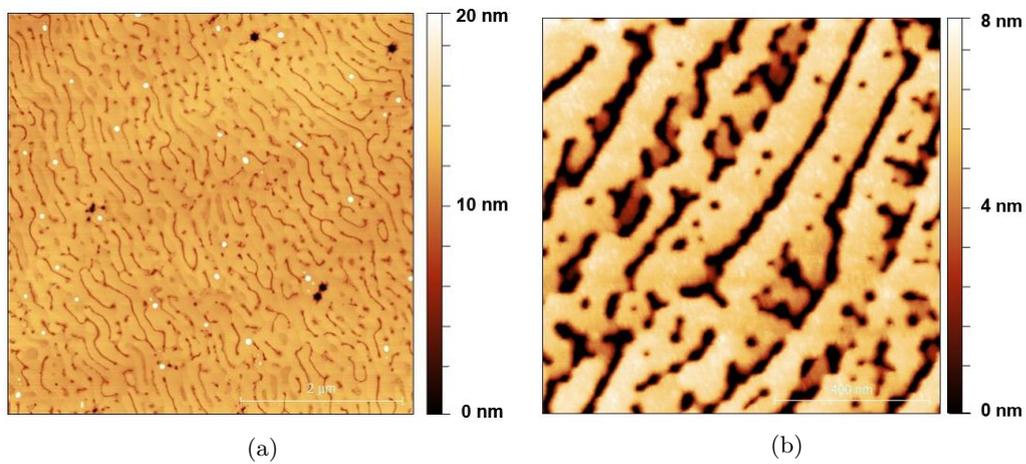


FIGURE B.10 – (a) Image AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de la surface d'un buffer InGaN et (b) Image AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ de la surface d'une couche d'InGaN poreuse.

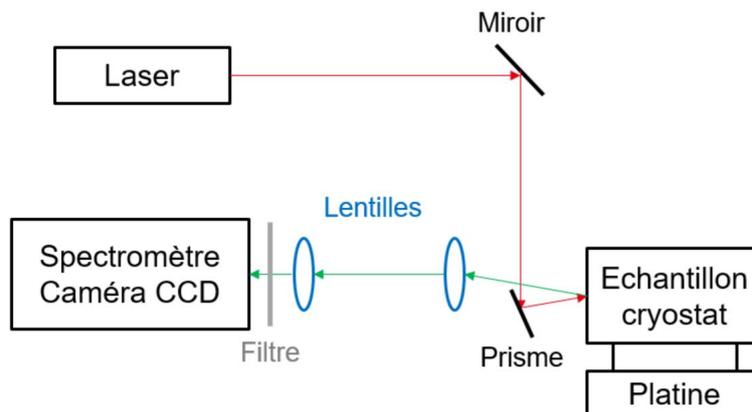


FIGURE B.11 – Schéma du dispositif expérimental de Photoluminescence.

B.2 Caractérisations optiques

B.2.1 Photoluminescence (PL)

La photoluminescence est une technique de caractérisation dont le principe consiste à exciter avec un laser les électrons de la bande de valence jusqu'à la bande de conduction. Après un court laps de temps, chaque électron se recombine avec un trou, libérant un photon dans le processus de désexcitation. Les photons sont ensuite analysés par un spectromètre couplé à une caméra CCD.

Le banc de PL, représenté schématiquement sur la figure B.11, est composé de plusieurs éléments :

- Le laser est donc la source d'excitation. Deux types de laser sont utilisés selon la structure étudiée. Lorsque l'on caractérise des couches dont la concentration en indium est inférieure à 10%, typiquement le buffer, un laser He-Cd à 325nm est alors employé. L'énergie des photons de celui-ci est supérieure à l'énergie d'émission du bord de bande de la couche d'InGaN du buffer (faible teneur en indium). Pour l'étude des puits quantiques, le laser He-Cd à 325nm pourrait très bien être employé. Seulement, afin d'éviter d'exciter les couches du buffer de moindre teneur en indium, une diode laser émettant à 405nm est employée.
- Le cryostat permet de réguler la température de l'échantillon, de 15K à 300K.
- Le spectromètre couplé à une caméra CCD collecte les photons émis. Grâce aux miroirs, le faisceau laser atteint l'échantillon avec un angle proche de la normale. L'angle du laser est choisi de manière à ce que le faisceau spéculaire de l'échantillon n'atteigne pas la lentille qui collecte le signal de PL. Celui-ci est en effet collecté à la perpendiculaire de l'échantillon. Deux lentilles sont utilisées pour focaliser la luminescence à l'entrée du spectromètre. Un filtre est également utilisé après les lentilles pour filtrer les longueurs d'onde correspondant à l'émission laser afin de ne pas saturer le détecteur.
- La platine qui permet de déplacer l'échantillon pour que le laser atteigne la zone souhaitée.

Les spectres obtenus lors de cette caractérisation sont des courbes d'intensité en fonction

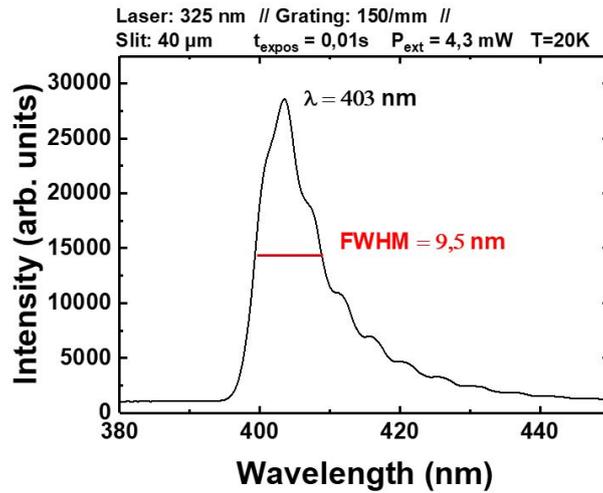


FIGURE B.12 – Spectre de photoluminescence d’une buffer InGaN épitaxié sur template GaN. L’échantillon est excité à 20K avec un laser He-Cd émettant à 325 nm.

de la longueur d’onde d’émission (en nm) ou de l’énergie d’émission (en eV), voir Fig. B.12, pour une température et puissance d’excitation donnée. Dans l’analyse que nous menons, nous nous intéressons à la longueur d’onde d’émission de bord de bande de chaque spectre qui nous renseigne, entre autres, sur la teneur en indium dans les couches d’InGaN que nous épitaxions. Également, nous prêtons attention à la largeur à mi-hauteur (LMH) de ces spectres qui nous renseigne sur l’homogénéité d’une couche. Si la couche est inhomogène, il y aura alors davantage de fluctuations de potentiel, correspondant ici à une concentration en indium inhomogène dans l’alliage InGaN, dues à une plus grande variété de transitions de la bande de conduction à la bande de valence.

B.2.1.1 Tracé d’Arrhenius

Grâce aux mesures de photoluminescence en fonction de la température, il est possible de remonter, en plus du pic d’énergie d’émission et de la LMH, aux énergies d’activation des porteurs grâce à l’ajustement d’Arrhenius, voir Fig. B.13, que l’on exprime ainsi :

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A \exp E_A/k_B T + B \exp E_B/k_B T} \quad (\text{B.7})$$

avec I_0 l’intensité de PL maximale, A et B des facteurs de forme et E_A et E_B les énergies d’activation correspondant aux types de canaux de recombinaisons non-radiatives pouvant être empruntés. Ces énergies d’activation traduisent donc la présence de défauts dans les couches d’InGaN et ont tout intérêt à être le plus élevées possible.

B.2.1.2 Mesure d’efficacité quantique interne (IQE)

L’efficacité quantique interne est définie comme le rapport entre les recombinaisons radiatives et la somme des recombinaisons radiatives et non-radiatives. Pour les mesures d’IQE, nous avons suivi une procédure telle que décrite par Hangleiter [22] *et al.*. L’IQE à une température donnée peut être défini comme le rapport entre l’efficacité de PL (intensité intégrée de PL/puissance

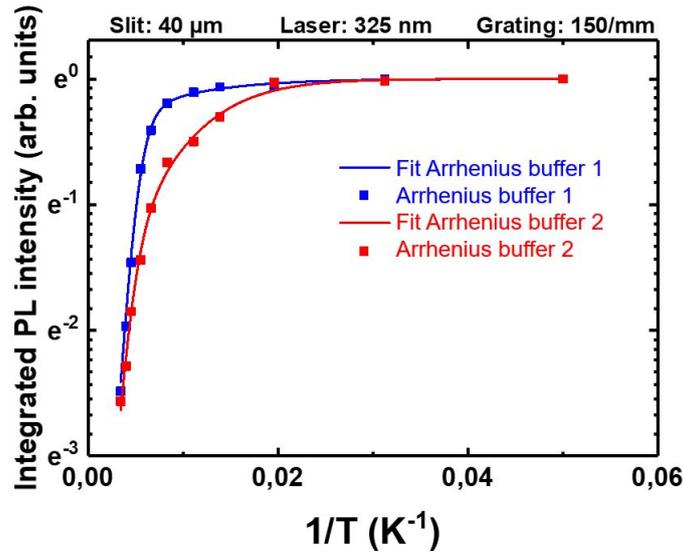


FIGURE B.13 – Courbes d’Arrhenius et leur ajustement associé obtenues sur deux buffers InGaN. Le tracé correspond à l’intensité intégrée de PL en fonction de l’inverse de la température.

d’excitation) à cette température et l’efficacité de PL à basse température (20-25K dans notre cas). Nous supposons que l’efficacité est de 100% à basse température, c’est-à-dire que les mécanismes de recombinaisons non-radiatives ne sont pas activés à cette température. Pour que la mesure soit fiable, il convient de vérifier cette hypothèse par la présence d’un plateau d’intensité à basse température dans le cas de la courbe d’Arrhenius et dans le cas de l’efficacité de PL en fonction de la puissance d’excitation, à basse température.

La mesure est effectuée comme suit :

- L’échantillon est tout d’abord refroidi à 25 K. Un échantillon de référence de GaN avec une haute qualité cristalline est également placé dans le cryostat pour vérifier que les échantillons sont bien à la température souhaitée. Le signal PL collecté est ensuite maximisé en ajustant la position des lentilles. Par la suite, la puissance d’excitation du laser varie et l’on enregistre les spectres de PL correspondants, voir la courbe bleue sur la figure B.14(a). Généralement, l’efficacité du PL en fonction de la puissance d’excitation doit suivre un plateau avant de diminuer.
- Dans un second temps, la température de l’échantillon varie de 25K à 290K et des spectres de PL sont collectés à intervalles réguliers, voir figure B.14(b). Pour vérifier notre hypothèse de 0% de recombinaison non-radiative à basse température, nous traçons l’efficacité intégrée en fonction de la température, voir figure B.14(c). Si l’on observe un plateau aux basses températures (<50K), alors nous pouvons considérer l’absence de recombinaison non-radiatives à ces températures. Dans le cas où l’on n’observerait pas ce plateau, la valeur d’IQE ne serait pas fiable, voir erronée. Également, cette étape permet de voir le décalage éventuel du pic de PL en fonction de la température.
- Enfin, plusieurs spectres sont enregistrés en fonction de la puissance d’excitation du laser à température ambiante, voir la courbe rouge sur la figure B.14(a).

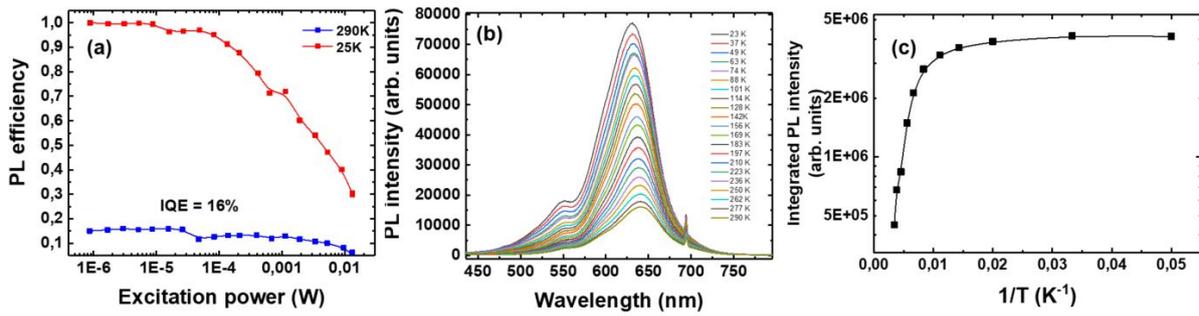


FIGURE B.14 – (a) Courbe d’efficacité de PL en fonction de la puissance d’excitation du laser à 25K et 290K et (b) spectres de PL de 25K à 290K et (c) intensité intégrée de l’émission de PL en fonction de l’inverse de la température.

La valeur d’IQE est finalement déduite en prenant le maximum de la courbe d’efficacité de PL à 290K, normalisée selon celle obtenue à 25K.

B.2.2 Cathodoluminescence (CL)

Dans cette technique de caractérisation optique, l’échantillon est excité avec un faisceau d’électrons provenant d’un microscope électronique à balayage (MEB). Les photons émis, issus du matériau, sont collectés et analysés par un spectromètre optique. Le couplage de ces deux techniques permet de réaliser des cartographies d’émission de l’échantillon.

Contrairement à la PL, le faisceau d’électrons focalisés concède à la CL une précision nanométrique, déterminée par le volume d’interaction du faisceau, qui dépend du matériau et des conditions expérimentales. Comme dans le cas du MEB, l’électron incident est ralenti par une multitude de chocs élastiques et inélastiques décrivant un volume en forme de poire appelée poire d’interaction. Ces chocs créent des paires électron-trou, qui disposent d’une durée de vie ou longueur de diffusion avant de se recombiner sous forme de transition non-radiatives (courant induit) ou radiatives (photon).

Ainsi, le lieu d’impact du faisceau d’électrons ne correspond pas au lieu de recombinaison des porteurs, qui est donc plus étendu (poire d’interaction + longueur de diffusion). Des simulations Monte-Carlo des poires d’interaction sont réalisées avec le logiciel Casino, et permettent de choisir l’énergie d’excitation optimale pour sonder les couches souhaitées. Nous avons travaillé avec des tensions d’accélération de 3 et 5 keV. Les mesures de cathodoluminescence donnent des cartographies spatiales des spectres d’émission des échantillons. En chaque pixel de l’image MEB (Fig. B.15(a)), nous avons un spectre de CL (Fig. B.15(d)). Nous pouvons donc extraire des cartographies de longueur d’onde/énergie d’émission (Fig. B.15(b)), qui nous aide à vérifier l’homogénéité de nos couches d’InGa_N, et des cartographies intensité filtrées en énergie (Fig. B.15(c)) qui permet de révéler la présence de dislocations traversantes ou misfit .

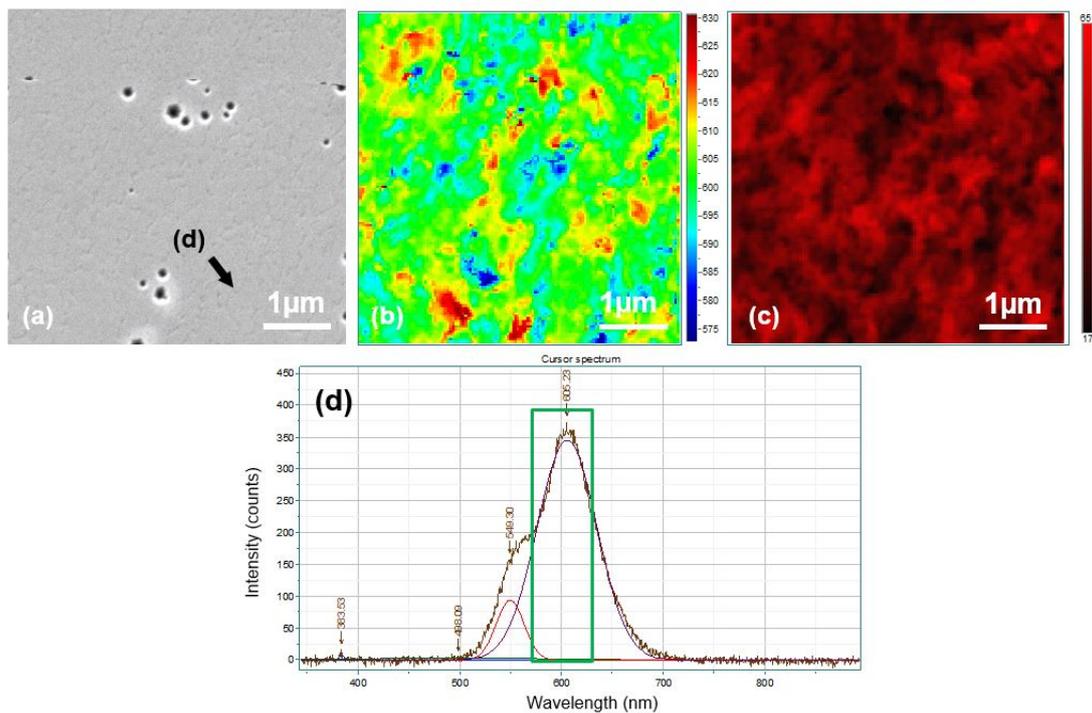


FIGURE B.15 – (a) Images MEB $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de la surface d'une couche d'InGaN, (b) et (c) les cartographies de CL en longueur d'onde et monochromatique correspondantes et (d) l'émission de CL du pixel pointé par la flèche noire sur l'image (a). Le rectangle vert correspond à la plage de longueur qui a servi de filtre pour les cartographies (b) et (c).

B.3 Caractérisations structurales

B.3.1 Diffraction aux rayons X (DRX)

La diffraction aux rayons X est une puissante technique de caractérisation qui nous livre diverses informations sur les matériaux cristallins, telles que la qualité cristalline, la composition, l'épaisseur ou encore l'état de contrainte des couches qui le composent. En première approximation simplifiée, le principe est le suivant : un faisceau de rayons X est diffracté par le réseau cristallin selon la loi de Bragg suivante :

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{B.8})$$

avec θ l'angle incident, d la distance réticulaire entre les plans et λ la longueur d'onde du faisceau incident, représenté sur le schéma figure B.16.

Plusieurs types de mesures peuvent être conduites par la DRX, chacune apportant des renseignements différents sur le cristal.

Le ω - scan ou Rocking Curve (RC) sur la raie (002) et plus particulièrement la LMH de cette courbe (figure B.17(a)) est reliée à la qualité cristalline du matériau. De fortes valeurs de LMH peuvent être attribuées à une forte densité de dislocation et/ou une forte mosaïcité. En raison de la petite taille de nos échantillons, nous ne considérons pas que les RC sont sensibles à leur courbure.

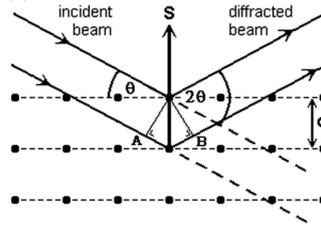


FIGURE B.16 – Illustration des conditions requises pour la diffraction de Bragg se produire. Les plans d’atomes indiqués par des lignes en pointillées ne sont pas nécessairement parallèles à la surface de l’échantillon [23].

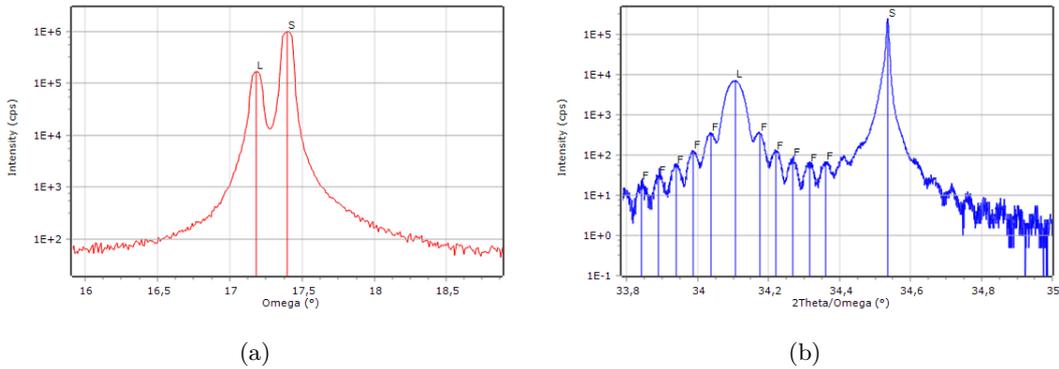


FIGURE B.17 – Pour une couche d’ $\text{In}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ crûe sur un template GaN, (a) Rocking Curve sur la raie (002) et (b) $2\theta - \omega$ sur la raie (002). Les pics annotés correspondent à S pour le substrat GaN, L pour la couche d’ $\text{In}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ et F les franges d’interférence de la couche d’InGaN.

Le $2\theta - \omega$ sur la raie (002) nous permet dans le cas de la croissance pseudomorphique d’une couche d’InGaN sur substrat GaN, de remonter à l’épaisseur de la couche d’InGaN et sa composition en indium, voir Figure B.17(b).

En prenant l’écart entre le pic du GaN et de l’InGaN (moins intense et à plus petit angle) et en considérant la couche d’InGaN contrainte sur le GaN (donc $c_{\text{GaN}} = c_{\text{InGaN}}$) il est possible de remonter à la concentration en indium des couches d’InGaN. Dans un système hexagonal, les paramètres de maille a et c sont reliés à la distance inter-réticulaire d_{hkl} par la relation suivante :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + l^2) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{B.9})$$

L’épaisseur des couches est déterminée en moyennant l’angle entre le pic principal de la couche en question et les pics satellites.

Les cartographies de l’espace réciproque sur la raie asymétrique (105) nous livrent des informations sur la relaxation de la couche d’InGaN épitaxiée et sa teneur en indium. Dans le cas de l’InGaN sur template GaN, si les tâches correspondant au GaN (la plus intense en géné-

ral) et à l'InGaN sont alignées verticalement, cela signifie que la couche d'InGaN est totalement contrainte sur le GaN, donc que la croissance est pseudomorphique, voir Figure B.19(a). Sinon, on parle de croissance métamorphique et l'on observe une relaxation de la couche d'InGaN avec un paramètre de maille a différent de celui du GaN, voir Figure B.19(b).

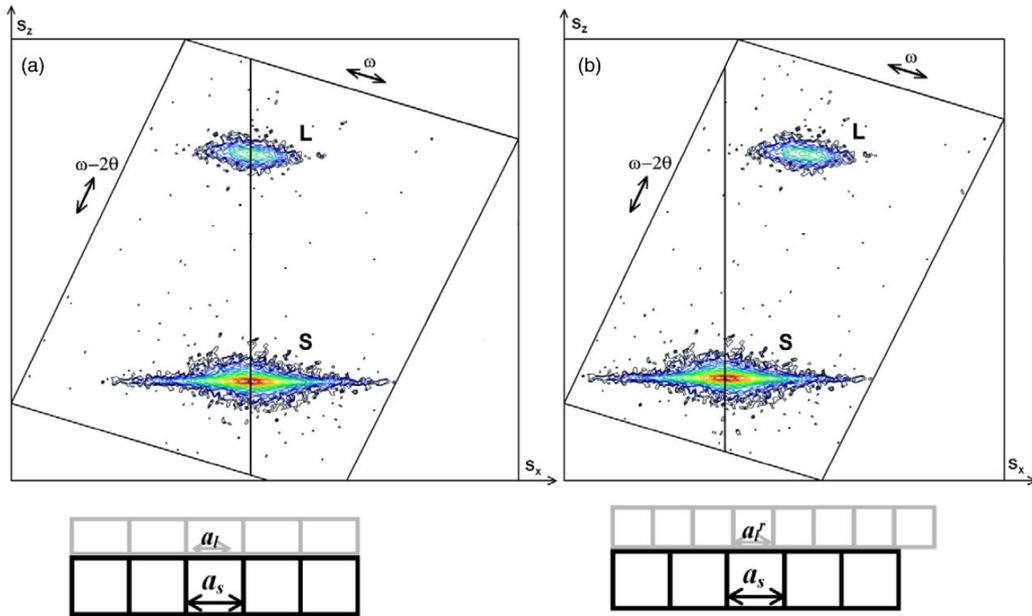


FIGURE B.18 – Exemple de cartographies dans l'espace réciproque de (a) une couche d'AlGaIn contrainte et (b) une couche d'AlGaIn relaxée (L) sur un buffer de GaN (S). La ligne verticale dans chaque cartographie indique la valeur du paramètre de maille a du GaN [23].

B.3.2 Détermination de la concentration en indium et de la relaxation d'une couche d'InGaIn

Pour le calcul des coordonnées a et c à partir des tâches de diffraction, nous nous aidons de la sphère d'Ewald pour visualiser, dans le réseau réciproque, les distances entre les plans réticulaires, voir figure B.19. Les plans (105) étant asymétriques, la distance réticulaire d_{105} (en bleu) pour les tâches de diffraction d'InGaIn auront donc des composantes selon la direction c (notée d_z , en rouge) et également selon la direction a (notée d_x , en vert) du réseau cristallin, comme représenté sur la figure B.19. Ainsi, dans l'espace réciproque, la valeur du paramètre de maille a de la raie (105) est la même que pour la raie (100) donc $d_x = d_{100} = d_{105}$ et la valeur de c est la même que pour la raie (005) $d_z = d_{005} = d_{105}$.

Sur le logiciel *Epitaxy* utilisé pour traiter les cartographies dans l'espace réciproque, les unités dites RLU (Reciprocal Lattice Units) sont employées et définies de la manière suivante :

$$Q_x(RLU) = \frac{\lambda}{2d_x} \quad (\text{B.10})$$

$$Q_z(RLU) = \frac{\lambda}{2d_z} \quad (\text{B.11})$$

Où ϵ_{11} et ϵ_{33} désignent, respectivement, la déformation de la couche dans le plan et dans la direction de croissance, les $C_{i,j}$ correspondent aux coefficients élastiques usuels. Pour une teneur en indium x_{In} , $a_{InGaN}^{mesuré}$ (respectivement $c_{InGaN}^{mesuré}$) correspond au paramètre de maille a (resp. c) de la couche d' $In_xGa_{1-x}N$ contrainte sur le substrat, et $a_{InGaN}^{relaxé}$ (resp. $c_{InGaN}^{relaxé}$) le paramètre de maille a (resp. c) théorique de la couche d' $In_xGa_{1-x}N$ relaxée. Également,

$$2 \cdot \frac{C_{13}}{C_{33}} = 2 \cdot \frac{\nu}{\nu - 1} \quad (B.19)$$

avec ν , le coefficient biaxial de Poisson. Nous prenons $\nu = 0.183$ pour le GaN qui, d'après [19] est plus approprié pour le GaN avec une densité de dislocation modérée crû par MOCVD, et $\nu = 0.272$ [20, 24] pour l'InN. D'où, en réécrivant B.16 et B.18 :

$$c_{InGaN}^{constraint} = -2 \cdot \frac{\nu}{\nu - 1} \cdot \frac{a_{InGaN}^{constraint} - a_{InGaN}^{relaxé}}{a_{InGaN}^{relaxé}} \cdot c_{InGaN}^{relaxé} + c_{InGaN}^{relaxé} \quad (B.20)$$

A partir des paramètres de maille a et c calculés, nous pouvons désormais remonter jusqu'à la concentration en indium avec une méthode graphique. Sur un graphique, nous reportons les coordonnées $a_{couche}^{mesuré}$ et $c_{couche}^{mesuré}$, et nous traçons pour plusieurs concentrations en indium, des courbes d'évolution des paramètres de maille en fonction du degré de relaxation, à partir de l'équation B.20, voir figure B.20.

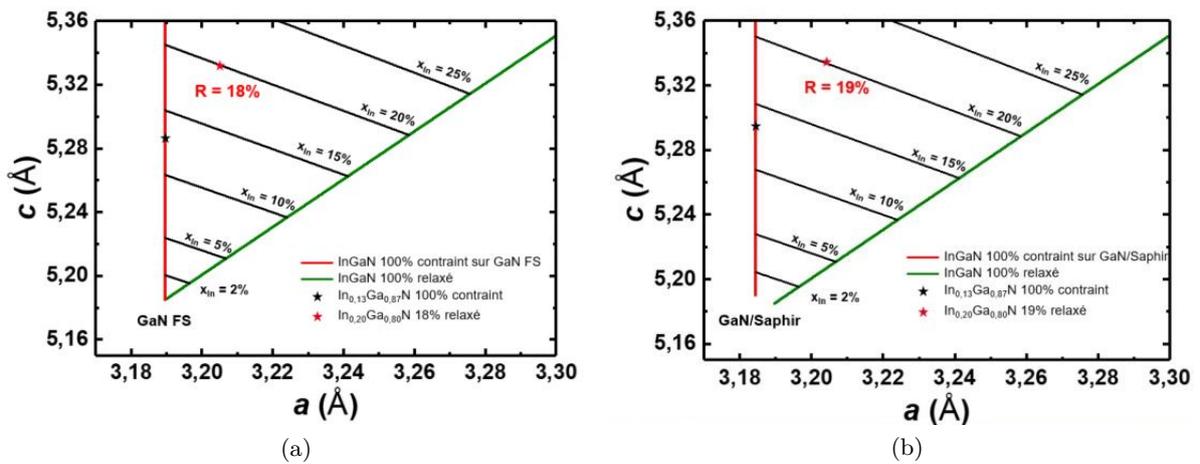


FIGURE B.20 – Illustration de la méthode graphique employée pour déterminer la concentration en indium d'une couche d'InGaN à partir des paramètres de maille a et c déterminée depuis une cartographie dans l'espace réciproque sur la raie (105). La courbe verte décrit la variation des paramètres de maille a et c de l'InGaN 100% relaxé, et la courbe rouge ceux de l'InGaN 100% contraint (a) sur GaN Free Standing et (b) sur GaN/Saphir.

Le taux de relaxation de la couche d'InGaN est calculée de la manière suivante [23] :

$$R = \frac{a_{InGaN}^{mesuré} - a_{Substrat}^{mesuré}}{a_{InGaN}^{relaxé} - a_{Substrat}^{relaxé}} \quad (B.21)$$

Dans cette équation, nous considérons les paramètres de maille a mesurés de la couche étudiée ($a_{InGaN}^{mesuré}$) et du substrat ($a_{Substrat}^{mesuré}$) sur laquelle elle est crûe et les paramètres de maille a relaxés de la couche étudiée ($a_{InGaN}^{relaxé}$) et du substrat ($a_{Substrat}^{relaxé}$). Ainsi pour une croissance d'InGaN sur

template GaN, $a_{Substrat}^{relaxé}$ prend la valeur du GaN relaxé soit 3.1986 Å, tandis que $a_{Substrat}^{mesuré}$ prend la valeur du GaN mesuré contraint sur saphir soit environ 3.185 Å (cette valeur peut varier légèrement lors des mesures). De ce fait, le taux de relaxation d'une couche d'InGaN ayant retrouvé son paramètre de maille a théorique sera supérieur à 100%. Bien que surprenant, ce taux de relaxation regroupe en réalité la relaxation du GaN sur le substrat et celle de la couche d'InGaN. Nous avons choisi d'utiliser cette équation pour calculer la relaxation de nos couches d'InGaN car toutes nos croissances sur GaN se font sur des substrats GaN/saphir.

Les figures B.20(a) et (b) illustrent la méthode graphique avec la détermination de la composition et du taux de relaxation R des couches d'InGaN crûes sur GaN Free Stranding (FS) et GaN sur saphir. Dans le cas de la croissance GaN contraint sur saphir, les courbes $In_xGa_{1-x}N$ 100% contraint (en rouge) et $In_xGa_{1-x}N$ 100% relaxé (en vert) ne sont plus jointes pour $x_{In} = 0\%$. Cette écart entre les deux courbes correspond à la contrainte compressive subie par le GaN sur saphir. Nous remarquons ainsi que le taux de relaxation d'une d'In_{0.2}Ga_{0.8}N sur GaN sur saphir est très légèrement supérieur à celui sur GaN FS, car il prend en compte la contrainte compressive subie par le GaN.

Références de l'Annexe

- [1] A. Koukitu, T. Taki, N. Takahashi, and H. Seki, "Thermodynamic study on the role of hydrogen during the MOVPE growth of group III nitrides," *Journal of crystal growth*, vol. 197, no. 1-2, pp. 99–105, 1999.
- [2] V. B. Özdöl, C. T. Koch, and P. A. van Aken, "A nondamaging electron microscopy approach to map In distribution in InGaN light-emitting diodes," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, p. 056103, Sept. 2010.
- [3] E. Carlino, S. Modesti, D. Furlanetto, M. Piccin, S. Rubini, and A. Franciosi, "Atomic resolution composition analysis by scanning transmission electron microscopy high-angle annular dark-field imaging," *Applied Physics Letters*, vol. 83, pp. 662–664, July 2003.
- [4] A. Rosenauer, T. Mehrtens, K. Müller, K. Gries, M. Schowalter, P. Venkata Satyam, S. Bley, C. Tessarek, D. Hommel, K. Sebald, M. Seyfried, J. Gutowski, A. Avramescu, K. Engl, and S. Lutgen, "Composition mapping in InGaN by scanning transmission electron microscopy," *Ultramicroscopy*, vol. 111, pp. 1316–1327, July 2011.
- [5] P. Wolny, M. Anikeeva, M. Sawicka, T. Schulz, T. Markurt, M. Albrecht, M. Siekacz, and C. Skierbiszewski, "Dependence of indium content in monolayer-thick InGaN quantum wells on growth temperature in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ superlattices," *Journal of Applied Physics*, vol. 124, p. 065701, Aug. 2018.
- [6] V. Grillo, E. Carlino, and F. Glas, "Influence of the static atomic displacement on atomic resolution Z-contrast imaging," *Physical Review B*, vol. 77, Feb. 2008.
- [7] T. Suski, T. Schulz, M. Albrecht, X. Q. Wang, I. Gorczyca, K. Skrobias, N. E. Christensen, and A. Svane, "The discrepancies between theory and experiment in the optical emission of monolayer In(Ga)N quantum wells revisited by transmission electron microscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 104, p. 182103, May 2014.
- [8] K. Usuda, T. Numata, T. Irisawa, N. Hirashita, and S. Takagi, "Strain characterization in SOI and strained-Si on SGOI MOSFET channel using nano-beam electron diffraction (NBD)," *Materials Science and Engineering : B*, vol. 124-125, pp. 143–147, Dec. 2005.
- [9] A. Béché, L. Clément, and J.-L. Rouvière, "Improved accuracy in nano beam electron diffraction," *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 209, p. 012063, Feb. 2010. Publisher : IOP Publishing.
- [10] M. P. Vigouroux, V. Delaye, N. Bernier, R. Cipro, D. Lafond, G. Audoit, T. Baron, J. L. Rouvière, M. Martin, B. Chenevier, and F. Bertin, "Strain mapping at the nanoscale using precession electron diffraction in transmission electron microscope with off axis camera," *Applied Physics Letters*, vol. 105, p. 191906, Nov. 2014. Publisher : American Institute of Physics.
- [11] J.-L. Rouvière, A. Béché, Y. Martin, T. Denneulin, and D. Cooper, "Improved strain precision with high spatial resolution using nanobeam precession electron diffraction," *Applied Physics Letters*, vol. 103, p. 241913, Dec. 2013.
- [12] D. Cooper, N. Bernier, J.-L. Rouvière, Y.-Y. Wang, W. Weng, A. Madan, S. Mochizuki, and H. Jagannathan, "High-precision deformation mapping in finFET transistors with two

- nanometre spatial resolution by precession electron diffraction," *Applied Physics Letters*, vol. 110, p. 223109, May 2017. Publisher : American Institute of Physics.
- [13] M. J. Hÿtch, E. Snoeck, and R. Kilaas, "Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs," *Ultramicroscopy*, vol. 74, pp. 131–146, Aug. 1998.
- [14] J. L. Rouvière and E. Sarigiannidou, "Theoretical discussions on the geometrical phase analysis," *Ultramicroscopy*, vol. 106, pp. 1–17, Dec. 2005.
- [15] A. G. Cullis, P. A. Midgley, and I. C. on Microscopy of Semiconducting Materials, eds., *Microscopy of semiconducting materials 2007 : proceedings of the 15th conference, 2 - 5 April, 2007, Cambridge, UK*. No. 120 in Springer proceedings in physics, Dordrecht : Springer, 2008. Meeting Name : International Conference on Microscopy of Semiconducting Materials OCLC : 837049184.
- [16] M. Schuster, P. O. Gervais, B. Jobst, W. Hösler, R. Averbeck, H. Riechert, A. Iberl, and R. Stömmer, "Determination of the chemical composition of distorted InGaN/GaN heterostructures from x-ray diffraction data," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 32, no. 10A, p. A56, 1999.
- [17] M. Yamaguchi, T. Yagi, T. Sota, T. Deguchi, K. Shimada, and S. Nakamura, "Brillouin scattering study of bulk GaN," *Journal of Applied Physics*, vol. 85, pp. 8502–8504, May 1999. Publisher : American Institute of Physics.
- [18] W. Paszkowicz, "X-ray powder diffraction data for indium nitride," *Powder Diffraction*, vol. 14, no. 4, pp. 258–260, 1999.
- [19] M. A. Moram, Z. H. Barber, and C. J. Humphreys, "Accurate experimental determination of the Poisson's ratio of GaN using high-resolution x-ray diffraction," *Journal of Applied Physics*, vol. 102, p. 023505, July 2007.
- [20] A. F. Wright, "Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN," *Journal of Applied Physics*, vol. 82, pp. 2833–2839, Sept. 1997. Publisher : American Institute of Physics.
- [21] B. Bhushan, ed., *Springer Handbook of Nanotechnology*. Springer Handbooks, Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [22] A. Hangleiter, D. Fuhrmann, M. Grewe, F. Hitzel, G. Klewer, S. Lahmann, C. Netzel, N. Riedel, and U. Rossow, "Towards understanding the emission efficiency of nitride quantum wells," *phys. stat. sol. (a)*, vol. 201, pp. 2808–2813, Sept. 2004.
- [23] M. A. Moram and M. E. Vickers, "X-ray diffraction of III-nitrides," *Reports on Progress in Physics*, vol. 72, p. 036502, Mar. 2009.
- [24] K. Wang and R. R. Reeber, "Thermal expansion and elastic properties of InN," *Applied Physics Letters*, vol. 79, pp. 1602–1604, Sept. 2001. Publisher : American Institute of Physics.

Pseudo-substrat InGaN relaxé pour émission à grande longueur d'onde

Dans un micro-écran, chaque pixel est composé de trois diodes électroluminescentes (LEDs) émettant respectivement dans le bleu, le vert et le rouge. Pour les applications de réalité augmentée et de réalité virtuelle auxquelles sont destinées ces technologies d'affichage, les tailles de ces LEDs nécessitent d'être réduites à moins d'une dizaine de μm , ce qui restreint l'utilisation commune de plusieurs familles de matériau. Une approche monolithique est ainsi nécessaire. Les LEDs à base de nitrures d'éléments III pourraient théoriquement couvrir tout le spectre visible mais leur efficacité chute au-delà de 460 nm. Afin d'obtenir des LEDs efficaces à base de (Ga,In)N émettant à grande longueur d'onde, l'un des points clés est l'augmentation de la concentration en In des puits quantiques à base d'InGaN, tout en gardant une bonne qualité cristalline. Une des solutions envisagées, et probablement la plus efficace, est de disposer d'un substrat InGaN relaxé, c'est-à-dire un substrat plus en accord de maille avec l'InGaN de forte composition constituant les puits quantiques de la zone active. Ce désaccord de maille est en effet à l'origine d'une forte contrainte compressive dans ceux-ci, dont les répercussions sur le rendement radiatif et le taux d'incorporation d'indium sont préjudiciables. Ces travaux de thèse proposent d'explorer, en détail, les caractéristiques des structures émettrices à grande longueur d'onde à base d'InGaN crues sur ces pseudo-substrats InGaN relaxés et la possibilité de fabrication et d'amélioration de tels substrats.

Sur les pseudo-substrats InGaN appelés InGaNOS fabriqués par Soitec, une structure adaptée à ce type de substrat permet d'émettre à une longueur d'onde de 624 nm, avec une efficacité quantique interne (IQE) optique de 6.5%, à température ambiante. L'estimation par des cartographies de déformation d'une teneur en indium de 39% dans ces puits quantiques à base d'InGaN, soit au delà de la limite théorique de 25% sur GaN, est une première et atteste la pertinence de notre approche. Néanmoins, l'émission des puits quantiques demeure inhomogène et une couche d'InGaN donneur à forte teneur en indium a été développée en vue de la fabrication de pseudo-substrats InGaN de meilleure qualité cristalline et avec un plus grand paramètre de maille a . Finalement, un pseudo-substrat InGaN relaxé a été conçu. La couche d'InGaN relaxée en surface dispose d'un paramètre de maille de 3.209Å, obtenue au moyen d'un procédé de relaxation en trois étapes : la structuration des échantillons en mésas, la porosification du n -GaN sous-jacent et un recuit à haute température.

Mots-clés : InGaN, émission à grande longueur d'onde, substrat relaxé, EPVOM, micro-LED, micro-écran

Relaxed InGaN pseudo-substrate for long wavelengths emission

Each pixel of a micro-display is composed of three light-emitting diodes (LEDs) emitting in the blue, green and red range, respectively. For augmented and virtual reality applications for which these display technologies are intended, the sizes of these LEDs needs to be reduced to less than 10 μm . For such small dimensions, it is not possible to integrate different material families, and so a monolithic approach is thus required. LEDs based on III-nitrides could theoretically cover the whole visible spectrum but their efficiency drops for wavelengths beyond 460 nm. In order to obtain efficient (Ga,In)N-based LEDs emitting at long wavelengths, one of the key points is to increase the In concentration of the InGaN-based quantum wells, while maintaining good crystal quality. One of the solutions, consists of having a relaxed InGaN substrate, *i.e.* a substrate with a lattice parameter more closely matched to the high In composition InGaN-based quantum wells in the active region. Lattice mismatch should be avoided as it generates a strong compressive strain in the quantum wells, which has a detrimental impact on the radiative efficiency and the indium incorporation rate in the quantum wells. This PhD thesis explores in detail the characteristics of InGaN based long wavelength emitting structures on these relaxed InGaN pseudo-substrates and the possibility to manufacture and improve such substrates.

On InGaN pseudo-substrates called InGaNOS manufactured by Soitec, a structure adapted to this type of substrate was grown, reaching a PL emission wavelength of 624 nm, with an optical IQE of 6.5%, at room temperature. The estimation by deformation mapping of the indium content in these InGaN-based quantum wells, was found to be 39% *i.e.* beyond the theoretical limit of 25% on GaN. This shows the relevance of our approach. Nevertheless, the quantum well emission remains inhomogeneous and so a donor InGaN layer with a higher indium content has been developed for the fabrication of InGaN pseudo-substrates with a larger lattice parameter and a better crystal quality. Finally, a relaxed InGaN pseudosubstrate was created. The InGaN relaxed layer on top has an a lattice parameter of 3,209Å, resulting from a three-step relaxation process : structuring the samples into mesas, porosifying the underlying n -GaN and annealing at high temperature.

Keywords : InGaN, long wavelengths emission, relaxed pseudo-substrate, MOVPE, micro-LED, micro-display