



**HAL**  
open science

# Etude et optimisation de l'étape de passivation des $\mu$ LED bleues GaN-InGaN

Corentin Le Maout

► **To cite this version:**

Corentin Le Maout. Etude et optimisation de l'étape de passivation des  $\mu$ LED bleues GaN-InGaN. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2021. Français. NNT : 2021GRALT073 . tel-03563942

**HAL Id: tel-03563942**

**<https://theses.hal.science/tel-03563942>**

Submitted on 10 Feb 2022

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

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

## **THÈSE**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Nano-Electronique et Nano-Technologies**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Corentin LE MAOULT**

Thèse dirigée par **Etienne GHEERAERT**, professeur à  
**l'Université Grenoble Alpes**,  
et co-encadrée par **David VAUFREY** et **François MARTIN**,  
ingénieurs de recherche au **CEA-LETI**

préparée au sein du **Laboratoire des Composants Emissifs  
(LCEM) du CEA-LETI**  
dans **l'École Doctorale Electronique, Electrotechnique,  
Automatique et Traitement du Signal (EEATS)**

## **Etude et optimisation de l'étape de passivation des $\mu$ LED bleues GaN-InGaN**

Thèse soutenue publiquement le **5 novembre 2021**,  
devant le jury composé de :

**M. Ahmad BSIESY**

Professeur, Université Grenoble Alpes, Président du jury

**Mme Maria TCHERNYCHEVA**

Directrice de recherche CNRS, C2N, Rapporteur

**M. Georges BREMOND**

Professeur, INSA Lyon, Rapporteur

**M. Nicolas GRANDJEAN**

Professeur, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Examineur

**M. Christophe VALLEE**

Professeur, SUNY Polytechnic Institute, Examineur

**M. Etienne GHEERAERT**

Professeur, Université Grenoble Alpes, Directeur de thèse





## Remerciements

---

Je remercie tout d'abord David Vaufrey, François Martin ainsi que mon directeur de thèse Etienne Gheeraert pour leur encadrement. David m'a accompagné au quotidien à travers ces 3 années, et je le remercie pour sa confiance, et pour le soutien qu'il a su m'apporter à travers son expertise scientifique et sa pédagogie, le tout en bienveillance. Je remercie François pour son recul, son expérience, ses idées, qui ont constitué une source d'inspiration inépuisable. Et enfin Etienne, qui m'a permis de garder le cap et d'apprécier la valeur de mon travail, toujours avec simplicité et gentillesse. J'espère avoir beaucoup progressé à leur côté.

Bien sûr, je remercie le CEA-LETI pour le financement de ma thèse, ainsi que Stéphanie Gaugiran pour l'accueil au Laboratoire des Composants Emissifs (LCEM). Je remercie Clément Ballot, Aurélien Lardeau ou Julia Simon pour tous les services rendus ! Je remercie également Bernard Aventurier pour son aide en salle blanche, Jean-Christophe Pillet pour le Witec, et Patrick Demars (DJ Padem pour les intimes), toujours là pour régler mes problèmes divers et variés ! Je transmets mes amitiés à tous mes anciens collègues du LCEM, avec qui j'ai pu partager, lors de ces 3 années, un bureau, un repas, un café, voire une session de grimpe au « Labo », ou de ski nocturne à Chamrousse après le travail : Bastien, Tony, Clément, Xavier, Eléonore, Aurélien, Baptiste, Alex, Gilles, Marion, Jeannet, Myriam... Et tous les autres ! Et merci Pascale pour l'approvisionnement en chocolat !

Je remercie bien sûr tous les collègues avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer au cours de cette thèse. Je pense notamment à Eugénie Martinez ou Nicolas Gauthier de la PFNC, qui m'ont tous deux grandement aidé avec l'XPS au début, ou à la fin de la thèse. Je remercie particulièrement Névine Rochat pour son aide avec les mesures de CL, ainsi que Christophe Licitra pour la PL. Concernant la réalisation technologique, je remercie Ludovic Dupré et Quentin Lalauze, ou encore Pierre Ferret, et plus globalement toute l'équipe salle blanche de la PFP pour son accueil. Du côté de la plateforme technologique LETI, je remercie Emmanuel Nolot pour les mesures de fluorescence, ainsi que Yann Mazel pour toutes les expérimentations relancées à la sortie du premier confinement. Je remercie bien sûr Stéphane Cadot et Rémy Gassiloud pour la sulfuration, mais également Cédric Masante pour l'aide précieuse qu'il a pu m'apporter pour les C-V. Enfin, je remercie Gwénoélé Jacopin et Sylvain Finot de l'Institut Néel pour les mesures de temps de vie. Une pensée particulière pour Congying You.

Bien entendu, je fais une mention spéciale à mes collègues et amis doctorants (ou jeunes docteurs) : Younes Boussadi, Amade Ndiaye, Diego Sebastian Alfaro Robayo, Baptiste Caron... Je pense notamment à toutes les conversations (scientifiques) endiablées avec Younes (« ça diffuse ou ça diffuse pas ? », les recombinaisons SRH au Ganex, le tourisme à SF, le sel, The Witcher...), ou encore avec Amade et Diego tous les midis autour des succulents repas d'H3. Votre compagnie m'a vraiment permis de passer ces trois années dans de bonnes conditions et je vous remercie pour ça ! Amade, Younes, je vous souhaite le meilleur pour la fin de votre thèse !

Je me dois de conclure ces quelques lignes en m'adressant à mes proches. La thèse est une épreuve professionnelle, mais également personnelle. Audrey, sans ton soutien inconditionnel, ta patience, tes conseils, il ne fait aucun doute qu'aller au bout de cette aventure aurait été bien plus difficile. Merci. Evidemment, je remercie aussi mes parents qui me soutiennent et croient en moi depuis toujours. Une pensée bien sûr pour mes amis de longue date d'Albi et Toulouse, ou encore pour mon cousin Philippe. Finalement, je remercie mes grands-parents : mon grand-père Jean et ma grand-mère Paule, qui m'ont toujours soutenu et poussé depuis tout petit, mais également ma grand-mère Rose, et mon grand-père Vincent, qui, je l'espère, auraient été très fiers.

Merci à tous.





# Sommaire

---

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Contexte et objectifs .....</b>	<b>5</b>
1.1 Nitrure de gallium et physique des semiconducteurs.....	5
1.1.1 Propriétés cristallines.....	5
1.1.2 Dopage.....	7
1.1.3 Structure de bandes.....	7
1.1.4 Propriétés optiques.....	9
1.1.5 Alliages à base de GaN.....	11
1.2 Les LED à base de GaN.....	12
1.2.1 Les différentes architectures de LED.....	12
1.2.2 Ingénierie de bandes des LED actuelles.....	14
1.2.3 Les différents mécanismes de recombinaison.....	15
1.2.4 Le rendement d'une LED.....	18
1.3 Défauts et flancs de LED.....	20
1.3.1 Les principaux défauts du GaN.....	20
1.3.2 Propriétés de surface du GaN.....	21
1.3.3 L'étape de singularisation : la gravure du GaN.....	23
1.3.4 Injection électrique – spreading.....	27
1.4 Les $\mu$ LED : la problématique de la passivation.....	28
1.4.1 Les $\mu$ LED.....	28
1.4.2 Les surfaces dans les LED & les $\mu$ LED.....	33
1.5 Objectif de la thèse.....	36
<b>Chapitre 2 : Etude, choix des solutions de passivation et méthodologie .....</b>	<b>37</b>
2.1 Introduction.....	37
2.2 La passivation d'une $\mu$ LED : les différents axes de recherche.....	37
2.2.1 La passivation des LED et $\mu$ LED dans la littérature.....	37
2.2.2 Le traitement des surfaces post-gravure.....	46
2.2.3 Choix et dépôt de la couche de passivation.....	55
2.3 L'étude de la passivation dans le cadre de cette thèse.....	64
2.3.1 Passivation des $\mu$ LED : synthèse.....	64
2.3.2 Les méthodologies d'étude de la passivation.....	65
2.4 Descriptions des échantillons.....	67
2.4.1 Les épitaxies utilisées.....	67
2.4.2 Conditions de fabrication générales et équipements utilisés pour la réalisation des couches de passivation.....	69
2.4.3 Les différentes variantes à l'étude dans cette thèse.....	70
2.5 Conclusion.....	72
<b>Chapitre 3 : Caractérisations physico-chimiques .....</b>	<b>73</b>
3.1 Introduction.....	73
3.2 Les techniques de caractérisations.....	73
3.2.1 La spectrométrie photoélectronique X (XPS).....	73
3.2.2 La fluorescence X à dispersion de longueur d'onde (WDXRF).....	75
3.2.3 Mesures PP-TOF-MS & TOF-SIMS.....	75
3.2.4 Mesures de microscopie à force atomique (AFM) et d'angles de gouttes.....	76
3.2.5 Microscopie électronique en transmission à balayage (STEM).....	76
3.3 Analyses des propriétés physico-chimiques de surfaces InGaN après traitement.....	77

3.3.1	<i>Références GaN &amp; InGaN et XPS in-situ après abrasion.....</i>	77
3.3.2	<i>Etude XPS de surfaces InGaN après des traitements HCl, NH<sub>4</sub>OH ou (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S.....</i>	79
3.3.3	<i>Analyses quantitatives des profils d'indium en extrême surface .....</i>	83
3.3.4	<i>Evaluation WDXRF de la dose de soufre sur les surfaces après (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S.....</i>	84
3.3.5	<i>Analyses STEM de mésas μLED après traitement de surface .....</i>	85
3.4	<b>Etude du dépôt d'une couche ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et corrélation avec les traitements de surface ....</b>	<b>88</b>
3.4.1	<i>Analyses XPS de l'interface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/InGaN : influences du pré- et post-traitement.....</i>	88
3.4.2	<i>Etude de la nucléation de la couche ALD en fonction de l'état de surface initial.....</i>	93
3.5	<b>Etude d'une méthode alternative de sulfuration par recuit thermique .....</b>	<b>98</b>
3.5.1	<i>Sulfuration de couches ZnO et de surfaces GaN/InGaN références .....</i>	98
3.5.2	<i>Sulfuration de couches ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> &amp; AZO .....</i>	101
3.6	<b>Analyse STEM de mésas μLED : dépôt bicouche AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</b>	<b>102</b>
3.7	<b>Conclusions et limitations .....</b>	<b>106</b>
<b>Chapitre 4 : Caractérisations électriques d'interfaces diélectrique-semiconducteur.....</b>		<b>107</b>
4.1	<b>Introduction.....</b>	<b>107</b>
4.2	<b>Description théorique du condensateur MIS pour un semiconducteur de type n .....</b>	<b>107</b>
4.2.1	<i>Les différents régimes d'un condensateur MIS .....</i>	107
4.2.2	<i>Modélisation de la caractéristique C-V idéale d'un condensateur MIS Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-GaN .....</i>	108
4.2.3	<i>Fréquence de mesure, charge piégée et densité d'états d'interface.....</i>	110
4.3	<b>Fabrication des capacités MOS &amp; expérimentations .....</b>	<b>111</b>
4.3.1	<i>Description du masque et des composants.....</i>	111
4.3.2	<i>Fabrication en salle blanche.....</i>	113
4.3.3	<i>Protocole expérimental de mesure .....</i>	117
4.4	<b>Etude de l'interface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-GaN par mesures CV.....</b>	<b>119</b>
4.4.1	<i>Présentation des courbes C-V expérimentales.....</i>	119
4.4.2	<i>Etude paramétrique des interfaces Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-GaN.....</i>	121
4.4.3	<i>Estimation d'une densité d'états d'interface .....</i>	124
4.5	<b>Conclusion et limitations.....</b>	<b>127</b>
<b>Chapitre 5 : Etude de l'efficacité de luminescence de mésas μLED en fonction de la passivation ..</b>		<b>129</b>
5.1	<b>Introduction.....</b>	<b>129</b>
5.2	<b>Méthodologie.....</b>	<b>129</b>
5.2.1	<i>Réalisation d'un masque pour l'étude de la luminescence en cycles courts .....</i>	129
5.2.2	<i>Fabrication des échantillons et traitements de passivation.....</i>	130
5.2.3	<i>Caractérisations de cathodoluminescence en température.....</i>	131
5.3	<b>Etude de mésas LED références en cathodoluminescence.....</b>	<b>134</b>
5.3.1	<i>Analyses préliminaires .....</i>	134
5.3.2	<i>Mesures hyper-spectrales .....</i>	136
5.4	<b>Efficacité de luminescence des mésas μLED : comparatif entre différents procédés de passivation.....</b>	<b>145</b>
5.4.1	<i>Méthodologie d'analyse .....</i>	145
5.4.2	<i>Présentation des résultats .....</i>	149
5.5	<b>Analyses complémentaires et limites de l'étude .....</b>	<b>156</b>
5.5.1	<i>Bilan du comparatif.....</i>	156
5.5.2	<i>Mesures de temps de vie en cathodoluminescence .....</i>	158
5.6	<b>Conclusion .....</b>	<b>161</b>
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>		<b>163</b>
<b>Annexes .....</b>		<b>171</b>
Annexes A – informations complémentaires chapitres 1 & 2.....		171

Annexes B – support théorique C-V et autres (chapitre 4) .....	177
Annexes C – études complémentaires des résultats de CL en fonction de la température pour les échantillons références (chapitre 5) .....	182
Annexes D – informations supports pour le comparatif de passivation du chapitre 5 (partie 5.4) .....	184
<b>Bibliographie.....</b>	<b>187</b>



---

# Introduction générale

Au début des années 1990, des progrès significatifs ont été accomplis dans le domaine de l'épithaxie de couches semi-conductrices en nitrure de gallium (GaN, pour *Gallium Nitride* en anglais). Un verrou technologique a été levé, permettant pour la première fois la réalisation de diodes électroluminescentes (DEL, ou plus largement LED pour *Light Emitting Diode* en anglais) émettant une longueur d'onde bleue, à base d'alliages GaN. Cela a été reconnu par le prix Nobel de physique de 2014, qui a récompensé les chercheurs japonais Akasaki, Amano & Nakamura pour leurs travaux.

En raison de leur forte capacité à émettre des photons bleus, les alliages à base de GaN ont très vite constitué des semiconducteurs de choix pour les dispositifs d'éclairage. Un phosphore de conversion doit être utilisé pour produire une lumière blanche, mais l'efficacité énergétique reste largement supérieure à celle de l'incandescence d'un filament de tungstène. Aussi, les LED à base de GaN sont vite devenues le moyen d'assurer le rétroéclairage des écrans à cristaux liquides (LCD, pour *Liquid Crystal Display*), qui dominent encore largement le marché en matière d'affichage (téléviseurs, smartphones, ordinateurs...). Bien que les écrans à base de LED organiques (OLED) offrent des performances globalement meilleures (colorimétrie, contraste, dynamique de flux lumineux, consommation électrique...), c'est la technologie LCD qui constitue le meilleur rapport performances/prix pour le moment, en raison de sa maturité. Une différence majeure entre LCD et OLED réside notamment dans le caractère auto-émissif des pixels OLED, pouvant être contrôlés sur une dynamique complète individuellement : chaque pixel est une source de lumière indépendante. A l'inverse, pour les pixels d'un écran LCD, l'émission de lumière est assurée par les LED GaN du rétroéclairage. Les cristaux liquides servent alors de filtres pour laisser passer plus ou moins la lumière en chacun des pixels selon l'image affichée. De cette façon, un nombre de LED GaN très faible devant le nombre total de pixels suffit pour assurer la production de lumière, ce qui permet de réduire les coûts, la complexité ou encore la consommation énergétique de l'écran. Mais c'est également pour cette raison que la qualité d'image sera nécessairement moins bonne qu'avec les écrans OLED et leurs pixels auto-émissifs. Effectivement, par définition, l'activation d'un seul pixel LCD impliquera nécessairement le rétroéclairage de pixels voisins supposés éteints, ce qui limitera fortement le contraste de l'image, entre autres (le filtre induit par le cristal liquide n'étant pas parfait). Bien que la complexification des technologies LCD puisse permettre de pallier plus ou moins ces problématiques (« local dimming », « mini LED » ...), il ne sera jamais question de pixels auto-émissifs, technologie qui reste à ce jour limitée aux écrans OLED.

Cependant, lors de la dernière décennie, les micro-écrans (ou *micro-displays*) ont fait leur apparition. Le futur de l'interaction avec le multimédia ou de la communication passera très certainement par l'utilisation des nouvelles technologies offertes par les applications de réalité virtuelle, augmentée ou mixte. Pour ce type d'affichage proche de l'œil, la miniaturisation du dispositif d'affichage devient impérative. Mais la résolution des écrans ne doit pas être réduite pour autant. Il ne s'agit plus d'écrans sur lesquels l'image sera visible à l'œil comme pour une télévision, puisqu'un système optique sera généralement utilisé pour agrandir et/ou projeter l'image. Mais dans tous les cas, la qualité de l'image formée dépendra nécessairement de la résolution initiale du micro-écran. Autrement dit, la taille, et la distance entre les pixels de l'écran, initialement de l'ordre du millimètre, doivent être réduites à quelques micromètres.

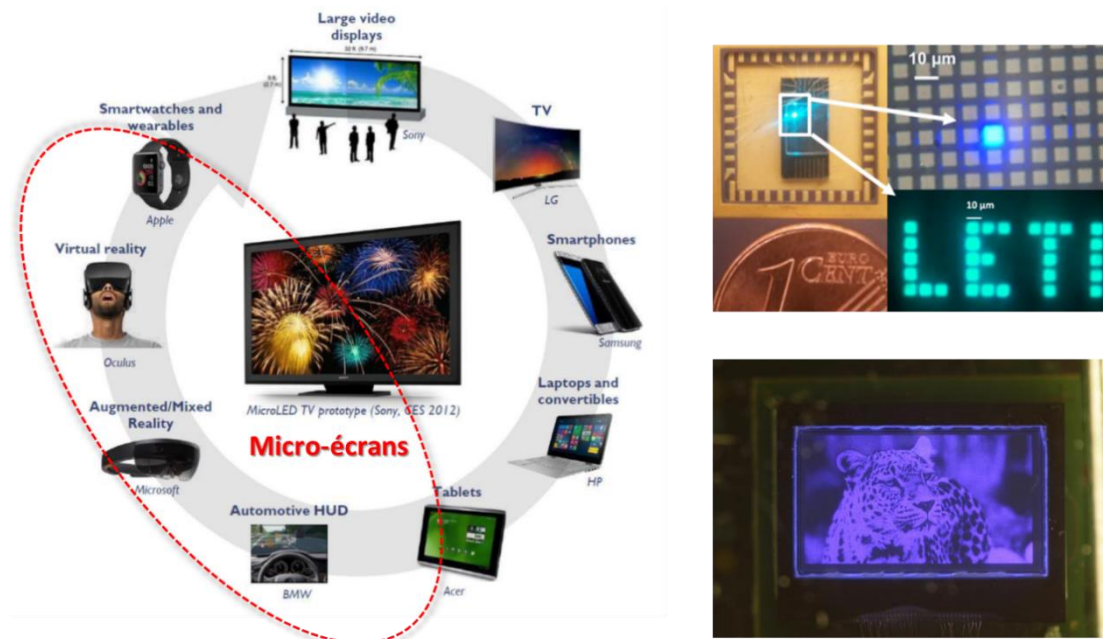


Figure I-1 : à gauche, description générale des applications nécessitant une technologie d'affichage (display) avec, en rouge, le cercle des applications pour lesquelles un écran de très petite taille doit être utilisé (micro-display) ; la partie droite propose des exemples d'images de micro-écrans monochromes développés au CEA-LETI, à base de  $\mu$ LED GaN.

Par conséquent, le développement des LED de tailles micrométriques, les  $\mu$ LED, est en plein essor (dimensions  $<30\mu\text{m}$ ). A ce jour, des micro-écrans OLED ou LCD performants existent déjà et sont utilisés pour de nombreuses applications (imageurs d'appareil photos, réalité virtuelle, micro-projecteurs, montres connectées...). Cependant, leur luminance peut s'avérer insuffisante pour certaines applications spécifiques, qui nécessitent par exemple un affichage dans des environnements à fort flux lumineux extérieur (affichage en vision tête haute dans un cockpit d'avion, lunettes de réalité augmentée...).

Dans ce cadre, la  $\mu$ LED à base de GaN a tout à offrir. Le nitrure de gallium est très résistant thermiquement ou chimiquement, il est capable de supporter des champs électriques élevés, et dans le cas d'une LED, permet d'atteindre les plus hautes valeurs de luminance. D'autre part, dans le cas de micro-pixels, le nombre de composants produits par wafers étant maximisé, il est alors possible de réduire les coûts de production, tout en limitant l'utilisation de la matière première. Pour des métaux critiques comme le gallium ou l'indium, cela présente un sérieux intérêt économique (et écologique). Ainsi, le développement d'une technologie à base de micro-pixels auto-émissifs GaN (similairement à la technologie OLED) devient viable du point de vue économique, et est donc sérieusement étudié depuis quelques années pour les micro-écrans (voir les exemples sur la figure I-1). De plus, les  $\mu$ LED GaN supportent des densités de courants très importantes, et permettent donc de produire des flux lumineux pouvant rivaliser avec ceux de macro-LED. Ainsi, bien que la technologie soit encore loin d'être mature, la  $\mu$ LED GaN pourrait également trouver sa place dans une gamme bien plus large d'applications.

La réalisation de micro-écrans à base de  $\mu$ LED GaN requiert une technologie complexe. Le pas entre les pixels est de taille micrométrique, et il faut pouvoir adresser les  $\mu$ LED de l'écran individuellement avec une bonne dynamique. Sans parler du défi technologique que constitue la réalisation de micro-écrans RGB (*Red-Green-Blue* en anglais). Ainsi, les technologies TFT<sup>1</sup> utilisées plus traditionnellement pour les afficheurs de plus grandes dimensions ne sont plus adaptées. Les  $\mu$ LED doivent alors être couplées avec une matrice d'adressage utilisant des circuits CMOS, issus de la micro-électronique. Outre les difficultés ou les contraintes que cela peut imposer, la fabrication des  $\mu$ LED se

<sup>1</sup> Thin Film Transistor

---

heurte en plus à une autre problématique, plus intrinsèque au composant en lui-même. Actuellement, deux technologies « concurrentes » existent pour la fabrication de  $\mu$ LED GaN : les  $\mu$ LED 3D de type nano-fils cœur-coquille, ou les LED planaires 2D. Pour la réalisation des LED planaires 2D (la technologie la plus répandue), la fabrication passe généralement par une approche dite « top-down ». C'est-à-dire que la plaque semi-conductrice utilisée pour la réalisation des  $\mu$ LED est gravée, de sorte à singulariser des micro-pixels LED. Le GaN présente l'avantage d'avoir des liaisons chimiques très fortes, mais cela le rend aussi très difficile à graver. De plus, la gravure de singularisation nécessite une certaine anisotropie. Des méthodes de gravures sèches par plasma, qui apportent un bombardement physique significatif doivent donc être utilisées. Cependant, ce bombardement tend à endommager les surfaces des semiconducteurs, notamment en section périphérique de la  $\mu$ LED. L'efficacité énergétique à émettre des photons est donc fortement atténuée dans cette région, ce qui tend à limiter l'efficacité globale de fonctionnement du composant. Or, comme cette section « critique » résulte de la gravure, sa taille n'est pas supposée varier avec les dimensions de la LED. Dans le cas d'une  $\mu$ LED, elle occupera donc une proportion de la section totale du composant largement plus grande que pour une LED macroscopique. Par conséquent, l'efficacité énergétique des  $\mu$ LED est fortement dégradée comparativement aux LED de plus grandes dimensions.

Pour limiter cet effet, l'étape de gravure doit être optimisée, mais il devient également impératif de développer une ingénierie post-gravure pour passiver les surfaces latérales des  $\mu$ LED, afin de rétablir une bonne efficacité. C'est précisément cette problématique qui est adressée par cette thèse, effectuée au sein du Laboratoire des Composants Emissifs (LCEM) du CEA-LETI de Grenoble. Ainsi, après des chapitres introductifs qui présenteront le GaN, les  $\mu$ LED à base de GaN, ou ce que devrait accomplir la passivation dans le cas d'une  $\mu$ LED, cette thèse abordera la passivation selon trois perspectives différentes (chapitres 3, 4 et 5), qui mettront en lumière les mécanismes physico-chimiques et électriques mis en jeu dans la passivation, ainsi que le changement dans l'efficacité de la luminescence de mésas  $\mu$ LED qui en résulte.





# Chapitre 1

## Contexte et objectifs

### 1.1 Nitrure de gallium et physique des semiconducteurs

Le nitrure de gallium (GaN) est un matériau semiconducteur binaire à gap direct qui fait partie de la famille des semiconducteurs dits « III-V » et plus spécifiquement des III-nitrures. Cette notation fait référence à la classification périodique des éléments : le gallium (Ga) et l'azote (N) appartiennent respectivement aux colonnes III et V du tableau périodique. Certaines de ses propriétés fondamentales seront présentées à travers cette section, en parallèle de quelques notions importantes de la physique du semiconducteur.

#### 1.1.1 Propriétés cristallines

Le GaN peut cristalliser selon la forme cubique zinc-blende, la forme hexagonale Wurtzite (Wz) ou encore sous la forme sel gemme (ou NaCl) [1]. Le type de structure cristalline obtenu dépend principalement des conditions de croissance du semiconducteur (épitaxie) ou de la nature du substrat de croissance utilisé (et notamment son orientation cristallographique). La structure NaCl n'existe cependant qu'à très haute pression et relève principalement de l'étude en laboratoire.

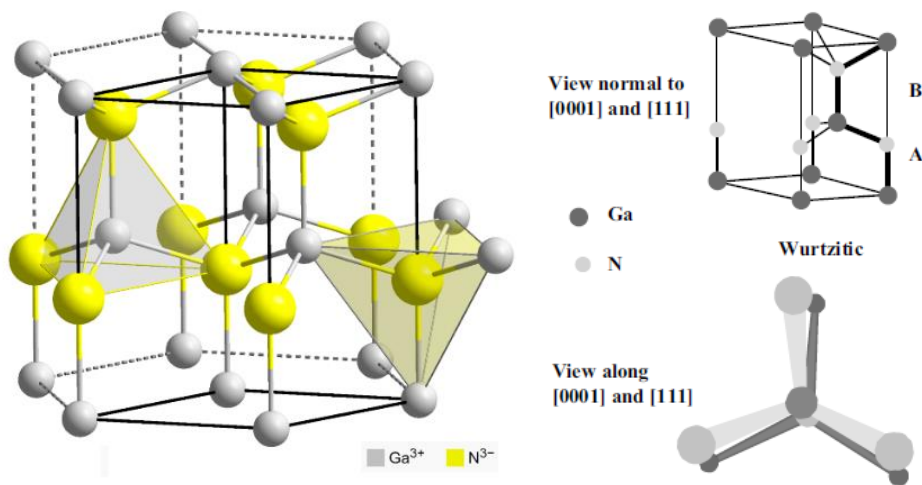


Figure 1-1 : représentations schématiques de la maille élémentaire d'une structure GaN wurtzite [1].

Thermodynamiquement plus stable à température ambiante, la structure wurtzite (figure 1-1) est la plus utilisée pour l'épitaxie de couches GaN, et sera donc décrite préférentiellement ici. Sa maille élémentaire est hexagonale et présente donc deux paramètres de maille différents,  $a$  et  $c$ . Ils décrivent la structure dans le plan basal, ou sa direction perpendiculaire, respectivement. Un paramètre  $u$  additionnel permet de décrire la distance avec le plus proche voisin, ou anion ( $N^{3-}$ ) - cation ( $Ga^{3+}$ ), divisée par  $c$ . La maille élémentaire est composée de six atomes de chaque type (Ga et N), répartis dans deux sous-réseaux hexagonaux compacts respectifs, intercalés l'un dans l'autre, mais décalés de  $5/8^e$  suivant l'axe  $c$  ( $5/8^e$  de la hauteur de maille  $c$ ). La direction  $+c$  (ou direction  $\langle 0001 \rangle$ ) correspond par ailleurs à l'axe vertical ascendant de l'hexagone. Dans cette structure, chaque atome de gallium (d'azote) est coordonné à 4 atomes d'azote (de gallium). L'empilement atomique de cette phase est de type AaBbAa selon la direction  $\langle 0001 \rangle$  : il s'agit d'un empilement de plans biatomiques compacts

(0001) avec des paires Ga et N [1]. Pour une structure wurtzite idéale avec quatre sphères dures en contact, le rapport  $c/a = \sqrt{8/3} \cong 1.633$  et  $u = 3/8 = 0.375$ . Expérimentalement, les valeurs pour le GaN sont plutôt à environ 1.634 et 0.377, respectivement. Cet écart peut être causé par les différences d'électronégativité entre les constituants de la maille ou encore par des imperfections liées à l'épétaxie (inhomogénéités, déformations, relaxations partielles de contraintes...) [1].

Les structures wurtzites des III-nitrures ne sont pas centrosymétriques selon l'axe  $c$ . Autrement dit, le cristal est polaire. Par convention, si la liaison gallium-azote parallèle à l'axe  $c$  s'étend selon la direction  $\langle 0001 \rangle$  ( $\langle 000\bar{1} \rangle$ ), alors on parle de polarité gallium (azote), tel qu'illustré sur la figure 1-2.

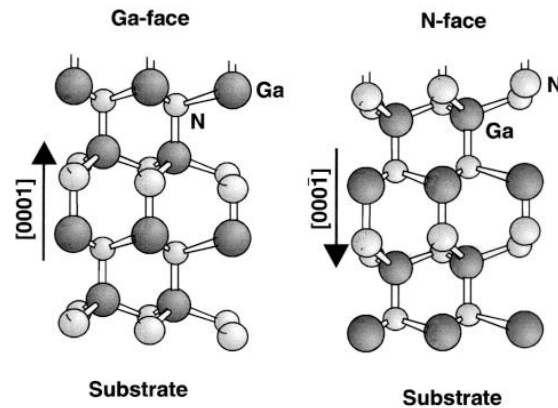


Figure 1-2 : représentation schématique des deux polarités de croissance d'une structure GaN Wz [2].

La différence significative entre l'électronégativité du gallium et celle de l'azote confère un caractère fortement ionique aux liaisons Ga – N. Par conséquent, la présence de l'axe polaire conduit à une forte séparation des barycentres des charges négatives et positives : un dipôle électrique se forme à l'intérieur de chaque cellule élémentaire. Le GaN en structure wurtzite présente donc un champ de polarisation spontanée, maximal suivant l'axe polaire  $c$ . Cette polarisation pourra d'ailleurs être accentuée, ou atténuée, par déformation de la maille cristalline suite à l'effet piézoélectrique. En effet, l'épétaxie est généralement effectuée sur un substrat de nature différente pour des raisons pratiques et de coût. Le substrat saphir (ou Si 111) généralement utilisé permet de minimiser les différences de mailles, mais des contraintes sont toujours générées. L'apparition d'une polarisation additionnelle de nature piézoélectrique est donc quasi-systématique. Ainsi, plusieurs plans et directions sont remarquables dans les III-nitrures : les plans  $c$  (0001),  $a$  ( $11\bar{2}0$ ) ou  $m$  ( $1\bar{1}00$ ), et leurs directions associées ( $\langle 0001 \rangle$ ,  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  ou  $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ ), ce qui est illustré par la figure 1-3. Le plan  $c$  est généralement utilisé comme base de croissance pour l'épétaxie du GaN Wz. La croissance est donc polaire et se fait souvent par MOCVD (de l'anglais *Metal Organic Chemical Vapor Deposition*). Il est également possible de faire une croissance non-polaire à partir des plans  $a$  et  $m$ , parallèles à la direction du champ de polarisation, ou semi-polaire à partir des plans ( $11\bar{2}2$ ), de nature intermédiaire [3].

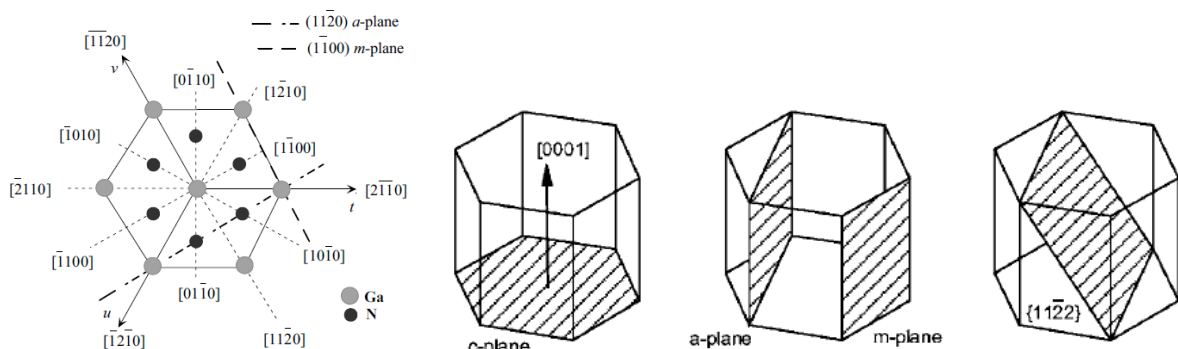


Figure 1-3 : description des directions et des plans de symétrie principaux d'une structure Wurtzite d'un III-nitrure [1], [3].

### 1.1.2 Dopage

Un intérêt majeur des semiconducteurs réside dans la possibilité d'y injecter volontairement des atomes d'impuretés (le dopage) afin de contrôler la position du niveau de Fermi (et donc les densités de porteurs). Plus spécifiquement, pour le silicium typiquement, si l'atome dopant présente un électron de valence en excès par rapport à l'atome initial, les liaisons covalentes dans le semiconducteur sont totalement restaurées. De plus, si l'atome dopant est facilement ionisé à température ambiante (i.e.  $E_{ionisation} \sim k_B T$ ), son électron de valence excédentaire sera libéré dans la bande de conduction (le dopant devient par ailleurs un ion chargé positivement). On parle d'atomes donneurs (d'électrons) et le semiconducteur est alors dopé négativement (type n). A l'inverse, si une liaison covalente reste insatisfaite dans le semiconducteur (un électron de valence manque à l'atome dopant), une carence en électron apparaît dans le réseau cristallin, plus généralement désignée par trou. L'atome est alors dit accepteur puisqu'il peut recevoir un électron et libérer un état d'énergie dans la bande de valence (l'ion dopant résultant présente cette fois-ci une charge négative). On parle de semiconducteur dopé positivement (type p).

Une description plus générale du dopage consiste en l'introduction d'impuretés chargées qui accroissent la densité de porteurs libres dans une des bandes du semi-conducteur, ce qui a pour conséquence de modifier la position du niveau Fermi (voir la figure 1-4).

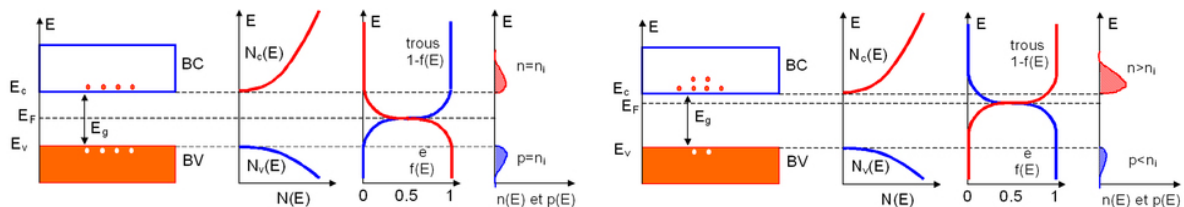


Figure 1-4 : comparaison des diagrammes de bandes, des densités d'états d'énergie, des distributions de Fermi-Dirac, et des densités énergétiques de porteurs entre un semiconducteur intrinsèque (gauche) et un semiconducteur de type n (droite) [4].

Le GaN peut facilement être dopé négativement à l'aide d'atomes de silicium par exemple. Le niveau donneur associé se situerait à environ 22meV sous la bande de conduction et serait principalement associé à des atomes de silicium en substitution sur des sites Ga ( $Si_{Ga}$ ) [5]. Son énergie d'activation serait comprise entre 12 et 17meV [5]. Ainsi, les dopants sont très facilement ionisés à température ambiante et des valeurs de dopages effectifs de l'ordre de  $10^{19}$ - $10^{20}cm^{-3}$  sont possibles.

Le dopage p est cependant plus délicat. A température ambiante, l'énergie d'ionisation des dopants magnésiums utilisés est beaucoup plus importante que celle des dopants Si (entre 120 et 200meV environ [6]). Seulement 1 à 2% des dopants sont donc ionisés à 300K [6]. De plus, certains dopants Mg sont désactivés en raison de la formation de complexes Mg-H [7]. Par contraste au dopage n du GaN, il est difficile d'obtenir des concentrations de trous supérieures à  $10^{18}cm^{-3}$  [8]. D'ailleurs, le dopage p du GaN a longtemps constitué un verrou technologique à la réalisation de LED. Ce n'est que dans les années 1990 que ce matériau a de nouveau suscité l'intérêt de la communauté scientifique, lorsque Akasaki, Amano & Nakamura (prix Nobel de physique 2014) ont démontré une méthode d'épitaxie efficace pour la croissance du GaN dopé p [9]–[11] (et donc de LED, comme on pourra le voir par la suite).

### 1.1.3 Structure de bandes

La structure de bandes des semiconducteurs présente une dispersion énergétique en fonction des directions de symétrie choisies dans le cristal. Autrement dit, elle varie en fonction du vecteur d'onde  $k$  des électrons, décrivant la propagation de la fonction d'onde de ces derniers dans le milieu. Le gap du semiconducteur  $E_g$  représente la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence et peut être de nature direct ou indirect. On

parle de gap direct (indirect) lorsque, dans l'espace des phases (espace des  $k$ ), le minimum de la bande de conduction est aligné (n'est pas aligné) avec le maximum de la bande de valence (figure 1-5.a).

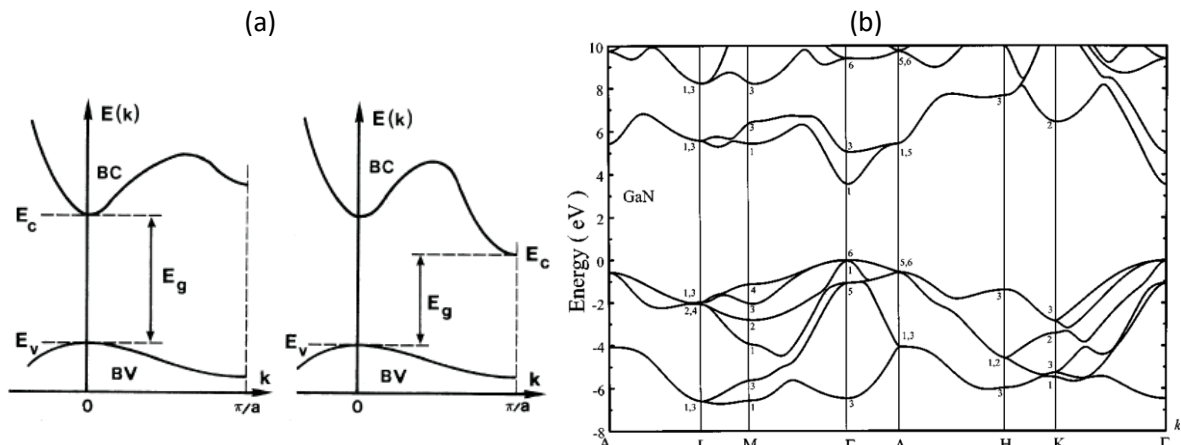


Figure 1-5 : (a) courbes de dispersion  $E(k)$  pour les électrons dans un semiconducteur à gap direct (à gauche) et à gap indirect (à droite) [12] et (b) structure des bandes électroniques du GaN wurtzite selon les directions de hautes symétries de la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque [13].

Comme l'illustre la figure 1-5.b, le gap du GaN est direct et est d'environ 3.42eV à 300K [1]. Cela correspond à une longueur d'onde d'émission de photons de l'ordre de 360nm. Ce semiconducteur peut donc permettre de réaliser des dispositifs optoélectroniques qui émettront dans la limite du bleu visible ou proche ultra-violet (UV). Il peut également être intéressant de noter sur la figure 1-5.b que le GaN est un semiconducteur multi-vallées : il présente une bande interdite avec plusieurs extrema, ce qui réduit la vitesse des porteurs sous fort champ électrique.

Dans un semiconducteur, la longueur de diffusion permet de caractériser la longueur moyenne parcourue par un porteur minoritaire  $i$  (un électron ou un trou) avant de se recombiner avec un porteur de signe opposé. Cette longueur dépend du coefficient de diffusion ( $D_i$ ) et du temps de vie des porteurs ( $\tau_i$ ), et peut être décrite par les équations :

$$L_i = \sqrt{D_i \tau_i} \text{ avec } D_i = \frac{k_B T}{q} \mu_i \quad (1.1)$$

Dans cette relation,  $k_B$  correspond à la constante de Boltzmann, et  $q$  à la charge élémentaire. La diffusion des porteurs va évidemment dépendre de leur concentration et de la présence de défauts dans le semiconducteur. C'est ce que traduit la dépendance de  $L_i$  au temps de vie moyen des porteurs minoritaires avant de se recombiner ( $\tau_i$ ). Le coefficient de diffusion varie avec la température ( $T$ ) mais dépend aussi de la mobilité  $\mu_i$  des porteurs. Cette dernière décroît de façon inversement proportionnelle au dopage du semiconducteur, et sa dépendance à la température est plus complexe (c'est ce qu'illustre la partie gauche de la figure 1-6). Elle dépend en fait de la masse effective des porteurs<sup>2</sup>, qui va varier selon la position dans l'espace des phases (et plus précisément selon la courbure de la courbe de dispersion) [12]. Comme mentionnée ci-avant, elle dépend également du champ électrique imposé aux porteurs.

Malgré une certaine dispersion observée dans la littérature pour le GaN, la mobilité maximale des électrons est beaucoup plus importante que celle des trous : l'ordre de grandeur est d'environ 1000  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour les électrons dans du GaN non intentionnellement dopé vs 20  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour les trous.

<sup>2</sup> En physique du solide, un porteur qui évolue sous l'action d'un potentiel donné est plutôt décrit par un porteur libre dont la masse varie. Il est alors question de masse effective.

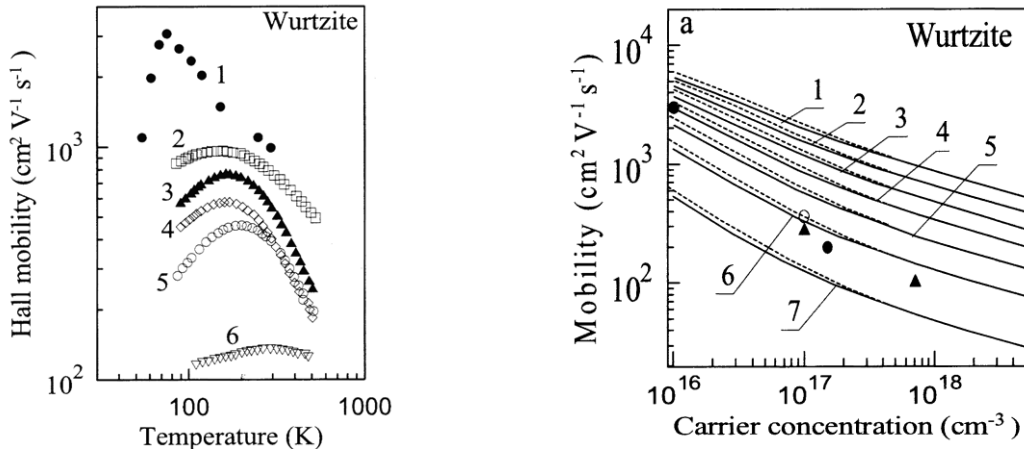


Figure 1-6 : mobilité des électrons dans du GaN Wz (à gauche) en fonction de la température pour du n-GaN plus ou moins dopé (1 : non intentionnellement dopé, 6 : dopage Si à  $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ), et (à droite) selon la concentration d'électrons à 77K, pour différents niveau de compensation du dopage n (1 : pas de compensation, 7 : compensation  $N_a/N_d = 0.9$ ) [14].

### 1.1.4 Propriétés optiques

Naturellement, un électron excité dans la bande de conduction peut libérer une partie de son énergie pour occuper un état libre moins énergétique disponible dans la bande valence du semiconducteur (un trou). Si cette recombinaison électron-trou s'effectue via l'émission d'un photon, on parle alors de recombinaison radiative. Il est plus généralement question d'émission spontanée. Ces transitions sont régies par la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement (ou impulsion), et par conséquent, du vecteur d'onde (voir relation 1-2). Or, pour des semiconducteurs dont le gap est supérieur à 1eV, le vecteur d'onde du photon est toujours négligeable devant celui de l'électron [12]. La condition de conservation du vecteur d'onde s'écrit (+ si absorption, - si émission) :

$$k_{\text{électron final}} - k_{\text{électron initial}} = \pm k_{\text{photon}} \quad (1.2)$$

La relation devient donc simplement :

$$k_{\text{électron final}} \approx k_{\text{électron initial}} \quad (1.3)$$

Autrement dit, les transitions radiatives sont verticales dans l'espace des  $k$  (figure 1-7.a). Elles sont donc considérablement plus importantes dans les matériaux à gap direct que dans les matériaux à gap indirect, et s'effectuent au voisinage du gap fondamental. L'énergie d'un photon émis lors d'une recombinaison électron-trou correspond donc généralement au gap du semiconducteur  $E_g = h\nu = hc/\lambda$ , où  $\lambda$  correspond à la longueur d'onde du photon émis ( $\nu$  la fréquence associée),  $h$  à la constante de Planck et  $c$  représente la célérité de la lumière dans le vide.

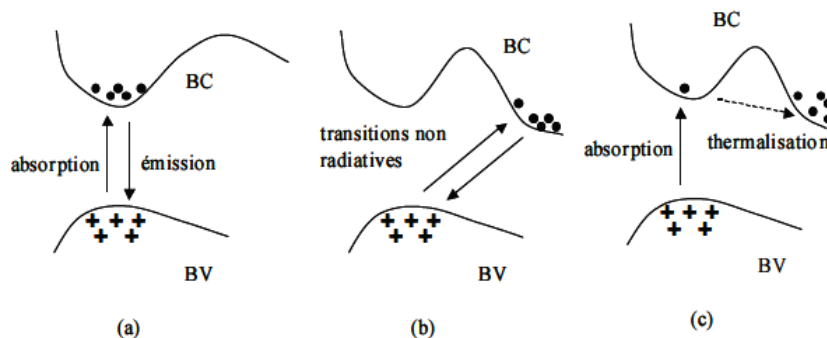


Figure 1-7 : transitions électroniques entre les extrema des bandes de valence et de conduction [12].

L'énergie des électrons peut également être dissipée thermiquement par vibration du réseau atomique selon un mode donné [15]. Ce dernier peut alors perdre ou gagner de l'énergie par paquets d'énergie ou quanta, similairement à l'électron ou au photon (voir figure 1-8). Ces quanta de vibration peuvent être traités comme des quasi-particules fictives qualifiées de phonons. C'est d'ailleurs par émission de phonons que des porteurs excités, hors équilibre thermodynamique, se relaxent progressivement jusqu'à atteindre les extrema de bandes de l'espace des phases : il s'agit de thermalisation (fig. 1-7.c). Dans un semiconducteur à gap indirect, les transitions électroniques entre les extrema de bandes sont obliques (figure 1-7.b). Le rendement de luminescence (ou d'électroluminescence) sera donc réduit puisque les transitions devront être assistées par phonons.

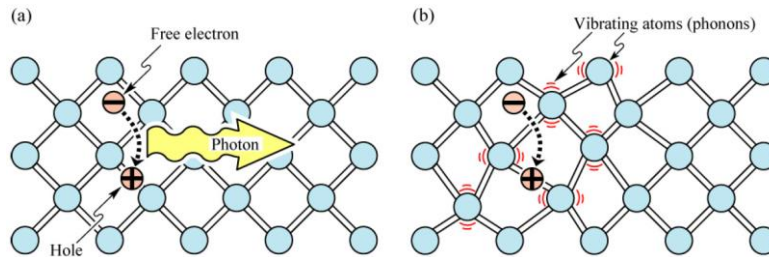


Figure 1-8 : description schématique de la recombinaison d'une paire électron-trou avec (a) émission d'un photon, ou (b) par dissipation de l'énergie via des phonons [15].

Plus la courbure des bandes du semiconducteur est importante au niveau de ses extrema, plus la thermalisation des porteurs sera rapide, et plus l'émission sera monochromatique. Cela sera moins le cas loin de l'équilibre thermodynamique, en raison du remplissage des bandes. La largeur à mi-hauteur<sup>3</sup> théorique du pic de luminescence en fonction de de l'énergie d'émission est décrite par la figure 1-9 :

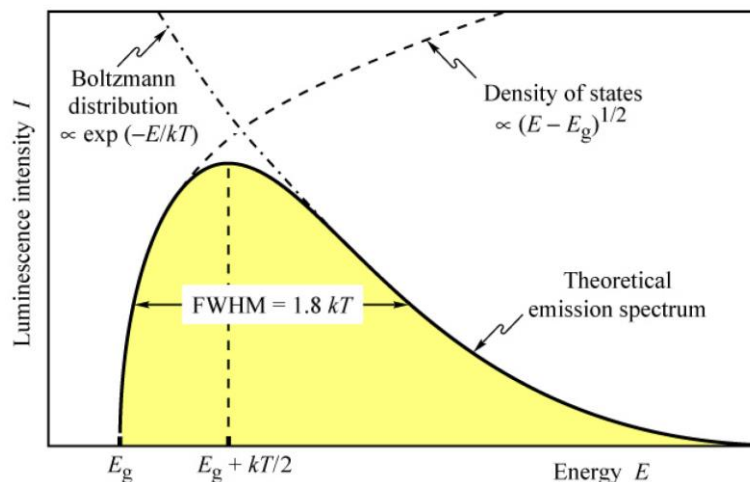


Figure 1-9 : spectre d'émission théorique d'une LED décrivant l'intensité de luminescence en fonction de l'énergie d'émission. Le pic d'intensité maximale est généralement atteint pour  $E = E_g + k_B T/2$  [15].

Dans une LED, l'utilisation de semiconducteurs à gap direct comme le GaN sera donc fortement privilégiée pour maximiser les transitions verticales dans l'espace réciproque (qui ne nécessitent pas l'assistance d'un phonon). En raison de son grand gap, le GaN est typiquement transparent dans le spectre du visible. Il présente un indice de réfraction d'environ 2.7 pour une longueur d'onde de 360nm [16], très largement supérieur à celui de l'air (1) : l'extraction des photons depuis une couche GaN s'avère difficile en raison de réflexions internes marquées.

<sup>3</sup> Souvent qualifiée de FWHM, pour *Full Width at Half Maximum* en anglais.



Aussi, la description présentée en début de section est relativement simplifiée et ne prend pas en compte l'attraction coulombienne qui peut exister entre les porteurs libres dans un semiconducteur. Au voisinage des extrema de bandes, des électrons et des trous peuvent notamment se lier pour former une quasi-particule semblable à l'atome d'hydrogène, généralement qualifiée d'exciton. Le couplage entre l'électron et le trou réduit localement le gap, ce qui permet d'observer des transitions optiques à une énergie d'émission légèrement inférieure à celle du gap théorique. L'énergie de liaison de l'exciton correspond à cet écart énergétique, généralement de l'ordre de 25meV dans le GaN. Cette valeur est valable pour un exciton libre, mais sera généralement plus importante pour un exciton lié localement, par exemple à un atome donneur générant un niveau d'énergie peu profond dans le gap (il est généralement question d'une énergie de localisation de l'exciton  $\sim 6 - 7meV$ ) [17], [18]. C'est ce qui explique les transitions multiples que l'on peut observer sur un spectre de photoluminescence (PL) à très basse température du GaN, comme celui de la figure 1-10 ci-après.

La présence des transitions excitoniques va fortement dépendre de la température ou de la densité de porteurs dans le matériau. Si par exemple l'énergie de liaison de l'exciton est faible devant l'énergie procurée par l'agitation thermique  $k_B T$ , alors ce dernier aura de grande chance de se dissocier, et il sera plutôt question d'un plasma désordonné d'électrons et de trous.

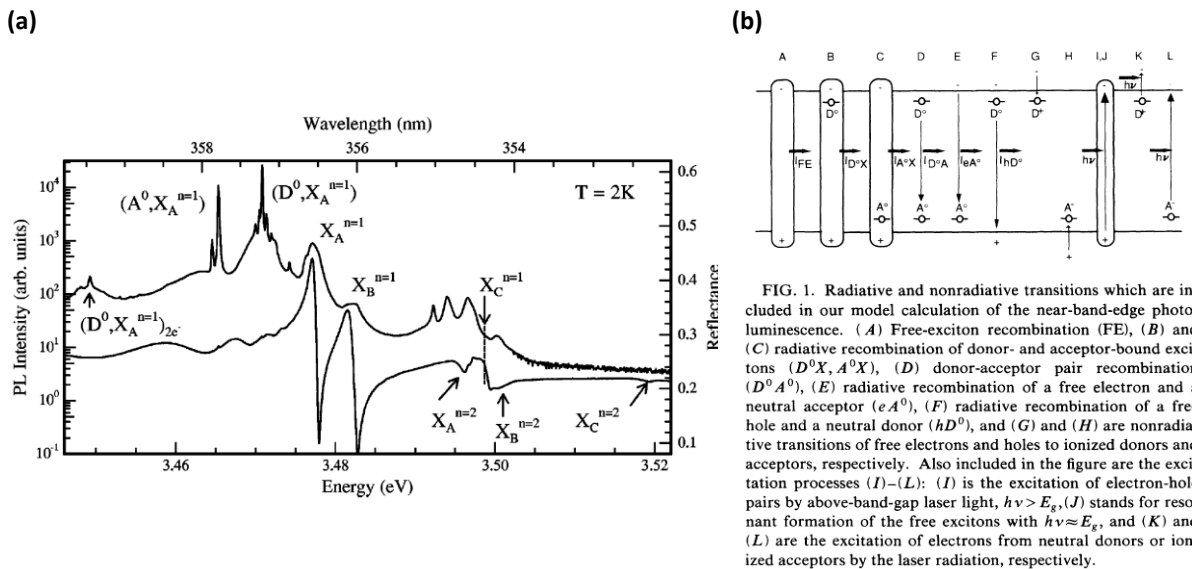


Figure 1-10 : (a) spectre basse température (2K) de PL et de réflectance à haute résolution pour les transitions en bord de bandes de GaN, illustrant les 3 pics excitoniques A, B et C (résultants des 3 bandes de valence du GaN Wz), ainsi que les transitions associées à des excitons liés à des niveaux donneurs ( $D^0$ ) ou accepteurs ( $A^0$ ) peu profonds [18] ; (b) schéma proposant une nomenclature de différentes transitions possibles pour de la PL en bord de bandes [19].

### 1.1.5 Alliages à base de GaN

En fonction de la longueur d'onde d'émission souhaitée, plusieurs semiconducteurs inorganiques<sup>4</sup> à gap direct peuvent être utilisés pour la réalisation de LED. Dans le cas du GaN, nous avons pu voir que l'émission entre les bandes est plutôt dans le proche UV. Cependant, le GaN permet la réalisation d'alliages ternaires tels que le nitrure de gallium indium (InGaN pour *Indium Gallium Nitride*) ou le nitrure de gallium aluminium (AlGaN pour *Aluminium Gallium Nitride*), dont la proportion en indium ou en aluminium permet de moduler le gap du semiconducteur. Il serait ainsi théoriquement possible d'émettre spontanément entre 200nm et 1800nm, comme l'illustre la figure 1-11 ci-après. Cependant, cette figure souligne également que le paramètre de maille des alliages évolue rapidement

<sup>4</sup> D'autres types de LED existent comme les OLED, à base de matériaux organiques. Cependant, elles ne font pas l'objet de cette étude et ne seront donc pas discutées dans cette thèse.



avec la proportion d'aluminium et surtout d'indium, ce qui complexifie notablement la réalisation de couches d'alliages riches en indium avec peu de défauts. L'intérêt de ce type de matériaux pour la réalisation de LED sera discuté de manière plus approfondie par la suite.

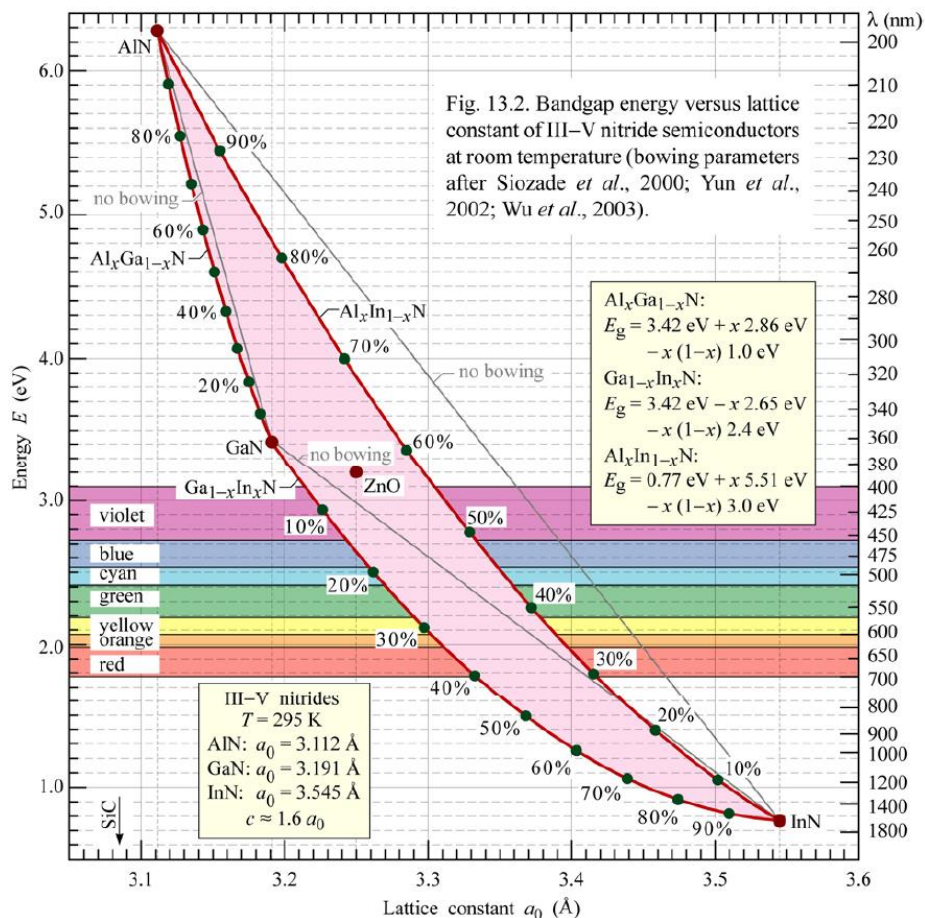


Figure 1-11 : dépendance entre énergie de gap et paramètre  $a$  de la maille cristalline, pour des alliages entre du GaN et de l'InN (InGaN) ou de l'AlN (AlGaIn) [15].

## 1.2 Les LED à base de GaN

La première partie de ce chapitre a permis de présenter certaines propriétés fondamentales des semiconducteurs et du GaN, notamment concernant l'émission de lumière. Cette seconde partie aura quant à elle pour objectif de procurer une description générale de l'architecture des LED bleues GaN/InGaN actuelles, ainsi que des différents mécanismes gouvernant leur efficacité.

### 1.2.1 Les différentes architectures de LED

Indépendamment du choix de matériau<sup>5</sup>, une LED peut être de type 2D planaire (fig. 1-12.a) ou 3D (fig. 1-12.b). Une LED 3D est directement obtenue par épitaxie<sup>6</sup> (il est souvent question de

<sup>5</sup> Les principaux semiconducteurs inorganiques utilisés dans les LED pour de l'émission directe sont le GaN/AlGaIn pour l'UV, le GaN/InGaIn pour le bleu-vert et l'AlInGaP/InGaP pour le rouge.

<sup>6</sup> L'épitaxie assure théoriquement un contrôle quasi-atomique de l'épaisseur et de l'uniformité des couches qui composent un empilement LED. Elle permet aussi de former les alliages et de doper spécifiquement certaines couches, afin d'implémenter toutes les fonctionnalités recherchées lors des études d'ingénierie de bandes.

procédés dits *bottom-up*) et présente généralement une structure de type cœur-coquille, très différente des empilements planaires des LED 2D. C'est typiquement le cas des LED 3D de l'entreprise Aledia<sup>7</sup>. Les LED planaires, qui font l'objet de ce manuscrit, sont constituées d'un empilement 2D de couches. En suivant une approche généralement qualifiée de *top-down*, des mésas sont générées par gravure pour singulariser localement l'empilement LED (après épitaxie de ce dernier). Cependant, il peut être intéressant de noter que des LED planaires par croissance *bottom-up* ont déjà été présentées dans la littérature [20].

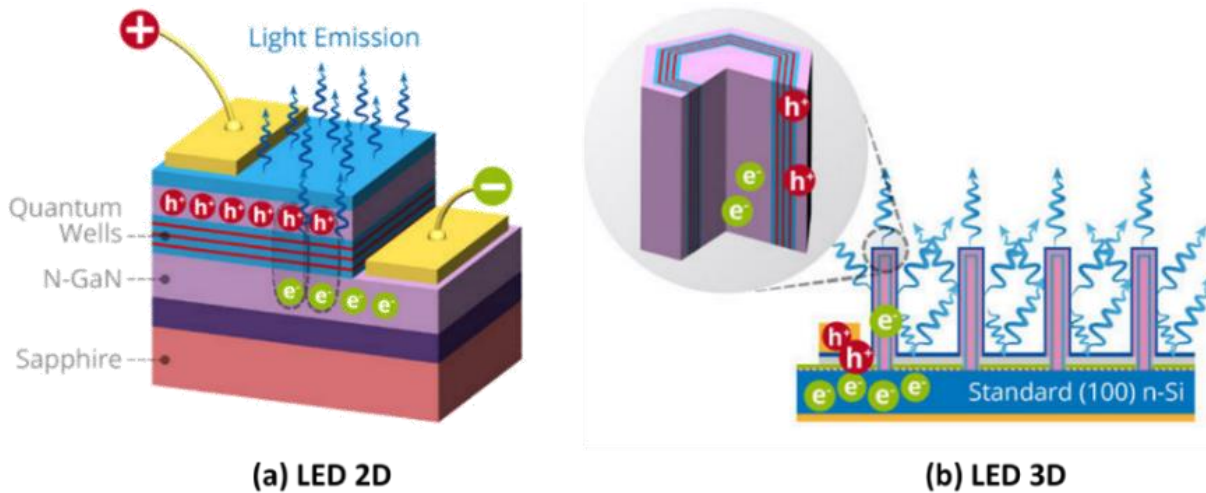


Figure 1-12 : représentations schématiques des architectures de LED 2D planaires (a) ou 3D cœur-coquille (b) (crédits Aledia)

L'approche *top-down* est majoritairement utilisée pour la fabrication de LED 2D planaires, qui peuvent d'ailleurs présenter différentes variantes d'architectures de composants LED finis (avec des contacts métalliques ; l'annexe A.1 les décrit succinctement pour les lecteurs intéressés). De manière très synthétique, le processus de fabrication se résume aux étapes suivantes (pas nécessairement dans l'ordre) :

- Epitaxie de l'empilement LED semiconducteur.
- Singularisation des LED par gravure partielle ou totale de l'empilement semiconducteur.
  - a. A l'aide des techniques de photolithographie standards, un masque résine ou un masque dur est d'abord déposé sur le substrat.
  - b. Le matériau est ensuite gravé selon les motifs du masque, généralement via les méthodes de gravure sèches de type plasma.
  - c. Une étape post-gravure peut permettre d'encapsuler, d'isoler et/ou de passiver les flancs.
- Formation des contacts électriques (pour l'architecture *Vertical Thin Film*, ou VTF, un des contacts est formé à l'issue de l'épitaxie et avant la singularisation).

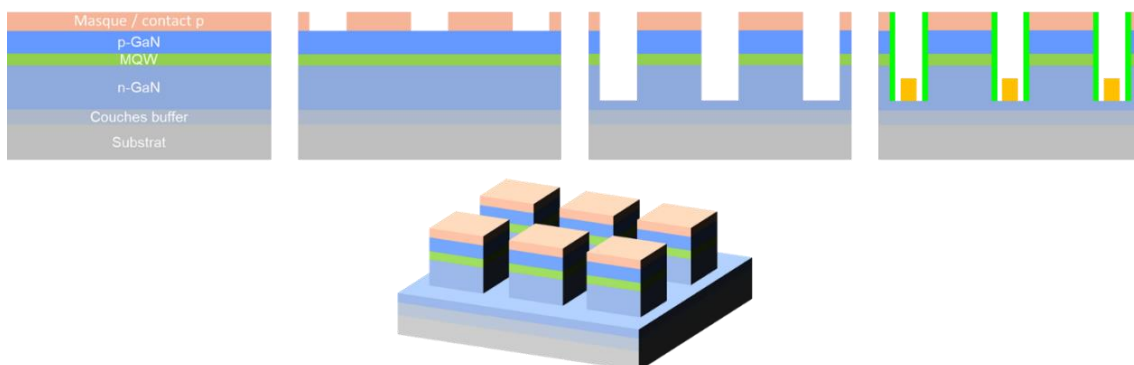


Figure 1-13 : schémas de la fabrication de LED CC (Conventional Chip) ou VTF avant report sur un autre substrat.

<sup>7</sup> aledia.com

## 1.2.2 Ingénierie de bandes des LED actuelles

Afin de générer des recombinaisons radiatives de paires électron-trou, une LED requiert un apport d'électrons libres et de trous hors équilibre, afin que la lumière soit émise par le processus de retour à l'équilibre. Ainsi, la jonction p-n est à la base du fonctionnement d'une LED (annexe A.2), et permet de procurer une bonne description des phénomènes gouvernant le transport des porteurs vers la zone émissive d'une LED. Cependant, à elle seule, elle ne permet pas d'accéder à des flux lumineux importants, ce qui n'est pas idéal pour la réalisation de LED.

Si maintenant une fine couche de semiconducteur intrinsèque et de gap plus faible est interposée à la jonction p-n, électrons et trous vont naturellement s'y relaxer pour minimiser leur énergie (par émission de phonons). Pour une épaisseur de couche suffisamment faible, une discrétisation localisée des niveaux d'énergies peut apparaître : il s'agit alors d'un puit quantique (QW pour *Quantum Well* en anglais). Cela peut permettre un confinement très localisé et donc un fort recouvrement des densités de porteurs (il est généralement question de quelques nanomètres d'épaisseur). Une telle structure est qualifiée de double hétérojonction<sup>8</sup> à puit quantique, ce qui est illustré par la figure 1-14, et permet de maximiser les recombinaisons radiatives. Le puit quantique, qui devient ainsi le lieu de la majorité des recombinaisons radiatives, constitue la zone active de la LED.

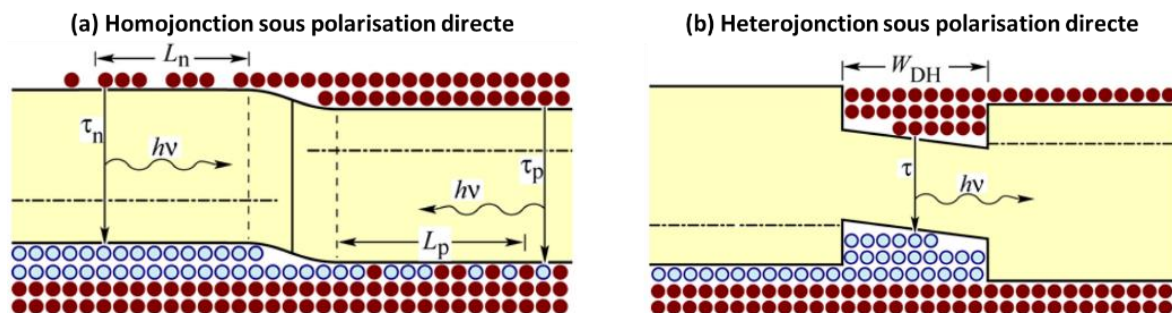


Figure 1-14 : distribution des porteurs libres dans une (a) homojonction ou dans une (b) hétérojonction sous polarisation directe. Pour l'homojonction, la distribution des porteurs dépend de leur longueur de diffusion, alors que ces derniers sont confinés dans le puit quantique pour l'hétérojonction [15].

Nous avons pu voir que le GaN permet la réalisation d'un alliage ternaire  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  par incorporation d'atomes d'indium. Le gap sera d'autant plus faible (par rapport à celui du GaN) que le taux d'indium incorporé sera important. Ainsi, il est possible de réaliser une double hétérojonction à puit quantique InGaN, plus efficace pour l'émission de photons, et permettant par la même occasion d'émettre à plus grande longueur d'onde que celle du GaN (notamment dans le bleu).

En fait, les LED GaN optimisées actuelles utilisent généralement une structure à multi-puits quantiques InGaN (*MQW* pour *Multiple Quantum Wells*), qui permet de maximiser l'efficacité et la puissance optique délivrée par la LED (le nombre de puits est généralement compris entre 5 et 9 ; l'annexe A.3 propose une description plus détaillée concernant l'optimisation de la zone active). En effet, une alternance de couches i-GaN barrières (GaN non intentionnellement dopé) et de puits quantiques InGaN est incorporée entre les couches p-GaN et n-GaN de transport électronique. En raison des différences de gap entre le GaN et l'InGaN, une succession de doubles hétérojonctions apparaît : un puit quantique est alors généré entre chaque barrière i-GaN (si l'épaisseur d'InGaN est suffisamment faible<sup>9</sup>). Ainsi, après ajout de contacts métalliques sur les côtés p et n, électrons et trous peuvent être injectés dans la LED, puis confinés en fortes concentrations dans la zone active des multi-puits quantiques. La probabilité de recombinaison radiative des paires électron-trou est ainsi maximisée, et

<sup>8</sup> On parle d'hétérojonction à la jonction entre deux semiconducteurs avec des énergies de gap différentes.

<sup>9</sup> Pour un bon confinement des porteurs, et en raison du QCSE (*Quantum Confined Stark Effect*) qui tend à séparer les fonctions d'ondes des électrons et des trous, et donc à réduire le taux radiatif, l'épaisseur des puits InGaN est généralement limitée à 2.5–3nm (voir l'annexe A.3).

l'efficacité de fonctionnement de la LED meilleure. Un exemple d'empilement typique utilisé et la structure de bandes électronique associée sont représentés sur la figure 1-15 ci-dessous.

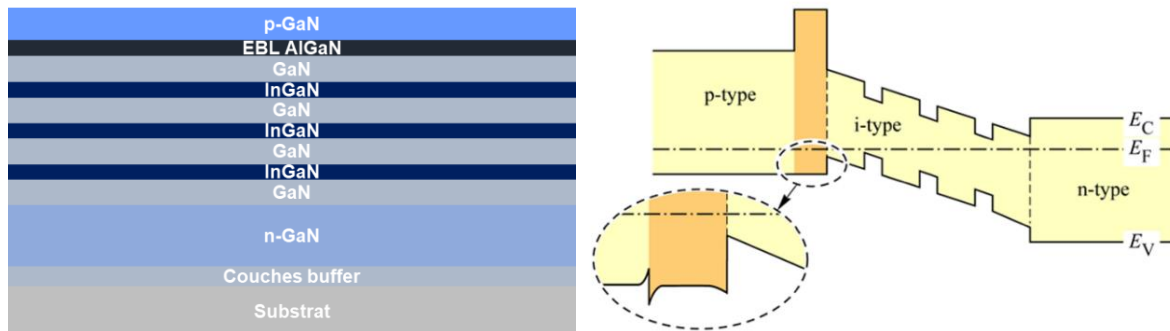


Figure 1-15 : représentations schématiques d'un empilement LED GaN typique à multi-puits quantiques (à gauche) et structure de bandes associée pour la zone active, à la jonction entre les couches de transports dopées p et n (à droite) [15].

La mobilité des électrons étant largement supérieure à celle des trous dans le GaN, la zone active est vite saturée en électrons qui ne trouvent pas suffisamment de trous pour se recombiner, et fuient alors vers le p-GaN (le terme anglais *overflow* est généralement utilisé pour décrire ce phénomène). C'est d'ailleurs partiellement<sup>10</sup> à cause de cela que la concentration de porteurs minoritaires dans le p-GaN n'est pas négligeable, contrairement au n-GaN. Pour limiter cet effet et la baisse d'efficacité qui en résulte, une couche de blocage d'électrons est généralement ajoutée à l'empilement [15], qualifiée d'EBL pour *Electron Blocking Layer* en anglais. Sa vocation principale est de réduire le courant de fuite électronique, généralement majoritaire par rapport à celui des trous (car beaucoup moins mobiles). Cette couche est donc ajoutée après la zone active côté p-GaN, afin d'induire une barrière de potentiel pour les électrons (voir la figure 1-15). Un semiconducteur avec un décalage de bandes (ou *offset* de bandes) positif par rapport à la bande de conduction est donc requis. Une couche à base d'AlGaN dopé p est généralement utilisée, dont la proportion en aluminium (par rapport à Ga) généralement de 15-30% [21]–[24] permet d'induire une augmentation du gap. Pour optimiser le blocage des électrons tout en facilitant l'injection des trous à travers l'EBL, il est parfois question d'un gradient de concentration [22], d'un empilement de plusieurs couches [23], voire d'un super-réseau AlGaIn [24].

### 1.2.3 Les différents mécanismes de recombinaison

L'objectif d'une LED est d'émettre de la lumière par recombinaisons radiatives de paires électron-trou. Idéalement, dans une LED parfaitement optimisée, tous les électrons et les trous se rencontrent deux à deux dans l'espace réel (et dans l'espace des phases) et se recombinent par émission de photons. En réalité, d'autres phénomènes physiques permettent aux porteurs de dissiper ou d'échanger leur énergie sans émettre nécessairement un photon, et peuvent notamment permettre la compensation de différences des vecteurs d'ondes. Il est d'ailleurs d'usage de considérer que l'efficacité d'émission d'une LED résulte d'une compétition entre les phénomènes radiatifs, et ceux non radiatifs. Les principaux mécanismes de recombinaisons de porteurs sont représentés schématiquement sur la figure 1-16 ci-après. Outre les transitions radiatives (fig. 1-16.b), il existe deux autres mécanismes potentiels ne conduisant pas à l'émission d'un photon : les recombinaisons SRH (fig. 1-16.a), et les recombinaisons Auger (fig. 1-16.c) [25].

<sup>10</sup> L'autre cause résidant dans la difficulté du dopage p du GaN précédemment discutée (voir partie 1.1.2), notamment en raison du dopage n intrinsèque du GaN.

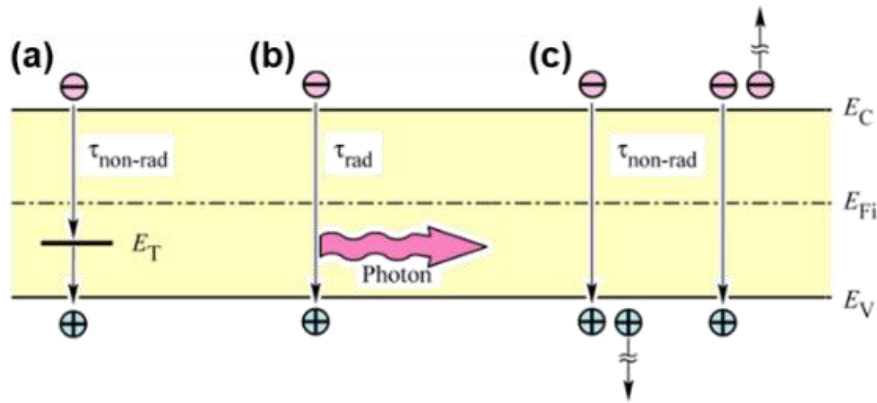


Figure 1-16 : illustration des principaux mécanismes de recombinaison entre les bandes de conduction et de valence [15].

### 1.2.3.1 Les recombinaisons radiatives bimoléculaires

Les recombinaisons radiatives correspondent aux recombinaisons de paires électrons-trous entre les des bandes de valence et de conduction. Par conséquent, électrons et trous doivent être à la même position sur le diagramme de bande (dans l'espace des  $k$ ), d'où la préférence pour les semiconducteurs à gap direct. Pour des raisons évidentes, les porteurs doivent également être à la même position dans le matériau, c'est pourquoi l'ingénierie de bandes des LED actuelles permet de confiner les porteurs très localement dans des puits quantiques, comme vu précédemment. Le taux de recombinaisons radiatives par unités de temps et de volume est proportionnel au produit des concentrations d'électrons libres dans la bande de conduction ( $n$ ) et de trous dans la bande de valence ( $p$ ) :

$$R_{rad} = Bnp \quad (1.4)$$

La constante  $B$  correspond au coefficient de recombinaisons bimoléculaires, et présente généralement des valeurs de l'ordre de  $10^{-11} - 10^{-9} \text{cm}^3/\text{s}$  dans les semiconducteurs III-V à gap direct [15].

### 1.2.3.2 Les recombinaisons SRH

En chacune des imperfections dans un semiconducteur (défauts structuraux, impuretés...), la périodicité et la symétrie du réseau cristallin sont brisées. Le potentiel périodique normalement perçu par les électrons est modifié, ce qui a pour conséquence d'induire l'apparition de nouveaux états d'énergies ponctuels, pouvant notamment appartenir à la bande interdite du semiconducteur. De manière analogue aux dopants, un niveau de défaut peut se comporter comme un niveau accepteur (de charge neutre si le niveau est vide, et négative s'il est occupé par un électron) ou donneur (neutre si occupé par un électron, et chargé positivement dans le cas contraire). Aussi, les transitions énergétiques peuvent donc potentiellement changer localement, en raison de ces nouveaux paliers énergétiques disponibles dans la bande interdite. En effet, un électron libre de la bande de conduction pourra être capturé par l'une de ces imperfections, offrant des positions énergétiques plus favorables. Si un trou est capté à son tour par l'impureté en question, une paire électron-trou peut même être consommée. Cependant, les transitions énergétiques ne seront pas nécessairement radiatives. L'énergie des porteurs peut notamment être dissipée thermiquement, par échanges de phonons. Ces types de processus sont décrits par la statistique *SRH*, en référence à Shockley, Read et Hall [26], [27], ayant proposés la première description analytique de ces phénomènes. Ces procédés peuvent notamment permettre de compenser des différences de moments (c'est d'ailleurs pour cette raison qu'il s'agira de processus dominants dans les semiconducteurs à gaps indirects) [25].

Plus généralement, les différentes transitions possibles impliquant un niveau profond d'énergie  $E_T$  dans le gap associé à un défaut sont schématisées sur la figure 1-17 ci-dessous :



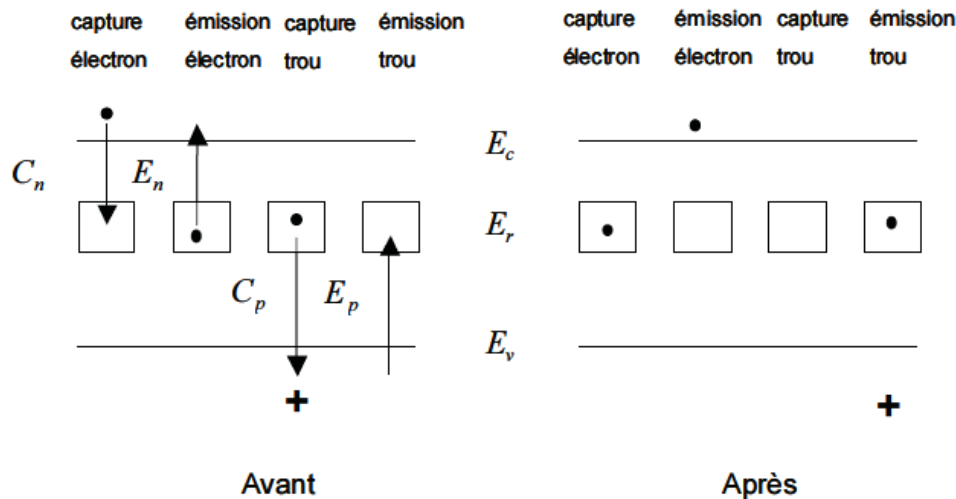


Figure 1-17 : schématisation des différentes transitions impliquant un niveau d'énergie  $E_T$  dans le gap [12].

Un électron libre dans la bande de conduction est d'abord capturé par le piège (il libère une partie de son énergie par émission d'un photon<sup>11</sup> et/ou de multiples phonons). Si après capture, le défaut présente une plus grande probabilité de capturer un trou que de réémettre l'électron vers la bande de conduction, il peut provoquer la disparition d'une paire électron-trou par recombinaison (radiative ou non radiative). Il est alors question de centres de recombinaisons.

Au contraire, si la probabilité de réémission de l'électron vers la bande de conduction est plus grande (faute de trous dans la bande de valence et/ou si l'agitation thermique est suffisante, ou s'il absorbe un photon), le défaut aura simplement piégé un électron momentanément. Il est alors plutôt question de pièges à électrons. Le principe est similaire avec des trous [12].

Ces différentes transitions seront fonction de la nature du défaut (et notamment de la position énergétique dans le gap de l'état associé), et elles auront évidemment un impact plus ou moins marqué sur les propriétés optoélectroniques du semiconducteur. Les pièges à électrons ou à trous vont réduire momentanément les densités de porteurs. Ils pourront donc impacter le courant dans le semiconducteur, mais ne seront pas responsables au premier ordre<sup>12</sup> de recombinaisons parasites de paires électron-trou. Ce n'est évidemment pas le cas des centres de recombinaisons, qui pourront causer une extinction de la luminescence.

Pour un niveau d'énergie parasite  $E_T$  dans le gap du semiconducteur et  $N_T$  sa densité, le taux de recombinaison SRH s'écrit :

$$R_{SRH} = \frac{pn - n_i^2}{\tau_{p0}[n + n_T] + \tau_{n0}[p + p_T]} \quad (1.5)$$

$n_T$  et  $p_T$  correspondent aux concentrations d'électrons et de trous si le niveau de Fermi coïncide avec le niveau  $E_T$  du piège [ $n_T, p_T = n_i e^{\pm(E_T - E_{Fi})/k_B T}$ , avec  $n_i$  la densité intrinsèque en porteurs libres, et  $E_{Fi}$  le niveau de Fermi intrinsèque],  $\tau_{n0, p0} = 1/(N_T c_{n, p})$  correspond au temps de vie des électrons (des trous) lorsque le niveau piège est vide (rempli par un électron), avec  $c_{n, p}$  le coefficient de capture des électrons ou des trous par le piège, et qui correspond à la moyenne du produit  $v_{n, p} \sigma_{n, p}$  (avec  $v_{n, p}$  les vitesses thermiques des électrons ou des trous, et  $\sigma_{n, p}$  les sections de capture du pièges pour les électrons et les trous).

Cette équation peut permettre d'illustrer que les centres de recombinaisons SRH les plus efficaces sont généralement associés à des niveaux pièges dits profonds (*deep level trap states* dans la littérature),

<sup>11</sup> Dont la longueur d'onde ne sera pas la bonne pour une LED (i.e. différente de celle associée au gap).

<sup>12</sup> Un niveau piège donné peut toutefois servir de palier pour la capture d'un porteur par un piège plus profond.

car l'énergie nécessaire pour retirer un porteur de ces pièges vers les bandes permises est très grande devant l'énergie d'agitation thermique  $k_B T$ . Il s'agit typiquement de niveaux proches du milieu de la bande interdite. De plus, ils ont généralement des coefficients de captures similaires pour les électrons et les trous (dans le cas contraire et selon les différences entre les coefficients, il sera plutôt question de pièges à électrons ou de pièges à trous).

Dans le cas de semiconducteurs dopés, par exemple de type n ( $n_0 \gg n_i \gg p_0$ , avec  $n_0, p_0$  les concentrations en électrons libres et en trous), et pour un écart relativement faible à l'équilibre ( $n = n_0 + \Delta n \approx n_0$  et  $p = p_0 + \Delta p \ll n_0$ ), il est possible de montrer que le temps de vie non radiatif des porteurs minoritaires est donné par :

$$\tau_p = \frac{1}{N_T c_p} \approx \frac{\Delta p}{R_{SRH}} \quad \left( \tau_n = \frac{1}{N_T c_n} \approx \frac{\Delta n}{R_{SRH}} \text{ pour le type p} \right) \quad (1.6)$$

Cela permet de traduire que le taux SRH est alors limité principalement par le taux de capture des porteurs minoritaires (contrairement à la capture beaucoup plus probable des porteurs majoritaires). C'est d'ailleurs pour cela que la constante  $A$ , supposée être représentative des recombinaisons non radiatives dans le cadre du modèle ABC (décrit ultérieurement), est alors définie selon que les électrons ou les trous sont les porteurs minoritaires :

$$R_{SRH} = An \quad \text{ou} \quad R_{SRH} = Ap \quad (1.7)$$

### 1.2.3.3 Les recombinaisons Auger

Lors d'une recombinaison de type Auger, un électron se recombine avec un trou mais transfère son énergie à un autre électron (ou un trou) sous forme d'énergie cinétique. C'est un processus intrinsèque ne nécessitant pas l'implication de défauts ou d'impuretés<sup>13</sup>. Cet effet impliquant trois particules, il est d'autant plus important que les densités d'électrons et de trous sont grandes. C'est typiquement le cas dans des semi-conducteurs à petit gap ou loin de l'équilibre thermodynamique (fort pompage optique ou régime de forte injection). Le taux de recombinaison Auger présente donc une dépendance cubique à la concentration de porteurs libres :

$$R_{Auger} = C_p n p^2 + C_n p n^2 \approx C n^3 \quad (1.8)$$

Le porteur excité par effet Auger, très énergétique, peut s'échapper d'un puit quantique, thermaliser vers l'extrema de bande (phonons), ou conduire à l'émission d'un photon à faible longueur d'onde.

### 1.2.4 Le rendement d'une LED

Pour évaluer les performances électro-optiques d'une LED, plusieurs grandeurs peuvent être définies. Le rendement quantique interne, plus généralement désigné par IQE (*Internal Quantum Efficiency*), décrit l'efficacité de la zone active de la LED à convertir électrons libres en photons :

$$IQE = \eta_{int} = \frac{\text{nombre de photons émis depuis la zone active/s}}{\text{nombre d'électrons injectés dans la LED/s}} = \frac{P_{int}/(h\nu)}{I/q} \quad (1.9)$$

Dans cette équation,  $P_{int}$  fait référence à la puissance optique émise depuis la zone active et  $I$  au courant injecté dans la LED. L'IQE peut également être défini à partir des temps de vie radiatif ( $\tau_R$ ) et

<sup>13</sup> L'ionisation par impact est le processus de génération associé : un électron avec assez d'énergie cinétique peut générer une paire électron-trou en excitant un électron de la bande de valence vers celle de conduction.

non radiatif ( $\tau_{NR}$ ) dans la zone active. En fait, l'inverse du temps de vie est représentatif de la probabilité de recombinaison. L'IQE peut donc être défini comme le ratio de la probabilité de recombinaison radiative ( $1/\tau_R$ ), sur la probabilité totale de recombinaison ( $1/\tau$ ) :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}} \quad \text{et} \quad IQE = \frac{\tau_R^{-1}}{\tau_R^{-1} + \tau_{NR}^{-1}} \quad (1.10)$$

Le rendement IQE d'une LED varie en fonction de la densité de courant qui y circule. Deux régimes distincts sont généralement observés. L'IQE commence par croître fortement avec la densité de courant, puis diminue ensuite progressivement à régime de forte injection (typiquement à haute tension). Ce phénomène est limitant car il est généralement atteint pour des flux lumineux modestes. Dans la littérature, ce phénomène est qualifié de *droop* et pourrait être attribué aux recombinaisons Auger, bien que les avis divergent globalement quant à son origine.

Un modèle théorique simplifié s'avère être largement utilisé pour modéliser les variations d'IQE avec la densité de courant. Son objectif est notamment d'appréhender l'amplitude des différents mécanismes de recombinaison qui se produisent dans les LED. Il s'agit du modèle *ABC*, pour lequel la densité de courant dans la LED et l'IQE sont fonction des coefficients *A*, *B* et *C* selon les relations :

$$J = qd(An + Bn^2 + Cn^3) \quad \text{et} \quad IQE = \frac{Bn^2}{An + Bn^2 + Cn^3} \quad (1.11)$$

*q* fait la référence à l'unité de charge élémentaire, *d* à l'épaisseur de la zone active et *n* à la densité d'électrons libres. Ce modèle est cependant basé sur différentes approximations : seules les recombinaisons dans la zone active de la LED sont considérées, le coefficient *A* ne varie pas avec les densités de porteurs...

Un photon émis depuis la zone active ne sera pas toujours extrait de la LED. Il est possible qu'il soit absorbé par certains semiconducteurs de l'empilement, ou par un contact métallique en sortie de LED, notamment si des phénomènes de réflexion totale interne tendent à piéger les photons dans le composant. Cela constitue un réel problème pour le GaN en raison de la différence marquée d'indice diélectrique avec l'air. L'efficacité d'extraction *LEE* (de l'anglais *Light Extraction Efficiency*) peut être définie par l'expression suivante (avec *P*, la puissance optique émise par la LED) :

$$LEE = \eta_{extraction} = \frac{\text{nombre de photons émis depuis la LED/s}}{\text{nombre de photons émis depuis la zone active/s}} = \frac{P/(h\nu)}{P_{int}/(h\nu)} \quad (1.12)$$

Les porteurs libres injectés dans la LED n'atteignent pas nécessairement la zone active (i.e. les puits quantiques), notamment, par exemple, en raison de phénomènes non radiatifs, ou ils peuvent s'en échapper avant recombinaison. Ainsi, le rendement d'injection caractérise l'efficacité des porteurs libres à atteindre la zone active. Il peut être défini par :

$$\eta_{injection} = \frac{\text{nombre d'électrons injectés dans la zone active/s}}{\text{nombre d'électrons injectés dans la LED/s}} \quad (1.13)$$

Le rendement quantique externe (ou *EQE* pour *External Quantum Efficiency* en anglais) est alors défini comme le produit de ces différents rendements :

$$EQE = \eta_{int} \cdot \eta_{extraction} \cdot \eta_{injection} = \frac{\text{nb. de photons émis depuis la LED/S}}{\text{nb. d'électrons injectés dans la LED/S}} = \frac{P/(h\nu)}{I/q} \quad (1.14)$$



Enfin, une dernière quantité généralement appréciée pour décrire le rendement des LED concerne le rapport entre puissance optique émise et puissance électrique fournie. Cette grandeur est supposée être représentative du rendement net d'une LED par rapport à la puissance électrique fournie par une prise électrique. Il est souvent question de *WPE*, pour *Wall-Plug Efficiency* en anglais :

$$WPE = \frac{P}{IV} \quad (1.15)$$

## 1.3 Défauts et flancs de LED

Dans cette troisième section, seront discutés les défauts du GaN, qu'il s'agisse de défauts implantés lors de l'épitaxie, ou résultants de la présence d'une surface. Ensuite, une description de l'étape de singularisation des LED sera donnée, notamment pour souligner les défauts qu'elle peut introduire sur les flancs d'une LED, avant de conclure quant à l'importance de l'étalement du courant dans une LED polarisée.

### 1.3.1 Les principaux défauts du GaN

Introduire des défauts volontairement dans un semiconducteur peut permettre de contrôler son niveau de dopage. Cependant, des défauts seront aussi introduits involontairement dans le semiconducteur lors de l'épitaxie (ce qui pourra avoir pour effet de limiter l'IQE des LED). Il peut être question de défauts structuraux ponctuels dans la maille cristalline (lacunes atomiques ou anti-sites par exemple) voire de dislocations, ou encore d'atomes d'impuretés incrustés dans le matériau lors de la fabrication (involontairement). Sans parler du cas particulier des surfaces, qui fera l'objet d'une description plus approfondie par la suite.

La nomenclature des différents défauts qui peuvent exister dans le GaN est complexe, et cette partie aura donc simplement pour objectif de proposer une description de certains des principaux défauts<sup>14</sup>. La figure 1-18.a décrit certaines transitions causées par différentes impuretés dans le GaN. La figure 1-18.b propose quant à elle une description des niveaux générés par les principaux défauts structuraux du GaN  $E_z$ , généralement plus profonds que les défauts associés aux impuretés. De manière générale, les transitions d'excitons liés à des niveaux donneurs peu profonds causés par le dopant Si (introduit volontairement ou non) sont souvent observées [30]. Des complexes lacune azote ( $V_N$ )-hydrogène [30] ou de l'oxygène en substitution sur des sites azotes ( $O_N$ ) ( $\sim E_c - 35\text{meV}$ ) [5] pourraient également causer des niveaux donneurs peu profonds sous la bande de conduction. Ainsi, les lacunes azotes et les impuretés Si ou O, seraient vraisemblablement à l'origine du dopage n non intentionnel du GaN [31] (ce qui a notamment rendu difficile le dopage p pendant de nombreuses années, comme discuté auparavant).

Les défauts structuraux natifs dans le GaN induisent généralement des niveaux à charges multiples plus ou moins profonds dans le gap (figure 1-18.b). Il serait majoritairement question de lacunes gallium ( $V_{Ga}$ ) dans du n-GaN, associées à l'apparition de niveaux accepteurs, et de lacunes azotes ( $V_N$ ) dans du p-GaN, générant des niveaux donneurs [28]. En raison d'une énergie de formation élevée, les défauts de type anti-site ou interstitiel ne seraient pas majoritaires ( $Ga_N$ ,  $N_{Ga}$ ,  $Ga_i$ ,  $N_i$ ). Les niveaux profonds causés par des lacunes  $V_{Ga}$ , ou des complexes  $V_{Ga}-O_N$  [32] pourraient être à l'origine de la bande jaune de luminescence du GaN. Il pourrait également être question de complexes Mg-H ou de défauts structuraux, dans le cas d'empilement de plusieurs matériaux [33]. Des complexes lacune  $V_{Ga}-H$  ou  $V_{Ga}-O_NH$  pourraient également se former dans les couches GaN, ou InGaN, et introduiraient

<sup>14</sup> Pour les lecteurs intéressés, la référence [28] donne une revue de la littérature très complète à propos de la luminescence des défauts dans le GaN. La référence [29] propose également un état de l'art des défauts.

l'apparition de niveaux profonds, qui pourraient impacter significativement l'efficacité des LED GaN/InGaN. L'apparition de tels complexes serait facilitée par la présence d'oxygène pendant la croissance, et serait aussi plus marquée lorsque le taux d'indium de la couche InGaN augmente [34]. Les couches d'InGaN sont généralement sujettes à la présence de nombreux défauts structuraux comme les *v-pits* en raison de fortes contraintes de croissance. Cependant, il est possible qu'ils n'impactent pas nécessairement l'efficacité des LED GaN/InGaN au premier ordre, pour des raisons encore débattues par la littérature, ce qui est davantage discuté en annexe A.4 (diffusion des porteurs et effets de localisations, auto-passivation des dislocations...).

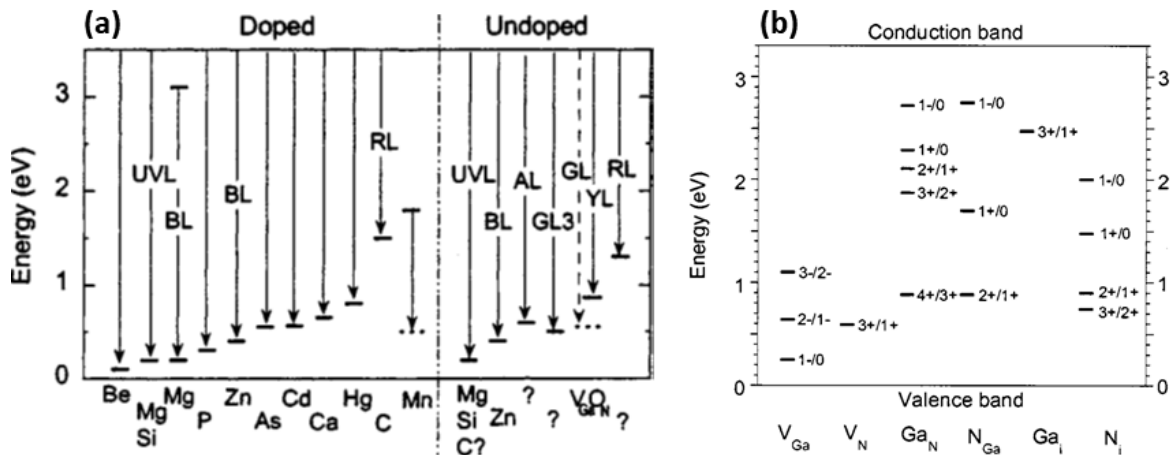


Figure 1-18 : exemples de transitions possibles dans du GaN (a) pour les impuretés majeures [28] ou (b) pour les principaux défauts structuraux dans du GaN [28].

### 1.3.2 Propriétés de surface du GaN

A la surface d'un semiconducteur, le réseau atomique du matériau est interrompu brusquement. Les atomes sont alors privés d'une liaison avec un atome voisin et des liaisons pendantes, propices à l'adsorption de contaminants ou d'humidité (H<sub>2</sub>O), apparaissent [35]. Il peut également être question d'une reconstruction de surface si ces liaisons s'apparient les unes aux autres. Dans tous les cas, la symétrie du cristal est brisée et des états électroniques plus ou moins profonds peuvent être créés dans le gap du semiconducteur, similairement aux niveaux de défauts dans le volume de semiconducteur (*bulk*) précédemment décrits. Par conséquent, les surfaces sont généralement le lieu d'une forte concentration (très localisée spatialement) d'états parasites. Si ces états de surfaces sont présents en trop grande concentration, il peut d'ailleurs être question d'un ancrage du niveau de Fermi au centre du gap (ou *pinning* [36]), telle que l'illustre la figure 1-19 ci-après. A l'équilibre thermodynamique, cela se traduit par l'apparition d'une courbure des bandes, et donc d'un potentiel non nul en surface. Les porteurs vont alors s'y accumuler localement, ce qui pourra conduire à l'apparition d'une charge, dont le signe dépendra de la nature des états de surface, du dopage du semiconducteur, mais également, dans le cas du GaN, de sa polarité.

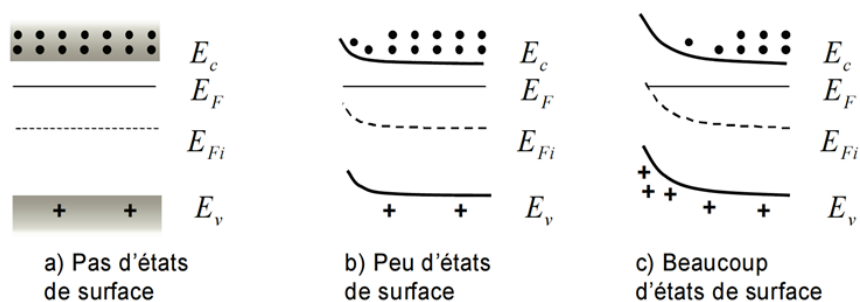


Figure 1-19 : représentation schématique de la structure de bandes en surface d'un semiconducteur de type n avec une concentration plus ou moins élevée d'états de surface ( $E_{Fi}$  correspond au niveau de Fermi intrinsèque) [12].

Comme pour les défauts de *bulk*, les niveaux parasites de surface peuvent aussi bien présenter un état de charge de type donneur que de type accepteur. L'ensemble des états de surface dans le gap est généralement décrit par une distribution d'états équivalente ( $D_{it}$ ) par souci de simplification. Les états seront alors considérés de type donneur sous un niveau d'énergie neutre  $E_0$ , et de type accepteur au-dessus, comme l'illustre la figure 1-20. Hors équilibre, la position du niveau de Fermi par rapport à ce niveau neutre permet de définir le signe de la charge de surface.

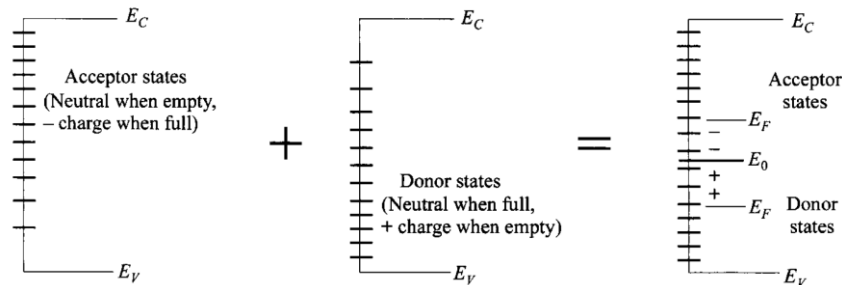


Figure 1-20 : description de la densité équivalente d'états aux surface (ou aux interfaces) pour des systèmes avec des niveaux donneurs et accepteurs. Le niveau  $E_0$  de la densité équivalente d'états est définie de sorte que la charge totale de surface est négative si  $E_F > E_0$ , et positive dans le cas contraire [37].

Dans le cas du GaN, la densité d'états de surface<sup>15</sup> est relativement élevée (généralement de l'ordre de  $10^{11} - 10^{13} eV^{-1} \cdot cm^{-2}$ , comme nous pourrions le voir lors du chapitre 4).

Il peut s'agir de niveaux de défauts intrinsèques à la surface elle-même, par exemple résultant d'une certaine reconstruction de la surface (sans autres défauts ou impuretés). Segev et Walle [38] montraient par simulation que pour des ratios Ga/N modérés, le niveau de Fermi est ancré à 0.5–0.7 eV sous le minimum de la bande de conduction (CBM pour *Conduction Band Minimum*) pour les plans *c* (0001) ou les plans non polaires (*a* et *m*), principalement en raison de liaisons pendantes Ga. Dans le cas de surfaces riches en gallium, il serait cette fois-ci ancré à 1.8eV au-dessus du maximum de la bande de valence (VBM), notamment en raison de la présence de liaisons métalliques Ga-Ga. Dans le cas de surfaces InN (0001), l'ancrage du niveau de Fermi se produirait en raison d'états de surface localisés à 0.6eV au-dessus du CBM. Dans le cas d'InN riche en indium, cet effet se produirait que la surface soit polaire ou non, en raison de la présence d'une couche d'In métallique en surface (sans retrait après croissance, cette couche générerait une accumulation d'électrons en surface).

Des défauts additionnels peuvent être présents en plus de la reconstruction de surface. Il pourra s'agir de défauts structuraux (comme les dislocations), mais également de défauts relatifs à l'oxydation native du GaN ou à l'adsorption d'impuretés diverses (comme le carbone ou l'hydrogène). En effet, une surface native de GaN plans *c* (0001) (la face supérieure d'une LED GaN) présenterait généralement des traces d'oxygène, de carbone ou d'hydrogène. Il peut être question de terminaisons de surface Ga-O voire Ga-OH [39], ainsi que de liaisons CO, ou -CH [40]. L'oxyde de gallium serait présent sous la forme  $Ga_2O_3$  [41], [40], ou éventuellement GaON [40], bien qu'il semble plus probable qu'il s'agisse majoritairement d'une phase  $GaO_x$  désordonnée à température ambiante [42]. Un tel oxyde aurait un gap de seulement 2eV [43], par opposition au 4.4eV d'un  $Ga_2O_3$  en volume [44]. En fait, l'oxydation de la surface conduirait à l'apparition d'états donneurs, qui s'étendraient plus ou moins dans le gap selon le désordre dans l'oxyde [43]. Autrement dit, l'oxydation des surfaces conduira très certainement à une dégradation des performances dans les composants optoélectroniques (niveaux parasites dans le gap et recombinaisons SRH).

A l'air ambiant, le GaN serait plus réactif aux molécules d'oxygène qu'aux molécules d'eau [41] (la couverture en espèce -OH serait seulement de 0.75 monocouche [45]). L'oxydation serait favorisée par la présence de liaisons pendantes de gallium, qui offriraient des sites favorables à l'adsorption d'oxygène (en raison d'une forte différence d'électronégativité) [41], [40].

<sup>15</sup> Il s'agit en fait d'une densité d'états d'interface, car la  $D_{it}$  est généralement évaluée via l'utilisation de structures MIS (métal-isolant-semiconducteur), ce qui sera d'avantage discuté lors du chapitre 4.

L'oxydation native du GaN s'étend certainement sur une profondeur très limitée, notamment si on considère qu'une oxydation forcée sous  $O_2$  à une température inférieure à  $800^\circ C$  conduit à un oxyde type  $GaO_x$  ou  $Ga_2O_3$  peu cristallin d'environ  $0.9nm$  d'épaisseur [42], [43]. Une température plus élevée serait requise pour conduire à la formation d'une couche d'oxydation  $Ga_2O_3$  plus épaisse polycristalline ( $<10nm$  à  $900^\circ C$ , environ  $100nm$  à  $1000^\circ C$ ) [42], [44]. La croissance de l'oxyde se ferait alors par grains, vraisemblablement à partir des sites de défauts sur la surface (il pourrait notamment être question d'une migration de  $GaO_x$  vers les grains  $Ga_2O_3$  [42]). Il est notamment possible que le gallium soit davantage oxydé dans des défauts de type *v-pits*<sup>16</sup>, dont la présence impacterait alors le niveau d'oxydation global de la surface [41]. Après une désoxydation (aspect discuté dans le chapitre 2), la surface retrouverait son état d'oxydation initial rapidement après exposition à l'air (constat observé après 10 jours pour la référence [46]).

La présence et le sens de la polarisation intrinsèque (plans polaires, de polarité Ga ou N, ou non polaires) peuvent être à l'origine d'une réactivité plus ou moins accrue à l'oxygène, ce qui aura son importance dans une LED (notamment sur ses flancs). Même sous ultraviolet, les surfaces de GaN ( $000\bar{1}$ ) (polarité azote) seraient plus réactives et sensibles à un résidu de gaz contaminant. L'oxygène s'y adsorberait davantage pour former des liaisons Ga-O, comparativement aux surfaces Ga dont l'état d'oxydation serait plus stable en condition aqueuse [47], [48]. Alors qu'une surface type *c* de polarité Ga présenterait une certaine stabilité chimique, la réactivité pendant une gravure humide serait accrue dans le cas de surfaces N (notamment en raison d'une force répulsive plus faible pendant la gravure comparativement aux surfaces Ga) [49].

Sinon, selon Mishra et al. [50], une couche de GaN polaire (plans *c*) présenterait un niveau d'oxydation de type Ga-O plus important qu'une couche non polaire (plans *a*). La direction *c* combinée à la polarité Ga observée sur leur surface ( $0001$ ) serait plus favorable à l'adsorption d'oxygène (différence importante d'électronégativité entre le gallium et l'oxygène). La terminaison Ga et le niveau de Fermi de leur film polaire ( $E_c-0.7eV$ ) seraient cohérent avec la présence de liaisons pendantes Ga ou de lacunes azotes, généralement associées à la présence d'états de surface à environ  $0.5-0.7eV$  sous la bande de conduction [50], [41]. Un film polaire présenterait également des défauts structuraux de type *v-pits*, qui pourraient être causés par la présence d'une charge de surface qui compense la polarisation (et également les contraintes) [50]. On pourra toutefois noter que pour Zhong et al. [49], les plans *m* non polaires (majoritairement exposés sur les flancs de LED) seraient moins stables chimiquement face à l'environnement, et pourraient s'oxyder plus facilement à l'air, comparativement aux plans *a*. Auzelle al. [51] modèrent davantage leurs propos à ce sujet, puisqu'ils observent des effets similaires sur les plans *c* ( $0001$ ) ou *m* ( $1\bar{1}00$ ) après différentes étapes de traitement de surface (leur surface type *m* semble quand même légèrement plus oxydée après un plasma  $O_2$  que la surface polaire). Les plans *r* semi-polaires présenteraient par contre une grande stabilité sous une ambiance fortement acide, basique ou oxydante (pour des raisons encore peu claires) [49]. Autrement dit, dans une LED GaN (Wz), l'oxydation de la face supérieure sera peut-être différente de celle des flancs.

### 1.3.3 L'étape de singularisation : la gravure du GaN

Un fois l'épitaxie réalisée, l'empilement semiconducteur doit être gravé localement pour singulariser des LED unitaires. La forte énergie de liaison dans les III-nitrures ( $8.92eV/atome$  pour le GaN) et le manque d'anisotropie des gravures par voie humide rend l'utilisation de techniques de gravure sèches (plasmas) quasi-obligatoire à l'échelle industrielle [52]–[55]. Il peut être question d'une pulvérisation physique des couches (bombardement ionique), d'une gravure par réaction chimique (avec les radicaux du plasma), ou plus généralement d'une combinaison des deux. Il est par exemple possible de graver le GaN par CCP-RIE (*Capacitively Coupled Plasma Reactive Ion Etching*, souvent qualifié simplement de RIE), ou avec un plasma haute densité, tel que généré par un système ECR (*Electron Cyclotron Resonance*) ou ICP-RIE (*Inductively Coupled Plasma RIE*) [56]. Ce qui différencie

<sup>16</sup> Défauts structuraux caractérisés par une forme en V, correspondant à l'émergence d'une dislocation.

l'ICP-RIE de la CCP-RIE, c'est qu'il est possible de contrôler séparément la densité du plasma (puissance ICP RF) et l'énergie des radicaux (puissance RF cathode, qui génère une tension DC accélérant les ions vers le substrat à graver). Pour cette raison, la gravure ICP-RIE est très largement utilisée pour la singularisation des LED GaN<sup>17</sup>. Plusieurs chimies de gravure peuvent être employées. Avec des plasmas à base d'Ar, d'H<sub>2</sub>, de N<sub>2</sub> ou d'He purs, il sera plutôt question d'un bombardement ionique (pulvérisation). Au contraire, les plasmas chlorés plus largement utilisés permettent d'introduire une composante chimique de gravure, en plus du bombardement ionique (dissociation du GaN en espèces GaCl<sub>x</sub> et N<sub>2</sub> plus ou moins volatiles). Il est très souvent question de mélange Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>/Ar, ou encore simplement Cl<sub>2</sub>/Ar (ou Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>). Similairement, il est également possible de graver le GaN avec des chimies fluorées (CHF<sub>3</sub>, CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub>...), voire avec d'autres alternatives à base de silicium comme SiCl<sub>4</sub> ou encore avec du méthane (CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>).

Il est globalement admis que les gravures plasmas génèrent quasi-systématiquement des dommages (même si les III-V nitrures seraient globalement plus résistants que les autres III-V de par leur plus grande stabilité mécanique et chimique [57]). En effet, le bombardement ionique conduirait à une augmentation du désordre structural des couches de surfaces, comme le soulignent Chen et al. [58] par mesures XRD. Une désorption préférentielle de l'azote (plus léger) est très largement rapportée dans la littérature, et ce, quelle que soit la chimie de gravure [53], [57]–[65]. Elle serait causée par le bombardement, mais également par une désorption plus limitée des sous-produits GaCl<sub>x</sub> lors d'une gravure en plasma chloré (pression de vapeur des composés NCl<sub>x</sub> ou N<sub>2</sub> plus élevée [65]). Ces surfaces endommagées riches en liaisons pendantes de Ga présenteraient une réactivité accrue à l'atmosphère ambiante (et aux impuretés), et notamment à l'oxygène. Initialement localisé en surface, l'oxygène serait détecté en quantité non négligeable sur 100Å de profondeur après gravure CCP-RIE du GaN en BCl<sub>3</sub> [66], ce qui se traduit (sans surprise) par l'apparition de centres SRH [59]. D'autre part, les lacunes d'azote seraient associées à l'introduction de pièges donneurs proche du minimum de la bande de conduction, conduisant à un dopage n non intentionnel des surfaces. L'ionisation de ces états pourrait notamment induire une modification du potentiel de surface en raison de l'apparition d'une charge positive [62]. Dans le cas d'une LED [63] ou d'une simple jonction p-n singularisées [53], cela pourrait conduire à l'apparition de lignes de courants de fuites (mésas enveloppées d'un réseau de pièges donneurs). Certaines études rapportent également l'apparition de niveaux pièges accepteurs profonds dans le gap [57], [58], [60] (ou une variation de leur distribution [58]). Ces différents effets se traduiraient par une augmentation de la tension de fonctionnement des LED, en raison d'une compensation locale du dopage effectif du p-GaN [60]. D'ailleurs, certaines études suggèrent que l'hydrogène devrait être exclu des plasmas de gravure [60]. En effet, il passiverait les sites accepteurs [61], et un plasma H<sub>2</sub> pur générerait plus de dommages sur les flancs qu'un plasma Ar, car ils seraient alors exposés à un flux plus uniforme d'atomes d'hydrogène neutres causant des lacunes d'azote [60]. Et ce, même si les ions Ar plus lourds génèrent potentiellement plus de dommages (bombardement) dans le plan, comme le soulignent Cao et al. [64].

Ce qui souligne d'ailleurs la particularité de l'étape de singularisation des LED planaires : l'endommagement des flancs par l'étape de gravure diffère nécessairement de celui subit par une surface plane gravée avec une incidence normale. En effet, l'endommagement des flancs va fortement dépendre de la pente du flanc de gravure, mais également de la rétrodiffusion d'ions qui pourront heurter les flancs après une première collision, même si ces derniers sont parfaitement verticaux. En tout cas, dans le plan, Minami et al. [54] montrent par simulation que lors d'une gravure ICP-RIE Cl<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub>/Ar, les dommages physiques ne pourraient excéder 2nm (les ions ne peuvent théoriquement pas être implantés très profondément). Toutefois, ils estiment expérimentalement une profondeur impactée de l'ordre de 60nm, et expliquent que les UV produits par le plasma (notamment associés aux espèces SiCl<sub>x</sub>/GaCl<sub>x</sub>, voir la figure 1-21) pénétreraient jusqu'à 100nm [54]. Des phénomènes de

---

<sup>17</sup> Aussi, la gravure CCP-RIE est peu utilisée pour la fabrication de LED car plus lente, comparativement à l'ECR ou encore à l'ICP-RIE (environ 5000 Å/min vs 1000 Å/min en CCP-RIE) [53].

canalisation des ions de faibles énergies ou de diffusion rapide des défauts pourraient également expliquer ces profondeurs impactées de l'ordre de 100nm [53]. D'ailleurs, d'autres études confirment la tendance et montrent que dans le cas d'une surface plane de p-GaN gravée en  $\text{BCl}_3$ , la stœchiométrie Ga:N serait modifiée sur 60nm d'épaisseur [62]. Pour une gravure principalement physique de couches GaN non intentionnellement dopé ou de p-GaN (plasmas Ar,  $\text{H}_2$  ou  $\text{N}_2$ ), la profondeur impactée serait aussi estimée à 40-60nm (par gravure humide jusqu'à rétablissement des propriétés électriques du matériau) [52], [64].

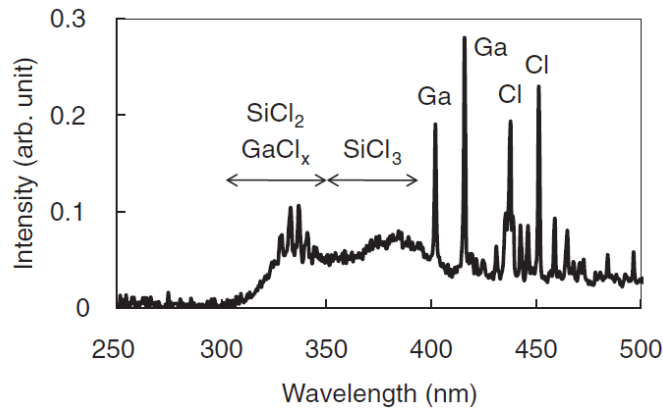


Figure 1-21 : spectre d'émission d'un plasma  $\text{Cl}_2/\text{SiCl}_4/\text{Ar}$ , soulignant l'émission UV associée aux espèces  $\text{SiCl}_x$  ou  $\text{GaCl}_x$  [54].

Pour minimiser l'endommagement des surfaces, notamment des flancs de LED, il peut s'avérer important de s'intéresser plus finement aux mécanismes régissant la gravure plasma. De manière générale, l'endommagement va fortement dépendre du bombardement ionique des surfaces. Comme la littérature le rapporte souvent, ce dernier est corrélé à la tension DC d'auto-polarisation du plasma (puissance RF cathode), accélérant plus ou moins les ions vers le substrat [57], [58], [66], [67]. Dans le cas d'une gravure ICP-RIE, la puissance ICP-RF aurait également son importance, puisqu'elle contrôle le flux d'ions auquel la surface sera exposée [64], [68]. Yang et al. [60] observent toutefois que, dans le cas d'une LED, l'endommagement ne varie pas linéairement avec cette puissance et finit par saturer. En effet, la densité d'ions dans le plasma augmente avec la puissance ICP-RF jusqu'à écranter la tension DC, ce qui finit par induire une diminution de l'énergie des ions [60]. Logiquement, ces deux paramètres auront également une incidence sur la vitesse de gravure [55], [67], qui tendra à saturer pour une densité d'ions trop importante [55].

Il est important de noter que l'énergie procurée aux ions (puissance RF cathode) gouvernera l'anisotropie de la gravure, ce qui aura toute son importance pour une gravure de singularisation [55]. La puissance RF doit être suffisante pour permettre une bonne anisotropie, mais si l'énergie des ions est trop importante, ces derniers diffuseront davantage, et auront plus de chance de causer des collisions énergétiques sur les flancs [53], [69]. Comme dans le plan, cela va potentiellement générer des défauts (lacunes d'azote par exemple), et pourra causer une rugosité non souhaitable sur des flancs de LED (plus de surface, donc plus de défauts) [53], [69] ; bien que ce type d'endommagement puisse aussi permettre une meilleure extraction des photons [63] (malgré une baisse d'efficacité globale). Il faut donc trouver un équilibre permettant d'apporter la bonne dose de bombardement ionique, comme l'illustre la figure 1-22.

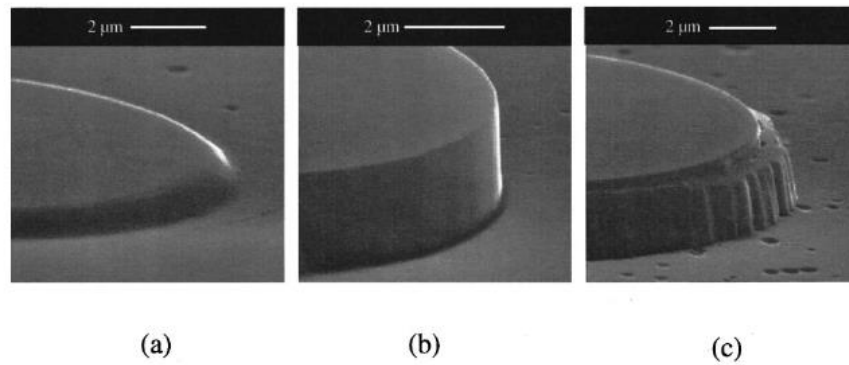


FIG. 3. SEM micrographs for GaN etched at (a)  $-50$ , (b)  $-150$ , and (c)  $-300$  V dc bias. ICP etch conditions were 32 sccm  $\text{Cl}_2$ , 8 sccm  $\text{BCl}_3$ , 5 sccm Ar, 500 W ICP source power, and 2 mTorr pressure.

Figure 1-22 : images SEM de flancs gravés avec un procédé ICP-RIE  $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{Ar}$  à différentes puissances RF (tension DC) [53].

Enfin, il peut être intéressant de s'intéresser plus spécifiquement aux mécanismes de gravure des chimies  $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3(\text{Ar})$ , notamment utilisées au CEA-LETI pour la singularisation des LED. Une gravure purement physique va induire du bombardement, et donc des défauts, et généralement une forte rugosité [61]. L'ajout de  $\text{Cl}_2$  à un plasma Ar prend alors tout son intérêt, puisque la composante chimique de gravure ainsi introduite peut permettre une auto-gravure de la couche détériorée, et donc une gravure globalement meilleure [61], sous réserve que la balance entre le flux d'Ar et de  $\text{Cl}_2$  soit bonne [70]. Rawal et al. [69] expliquent aussi que lors d'une gravure ICP-RIE, ajouter  $\text{BCl}_3$  à  $\text{Cl}_2$  induirait une réduction de la densité d'ions positifs et d'électrons dans le plasma, ce qui permettrait une gravure plus lisse avec moins de dommages ( $\text{BCl}_3$  aurait une énergie de dissociation plus grande, ce qui consomme de l'énergie [71], et serait plus électronégatif que  $\text{Cl}_2$ ). Cela permettrait notamment de réduire la vitesse de gravure car le taux de radicaux Cl neutres diminuerait (espèce réactive principalement responsable de la gravure du GaN, mais qui requiert un bombardement ionique additionnel pour briser les liaisons et faciliter la désorption des sous-produits de gravure). De manière générale, la pression doit aussi être suffisamment élevée pour réduire le libre parcours moyen (et l'énergie des ions) et éviter trop de collisions sur les flancs [53], [69]. D'ailleurs, un taux de  $\text{Cl}_2$  trop important ne serait pas adapté non plus, puisqu'il y aurait alors une gravure majoritairement chimique (érosion) [68], [71]. Une pression trop élevée ne serait pas non plus idéale car l'évacuation des sous-produits de gravure est alors limitée. D'ailleurs, dans le cas d'une gravure lente du GaN en  $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$ , une étude souligne la formation d'une phase  $\text{BN}_x\text{Cl}_y$  sur la surface si le flux de  $\text{BCl}_3$  n'est pas adapté [68]. Aussi, la référence [71] identifie quant à elle la présence de liaisons B-N ou plus simplement de résidus Cl. A ce propos, graver le GaN en ICP-RIE  $\text{Cl}_2$  [65] ou  $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$  [71] à une température plus élevée ( $400^\circ\text{C}$ ) permettrait d'optimiser l'évacuation des sous-produits  $\text{GaCl}_x$  [65], tout en s'affranchissant des résidus Cl ou B [71] (par ailleurs identifiés sur la surface jusqu'à  $230^\circ\text{C}$ ). D'ailleurs, selon la référence [65] les photons du plasma ne causeraient des dommages qu'à partir de  $500^\circ\text{C}$ .

Finalement, certaines équipes présentent également des méthodes de gravure alternatives, comme la LE4, pour *Low Energy Electron Enhanced Etching in DC Plasma* [72]. Cette méthode à très basse énergie (les espèces réactives arriveraient avec une vitesse thermique sur les surfaces) permettrait une gravure du GaN en chloré sans bombardements ioniques, ce qui minimiserait les dommages de surfaces. Malgré une vitesse de gravure plus lente que les autres méthodes plus traditionnelles, la LE4 permettrait de graver avec une bonne anisotropie, tout en minimisant la rugosité. Certaines équipes étudiaient également des solutions de singularisation sans gravure physique, pour la réalisation de microstructures émettrices de lumière [73]. Un traitement CCP-RIE  $\text{CHF}_3$  à température ambiante permettrait de singulariser des LED sans gravure physique. Selon eux, cela permettrait d'impacter l'extrême surface du p-GaN (sur environ 30nm) : désactivation des

dopants Mg par l'hydrogène et implantation d'atomes de fluor F qui entraînent une augmentation de barrière. Une émission de lumière localisée serait ainsi possible sans la présence de mésas.

### 1.3.4 Injection électrique – *spreading*

Pour fonctionner, un composant LED doit disposer de contacts électriques positif et négatif. La LED pourra alors être polarisée avec une différence de potentiel électrique, ce qui permettra de contrôler son fonctionnement en y injectant plus ou moins d'électrons et de trous, respectivement de son côté dopé n et de son côté dopé p. Le choix d'un contact est important pour maximiser l'efficacité d'injection, et doit donc se faire en fonction du semiconducteur<sup>18</sup>.

Dans une LED GaN VTF ou CC, toutes les faces ne peuvent pas être recouvertes de métaux non transparents pour des raisons évidentes. Si un contact pleine plaque est déposé d'un côté de la LED (recouvrant totalement la surface), un contact type grille ou plot sera plutôt déposé de l'autre côté, pour permettre l'extraction des photons.

Le contact restant devra donc satisfaire un compromis entre injection et recouvrement de la surface. En effet, une surface d'électrode faible est requise par rapport à la surface totale émissive de la LED, afin de limiter l'ombrage. Le courant aura donc une répartition verticale inhomogène dans la structure, tel qu'illustré sur la figure 1-23 ci-dessous.

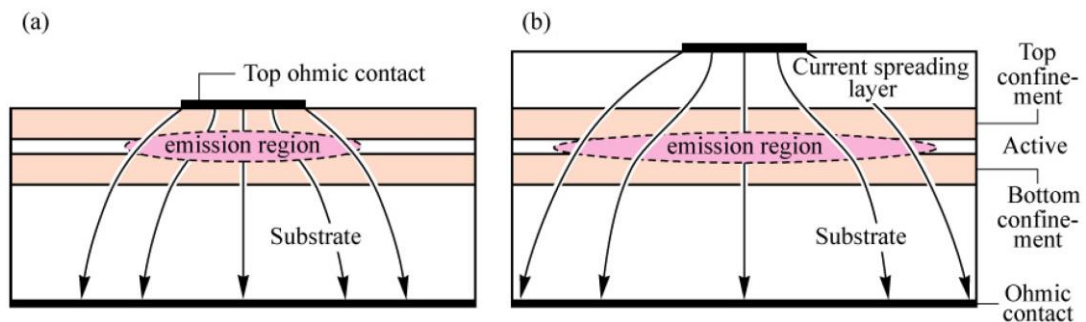


Figure 1-23 : illustration de l'étalement des lignes de courant sous un contact électrique (a) avec et (b) sans une couche supplémentaire permettant de mieux distribuer le courant [15].

A ce titre, la longueur de *spreading* est généralement définie pour évaluer l'efficacité de l'étalement des lignes de courant dans la structure. Cette grandeur représente la distance pour laquelle la densité de courant sous contact est réduite d'un facteur  $1/e$  en s'éloignant du contact. Plus elle sera grande, plus la densité de courant sera distribuée de manière homogène (notamment dans la zone active). Cette distribution sera aussi dépendante de la taille et de la position des contacts, ainsi que du semiconducteur lui-même, mais elle variera évidemment avec la tension de polarisation appliquée. Le *spreading* est une notion importante à considérer, puisqu'elle permettra d'évaluer la « visibilité » des surfaces latérales par les lignes de courant lors d'une injection électrique. Or, nous avons pu voir que les surfaces latérales gravées des LED GaN présenteront certainement de nombreux défauts (désordre structurel, mauvaise stœchiométrie, oxydation, impuretés ioniques...). Les propriétés optoélectroniques de la LED seront donc altérées en périphérie (lignes de conduction parasites, recombinaisons SRH...). L'efficacité globale de la LED va alors fortement dépendre du positionnement de ses contacts, ce qui, du point de vue de la réalisation technologique, sera d'autant plus difficile à optimiser que la dimension de la LED sera petite.

<sup>18</sup> Pour les lecteurs intéressés, l'annexe A.5 présente les 2 types principaux de contacts : Schottky ou ohmique.



## 1.4 Les $\mu$ LED : la problématique de la passivation

---

La dernière partie de ce chapitre a pour objectif de présenter le cas particulier des  $\mu$ LED, dont le développement relativement récent suscite fortement l'intérêt de la communauté scientifique. Une revue de littérature permettra d'abord d'étudier les propriétés des  $\mu$ LED GaN/InGaN. Cela permettra notamment d'illustrer certains de leurs atouts, mais également l'importante baisse d'EQE à laquelle elles sont confrontées, et qui constitue le cœur de la problématique de cette thèse.

### 1.4.1 Les $\mu$ LED

#### 1.4.1.1 Etat de l'art

Dans les années 2000, Jin et al. [74] étaient parmi les premiers à présenter une structure LED de taille micrométrique. Leur micro-disque de 12  $\mu\text{m}$  de diamètre comprenait un puit quantique InGaN/GaN et semblait délivrer une très bonne puissance optique tout en supportant des densités de courant plus grandes que dans des macro-LED, ce qu'ils attribuaient à un meilleur étalement du courant. Ils observaient également un léger décalage du spectre d'électroluminescence (EL) vers les hautes énergies (*blue-shift*) qu'ils attribuaient au remplissage des bandes et à une relaxation partielle des contraintes permise par les dimensions micrométriques des structures. Ils concluaient que l'efficacité quantique de leur composant par unité d'aire était meilleure en raison d'une meilleure gestion du courant injecté et d'effets liés à la taille micrométrique.

Peu de temps après, ils présentaient une structure avec 100 micro-disques LED à puits quantiques InGaN interconnectés de 9 et 12  $\mu\text{m}$  [75]. Là encore, ils montraient que l'efficacité quantique globale était 60% meilleure (par rapport à une macro-LED de taille équivalente à la structure complète). La puissance optique étant proportionnelle à l'IQE et à l'extraction lumineuse, ils en concluaient que ces 2 paramètres étaient améliorés, bien que l'effet lié à l'extraction puisse être plus important.

Un peu plus tard, ils observaient également que les caractéristiques I-V (courant-tension) des  $\mu$ LED se décalaient vers des valeurs de tension plus hautes [76]. Ils montraient également que le facteur d'idéalité des LED étudiées était inversement proportionnel à leur taille. Ils en concluaient que la part de recombinaisons non radiatives était croissante quand les diminutions des LED diminuaient, et qu'elles étaient principalement attribuées aux surfaces latérales des micro-disques.

En 2001, Dai et al. [77] comparaient les propriétés de micro-disques de 6  $\mu\text{m}$  à multi-puits quantiques InGaN avec celles de l'empilement LED avant structuration. Ils observaient un *blue-shift* des spectres de photoluminescence (PL) obtenus à basse température pour la structure en micro-disque, par rapport à ceux du substrat original (plus ou moins important selon le régime d'excitation laser). Ils observaient également une intensité de PL jusqu'à 10 fois supérieure pour les micro-disques (à fort régime d'excitation). Ils attribuaient en partie ces effets au remplissage des bandes, qui tend à entraîner une augmentation de l'énergie d'émission (d'autant plus important avec le confinement latéral dans des structures micro-disques). Ils supposèrent également que les contraintes dans les puits étaient partiellement relaxées en dessous d'une certaine dimension critique. La polarisation piézoélectrique intrinsèque étant alors réduite (d'autant plus que l'écrantage généré par les porteurs de charges à forte intensité d'excitation laser est grand). Les effets conséquents au QCSE seraient alors atténués (*red-shift* et séparation des fonctions d'ondes, voir l'annexe A.3), ce qui expliquerait, selon eux, le *blue-shift* et l'augmentation de l'intensité de PL observés.

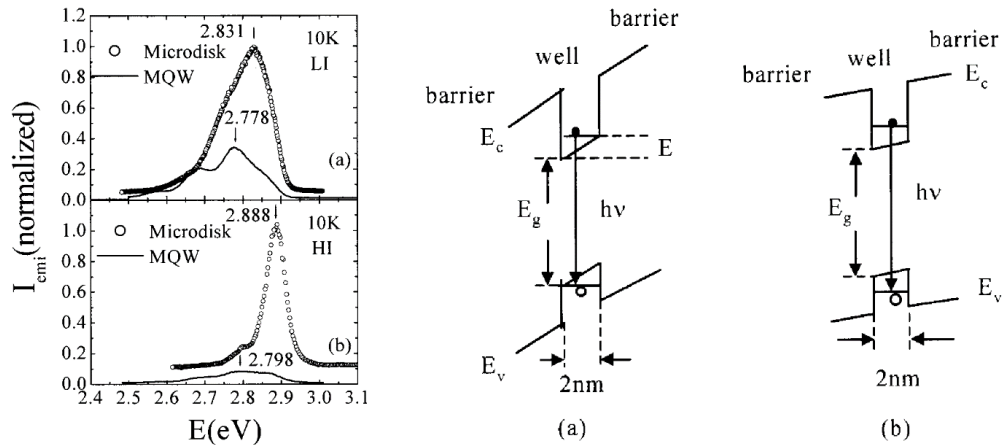


Figure 1-24 : à gauche, spectre de PL à 10K à faible (a) et forte (b) excitation laser pour les micro-disques et l'épitaxie MQW seule ; à droite, schéma de la structure énergétique pour les électrons et les trous dans un puit avec le champ piézoélectrique original (a) et réduit (b) [77].

En 2003, Choi et al. [78] observaient des résultats similaires sur des structures LED en micro-piliers, dont le diamètre varie entre 20 et  $4\mu\text{m}$  (intensité lumineuse inversement proportionnelle à la taille, « blue-shift »...). Cependant, ils montraient par spectroscopie Raman que la position du mode E2 (supposé le plus sensible aux contraintes) ne variait pas avec le diamètre des micro-piliers. Selon eux, il n'y aurait donc pas de relaxation de contraintes conduisant à un meilleur IQE dans les  $\mu$ LED pour ces dimensions. Ils supposaient plutôt que le *blue-shift* observé était uniquement causé par un fonctionnement des  $\mu$ LED à de plus hautes densités de courant (écranage du champ de polarisation piézoélectrique croissant avec la concentration de porteurs confinés dans les puits). D'autre part, l'augmentation de l'intensité d'émission serait quant à elle induite par une meilleure efficacité d'extraction pour la structure en micro-piliers. En effet, ils évoquaient l'existence de modes raisonnants à ces dimensions, permettant une diffusion de la lumière en périphérie des micro-piliers (*whispering gallery modes*, voir partie droite de la figure 1-25).

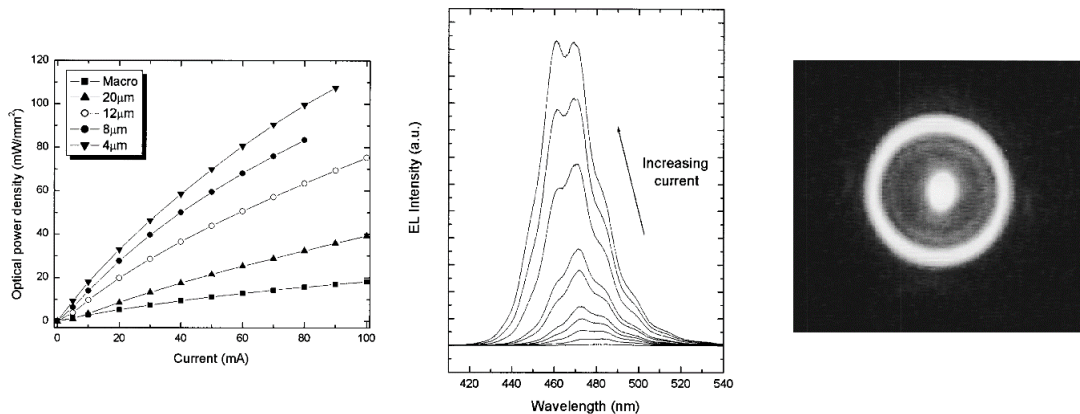


Figure 1-25 : à gauche, densité optique normalisée fonction du courant pour différents diamètres de micro-piliers. Au milieu, « blue-shift » observé avec une densité de courant croissante pour une LED de  $12\mu\text{m}$ . A droite, image optique d'un micro-pilier de  $12\mu\text{m}$  excité localement par un faisceau d'électron centré [78].

La même année, Jeon et al. [79] observaient également le décalage des caractéristiques I-V de  $\mu$ LED de  $20\mu\text{m}$  vers des valeurs plus hautes de tension, ainsi qu'une densité de puissance optique plus élevée. Ils attribuaient cela à une augmentation de l'extraction mais également à une meilleure gestion de la chaleur en raison du ratio surfaces latérales/volume actif plus grand des  $\mu$ LED. C'est d'ailleurs cohérent avec l'étude de Cho et al. [80], montrant que la chaleur interne générée par la jonction d'une LED entraînait une baisse de l'efficacité de recombinaison radiative et un *over-flow* électronique. Une meilleure dissipation thermique dans les  $\mu$ LED limiterait alors la baisse d'IQE qui en résulte. En 2010,

Gong et al. [81] mesuraient une diminution de la puissance à forte injection qu'ils attribuaient là encore à une augmentation de la température de jonction. De plus, ils observaient un *red-shift* du spectre pour ces fortes densités de courant, confortant leur hypothèse (baisse du gap avec la température selon la loi de Varshni). Cet effet étant moins marqué pour les LED les plus petites, ils concluaient également à une température de jonction plus faible quand la taille des LED diminue, ce qu'ils appuient expérimentalement (chauffage externe et mesure d'EL en pulsé, voir graphe de droite de la figure 1-26). Le plus grand ratio surfaces latérales/volume des  $\mu$ LED permettrait selon eux une meilleure dissipation thermique, ainsi qu'une augmentation de l'extraction lumineuse. D'autre part, ils estimaient également que des surchauffes localisées causées par du *current crowding* (saturations localisées du courant à forte injection) dans les pixels plus grands seraient à l'origine de températures de jonction plus élevées.

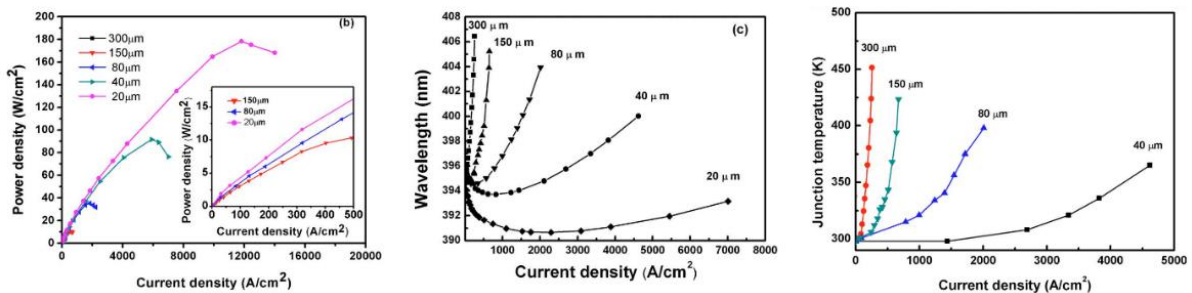


Figure 1-26 : à gauche, densité de puissance émise par les LED, au milieu, variation de la longueur d'onde du pic d'émission et à droite, température de jonction en fonction de la densité de courant et pour différentes tailles de LED [81].

D'après les travaux de Tao et al. [82], le phénomène de *droop* serait atténué pour les  $\mu$ LED (notamment si leur taille est inférieure à 40  $\mu$ m). Malgré les arguments de Choi et al., ils pensent à une relaxation des contraintes liée à l'effet de taille. A forte injection, régime pendant lequel les événements non radiatifs sont dominés par les recombinaisons Auger, ils observent que les LED les plus petites semblent présenter des durées de vie non-radiatives plus longues. Le nombre de recombinaisons Auger serait alors plus faible quand la taille des LED diminue. Selon eux, cela doit être associé à un effet de relaxation des contraintes. En raison d'une séparation plus forte des populations d'électrons et de trous dans les puits pour les grandes LED, les densités partielles de porteurs seraient plus élevées que dans les puits moins contraints des  $\mu$ LED : le nombre de recombinaisons Auger augmente. Ils justifient cela avec des mesures de cathodoluminescence (CL) à différents régimes d'injection entre le centre et le bord de LED de 10 et 100  $\mu$ m. Ils observent en effet un léger *blue-shift* entre le centre et le bord de LED à régime d'injection équivalent, qui serait représentatif de différences de contraintes internes. Cependant, un *blue-shift* plus important est observé entre les deux régimes d'injection de CL : l'écrantage du champ de polarisation interne généré par les porteurs permettrait une réduction plus importante du QCSE que celui permis par la relaxation des contraintes.

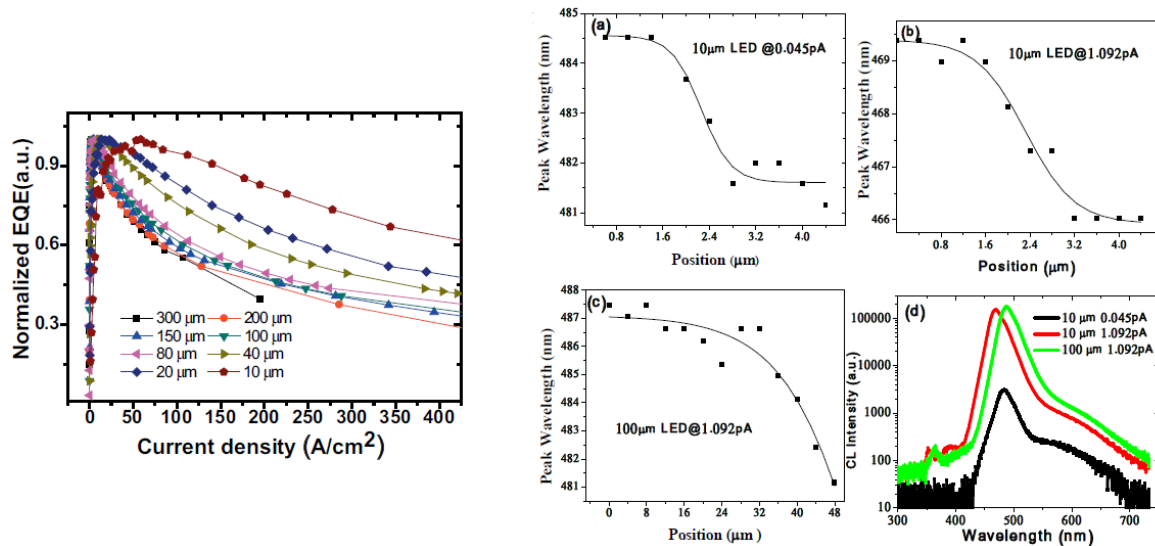


Figure 1-27 : à gauche, EQE en fonction de la densité de courant pour différentes tailles de LED et à droite, variation de la position spectrale du pic du signal en CL lorsque qu'on se déplace du centre au bord d'un pixel [82].

En 2012, Tian et al. [83] mesurent eux aussi un EQE meilleur à forte densité de courant. Ils l'attribuent à une meilleure répartition des porteurs dans la zone active grâce à un meilleur *spreading* dans les  $\mu$ LED. En effet, dans des macro-LED, le moins bon *spreading* du courant peut parfois induire des saturations localisées du courant à forte injection (*current crowding*), ce qui tend à générer beaucoup de recombinaisons Auger non radiatives, de l'*overflow* ou de la chaleur. L'extraction serait également meilleure pour des LED de très faibles dimensions (modes de cavités raisonnants pour  $d < 12 \mu m$ ). Cependant, ils observent aussi qu'à faible densité de courant, les EQE des LED les plus petites sont plus faibles (voir fig. 1-28). Le ratio périmètre-surfaces étant de plus en plus grand, les LED seraient plus sensibles aux défauts de bords qui agissent comme des centres de recombinaisons non radiatives de surface de type SRH. Aussi, ils ne mesurent pas de variation spectrale significative en PL pour leurs LED, dont le diamètre varie de 6 à 105  $\mu m$ . Ils considèrent donc que l'effet lié aux relaxations des contraintes est négligeable.

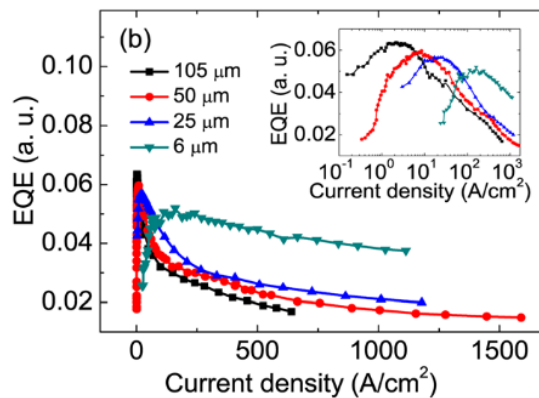


Figure 1-28 : EQE pour différentes tailles de LED [83]

Enfin, en 2017 au CEA-LETI, Olivier et al. [84], [85] étudiaient l'évolution des mécanismes de recombinaisons non radiatives en fonction de la taille des LED. Ils basent leur étude sur l'extraction des trois composantes du modèle ABC. Ils extraient le coefficient B (recombinaisons radiatives) par mesure du temps de vie des porteurs, corrélé majoritairement au taux de recombinaisons radiatives à basse température. À l'aide de mesures courant-tension-luminance (I-V-L) de LED dont la taille varie de  $500 \times 500$  à  $4 \times 4 \mu m^2$ , ils calculent les valeurs d'EQE afin de pouvoir déduire les valeurs des coefficients A et C (recombinaisons non radiatives types SRH et Auger). Pour cela, ils décorrèlent l'efficacité d'extraction (LEE) de l'IQE via des simulations de type tracé de rayons dans la LED. Ils obtiennent des

valeurs de LEE quasi-constantes pour toutes les tailles de LED et font le reste des calculs avec la valeur moyenne, supposant que l'extraction ne varie pas, ou très peu avec la taille. Or, il était montré par Choi et al. [78] que l'extraction était meilleure pour des  $\mu$ LED cylindriques, en raison de l'existence de modes résonnants à des dimensions suffisamment faibles. Bien que la géométrie carrée diffère ici, il pourrait être intéressant de faire la comparaison avec les résultats que donnerait une simulation prenant en compte les phénomènes ondulatoires auxquels les photons sont sujets, surtout à ces très faibles dimensions (interférences, modes résonnants...).

Ils calculent ainsi les coefficients A et C. Contrairement à ce que montraient Tao et Al. [82], le coefficient C ne varierait pas avec la taille des LED dans leur cas. Selon le modèle ABC qui attribue principalement le *droop* aux recombinaisons Auger, le *droop* serait alors indépendant de la taille des LED (à condition que l'épitaxie utilisée soit la même). Ils observent cependant une dépendance quasi-linéaire du coefficient A au ratio périmètre-surfaces (voir figure 1-29). L'IQE dépendrait fortement de la taille à faible densité de courant, en raison d'une proportion croissante de sites SRH quand la taille des LED diminue. Ils expliquent enfin que c'est un problème important à considérer pour la fabrication de  $\mu$ LED. En effet, il pourrait être primordial de gérer les étapes de gravure des mesas de sorte à minimiser les liaisons pendantes ou les défauts qui peuvent être générés et ainsi limiter le nombre de centres de recombinaisons SRH. A ce titre, ils expliquent que les techniques de passivation de flancs pourraient être très utiles afin de réduire les pertes liées aux recombinaisons non radiatives.

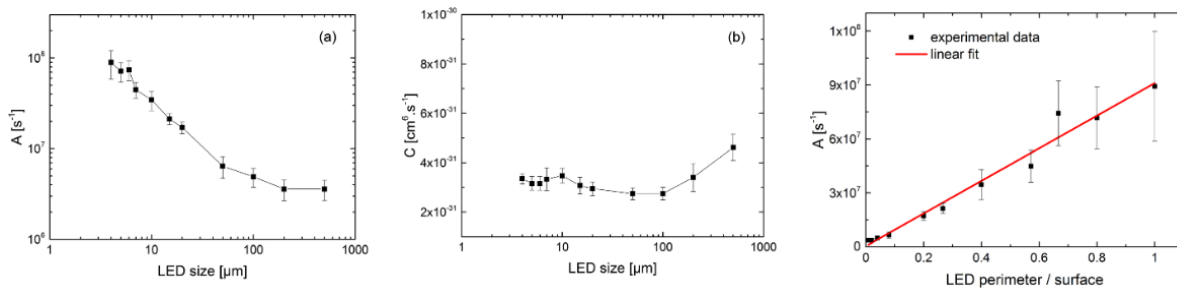


Figure 1-29 : calculs des facteurs A (à gauche) et C (au centre) en fonction de la taille des LED ; tracé de la dépendance linéaire du facteur A au ratio périmètre/surfaces [84].

Aussi, différentes études par modélisation parviennent à des résultats cohérents, c'est-à-dire que l'IQE des LED diminue avec la baisse des dimensions en raison d'une sensibilité accrue aux phénomènes SRH [86], [87]. Les modélisations de la référence [87] illustrent notamment l'impact d'une section endommagée en périphérie de LED sur les performances. En fait, sans aucun défaut de bords, l'IQE augmenterait avec la baisse des dimensions en raison d'un meilleur *spreading* du courant. Cependant, dans le cas réel, cet effet sera également à l'origine d'une sensibilité accrue aux surfaces latérales, et conduirait donc à une forte diminution de l'efficacité. Cette étude souligne notamment la problématique de l'injection des trous dans les  $\mu$ LED, qui seraient plus susceptibles d'être capturés par les niveaux de défauts sur les bords.

#### 1.4.1.2 Synthèse

Les  $\mu$ LED seraient capables de supporter des densités de courant beaucoup plus grandes que des LED de dimensions macroscopiques. Un meilleur *spreading* dans les  $\mu$ LED serait à l'origine d'une meilleure répartition des charges dans la zone active, permettant ainsi d'atteindre des densités de courants plus élevées. Tian et Al. [83] calculaient en effet une valeur théorique pour la longueur de *spreading* de l'ordre de 70  $\mu$ m. Il est ainsi aisé d'imaginer que des LED dont les dimensions sont inférieures à cette valeur bénéficieront d'une répartition plus homogène du courant dans leur zone active. Les phénomènes de *current crowding* sont ainsi potentiellement limités, d'autant plus qu'en raison d'un périmètre-surface beaucoup plus grand, la dissipation thermique serait également plus efficace. Les  $\mu$ LED se verraient ainsi conférées d'une meilleure gestion de la chaleur générée par leur jonction (déjà réduite grâce à la meilleure répartition des charges).

Les  $\mu$ LED seraient également capables d'atteindre des densités de puissance optique largement supérieures à des LED de plus grandes dimensions. Bien que cet effet puisse résulter principalement, ou tout du moins en partie de la meilleure gestion du courant et des plus fortes densités de courant dans les  $\mu$ LED, d'autres phénomènes sont également à considérer. Il est notamment rapporté que pour des  $\mu$ LED cylindriques, des modes résonnants (modes de galerie) existaient à de très faibles dimensions (typiquement  $<20\mu\text{m}$ ) et permettaient une meilleure extraction verticale. Cela serait peut-être moins le cas pour des LED de géométries différentes (cubique notamment) mais de plus amples investigations seraient à mener pour conclure à ce sujet. Il est probable également que les dimensions réduites des  $\mu$ LED permettent une relaxation des contraintes internes au semiconducteur. Ce phénomène, qui entraînerait une réduction de la polarisation piézoélectrique interne du GaN, aurait pour conséquence d'atténuer l'impact du QCSE à l'intérieur des puits quantiques et ainsi d'améliorer l'IQE des  $\mu$ LED. En revanche, les avis à ce sujet divergent et il n'est pas vraiment possible de conclure dans l'absolu pour le moment.

Globalement, les propriétés électro-optiques des  $\mu$ LED semblent donc particulièrement adaptées aux nouvelles applications d'affichage qui nécessitent de fortes luminances et de bonnes résolutions sur des surfaces réduites. D'après Jiang et al. [88], l'angle de vue que permettent les  $\mu$ LED serait également très bon (ils mesuraient un cône d'émission assez large  $\sim 100^\circ$ ). En revanche, malgré des atouts intéressants, les  $\mu$ LED souffrent d'une efficacité réduite. Les avis concordent globalement dans la littérature à ce sujet : l'IQE des LED diminue avec leurs dimensions, et notamment pour les faibles densités de courant [89]. Le ratio périmètre-section des  $\mu$ LED étant beaucoup plus grand, elles seraient alors beaucoup plus sensibles aux recombinaisons de surface type SRH induites par les défauts de bords, ce qui entraînerait une baisse d'IQE.

## 1.4.2 Les surfaces dans les LED & les $\mu$ LED

### 1.4.2.1 Les recombinaisons aux surfaces

Dans le cas d'un modèle basé sur la diffusion, l'équation de continuité pour les électrons peut s'écrire [15]:

$$\frac{\partial \Delta n(x, t)}{\partial x} = G - \frac{\Delta n(x, t)}{\tau_n} + D_n \frac{\partial^2 \Delta n(x, t)}{\partial x^2}$$

Avec  $\Delta n(x, t)$  la population d'électron en excès et  $G$  un taux de génération de porteurs libres fixe ( $D_n$  est le coefficient de diffusion des électrons). En surface du semiconducteur ( $x = 0$ ), les porteurs se recombinent plus rapidement à cause des nombreux états parasites (radiativement ou non). Il est alors possible d'écrire la condition aux limites suivante :

$$qD_n \left. \frac{\partial \Delta n(x, t)}{\partial x} \right|_{\text{surface}} = qS \Delta n(x, t) \Big|_{\text{surface}}$$

Dans cette équation, le coefficient  $S$  est défini comme la vitesse de recombinaison de surface. Il traduit la capacité des surfaces à induire des recombinaisons SRH. Typiquement de l'ordre de  $5 \times 10^4 \text{ cm/s}$  pour le GaN [15], elle sera très faible dans le cas de surfaces sans état parasite, et tendra au contraire vers l'infini dans le cas de fortes concentrations de niveaux de défauts.

On peut montrer par résolution de ce système d'équations que [15]:

$$n(x) \propto 1 - \frac{\tau_n S \cdot \exp(-x/L_n)}{L_n + \tau_n S}$$

Autrement dit, plus la vitesse de recombinaison en surface sera élevée, et plus la décroissance de la concentration de porteur proche de la surface sera rapide. C'est ce que traduit la figure 1-30 ci-après. Il est également important de noter que le « début » de cette décroissance sera fixé au premier ordre par la longueur de diffusion des porteurs, qui n'est pas négligeable dans le GaN (bien que largement inférieure à d'autres matériaux III-V). A titre d'exemple, la longueur de diffusion typique des porteurs minoritaires dans du n-GaN serait de l'ordre de 250nm [90] et varieraient entre 80 et 160nm pour du p-GaN selon les conditions d'épitaxie [91]. C'est plus complexe dans des puits quantiques InGaN car des effets additionnels de localisation sont peut-être à l'œuvre (ce qui sera davantage discuté ultérieurement). Selon le régime d'injection ou d'excitation, l'ordre de grandeur de 100nm pourrait néanmoins s'avérer valable [92], bien qu'une étude récente souligne la possibilité pour des longueurs de diffusion beaucoup plus grandes dans les puits InGaN (de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{m}$ ) [93]. L'intensité de luminescence dans une LED sera proportionnelle à la concentration de porteurs. Par conséquent, il paraît plausible qu'en périphérie de LED la luminescence subisse une décroissance plus ou moins sévère selon l'état des surfaces, et qui débutera plus ou moins profondément dans le volume de semiconducteur selon la longueur moyenne de diffusion des porteurs.

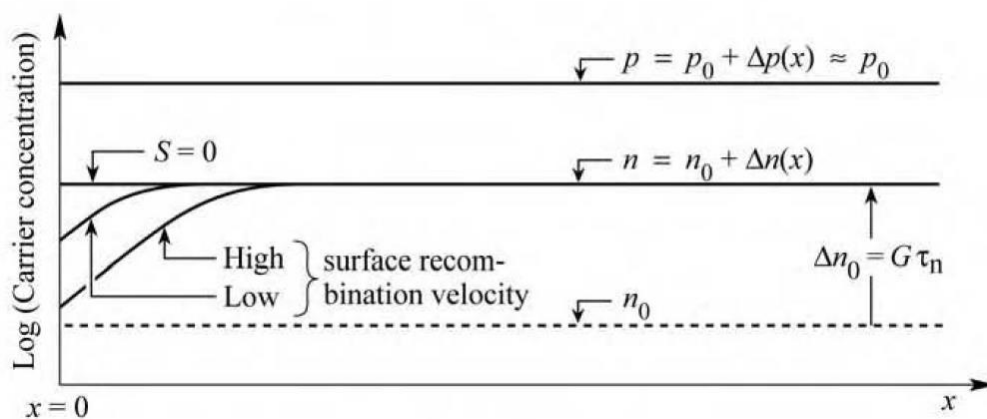


Figure 1-30 : profils de concentration de porteurs en s'éloignant de la surface ( $x=0$ ) pour un semiconducteur dopé p, avec différentes vitesses de recombinaisons de surface ( $S$ ) [15].

#### 1.4.2.2 L'effet de taille

Le ratio périmètre-section (par ailleurs égal au ratio surfaces latérales-volume) varie en  $4/d$  pour une méso de géométrie carré ou circulaire. Par conséquent, la variation n'est pas linéaire et le ratio augmente fortement pour les dimensions les plus faibles (voir figure 1-31 ci-après). Cet effet purement géométrique traduit la proportion croissante de surfaces latérales présentées par l'objet, comparativement au volume, lorsque les dimensions diminuent fortement. Il est alors raisonnable de considérer qu'une LED sera davantage impactée par ses propriétés de surface lorsque ses dimensions diminuent. Or, nous avons pu voir en section 1.3 que les flancs de LED sont très certainement le lieu d'une forte concentration de défauts. En effet, la surface constitue par définition une imperfection, et le GaN semble systématiquement oxydé à température ambiante (et ce quels que soient les plans atomiques). D'autant plus que la gravure de singularisation génère très certainement de nombreux autres défauts, potentiellement plus profonds dans le matériau, comme discuté en 1.3.3.

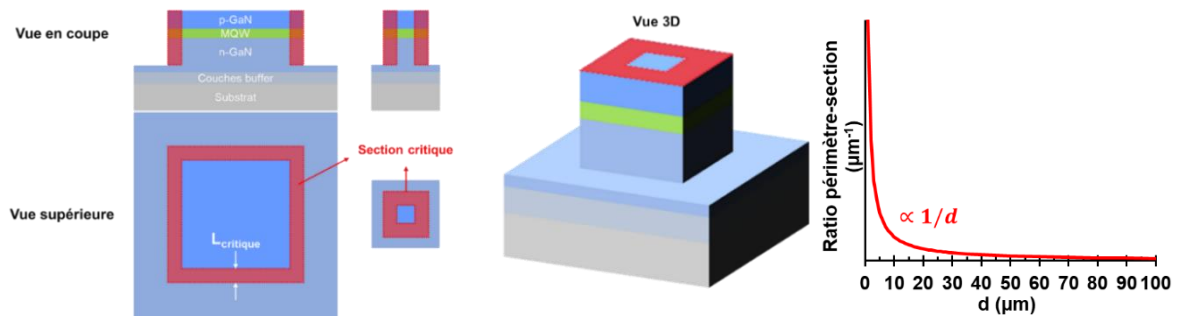


Figure 1-31 : représentation d'une mesa LED avec une section critique périphérique et ratio périmètre-section pour une LED de largeur  $d$  et de géométrie carré ou cylindrique.

Il est donc plutôt cohérent d'observer cette baisse d'efficacité pour les  $\mu$ LED, puisque quand les dimensions de la LED diminuent, une part proportionnellement croissante du courant effectif sera ponctionnée par des phénomènes non radiatifs en raison des défauts de bords. En fait, il est même plausible de considérer que pour une certaine dimension critique, la  $\mu$ LED sera impactée par ses surfaces en tout point de son volume. En effet, en raison d'une longueur moyenne de diffusion non négligeable, un porteur aura une probabilité importante d'interagir avec un piège de surface jusqu'à une certaine profondeur dans le composant. Une LED présenterait alors une section centrale, à travers laquelle circule un courant de recombinaisons majoritairement radiatives, tandis que dans une section périphérique « critique » la LED serait très sensible aux recombinaisons SRH (parties en rouge sur la figure 1-31 ci-dessous). Cette section pourrait typiquement être définie à partir du profil de décroissance de la concentration de porteurs (et donc de luminescence) de la partie précédente (en fixant un niveau seuil arbitraire). Comme discuté, la largeur de cette section critique ( $L_{critique}$  sur la figure 1-31) dépendra de la longueur de diffusion des porteurs, que l'on peut considérer constante pour un matériau, un régime de fonctionnement et une température donnés. D'autre part, elle dépendra de l'état des surfaces. Autrement dit, de la densité et de la nature des pièges de surface pouvant conduire à des phénomènes non radiatifs de type SRH. Ces différents aspects étant indépendant de la taille de la LED, cette longueur critique est vraisemblablement invariante avec les dimensions du composant. Ainsi, pour une LED de largeur  $d$ , une limite naturelle apparaît pour  $d \leq 2L_{critique}$ . En effet, à partir de cette dimension, la section périphérique critique domine l'intégralité de la section totale. Un porteur présente alors, en tout point de la LED, une probabilité importante de se recombiner non radiativement sur les flancs.



## 1.5 Objectif de la thèse

---

Le récent développement des  $\mu$ LED à base de GaN/InGaN est confronté à la problématique d'une baisse sévère d'efficacité EQE de fonctionnement. Cet effet est causé par les défauts sur les flancs de semiconducteur, générés en grande partie par l'étape de singularisation des LED, et qui impactent davantage les LED micrométriques en raison d'un effet de taille. Afin de développer des composants plus efficaces énergétiquement, il devient impératif de trouver des solutions pour réduire le nombre d'états pièges de surfaces, ou encore pour atténuer l'impact qu'ils ont sur les performances des  $\mu$ LED. Le développement de solutions technologiques permettant de retravailler la surface des semiconducteurs après gravure, en vue d'améliorer leurs propriétés électro-optiques relève du domaine de la passivation de surface. Il s'agit en fait d'un besoin relativement nouveau pour les LED, puisque les défauts de bords ne sont pas impactant au premier ordre dans le cas de macro-LED avec un ratio périmètre-section très faible. D'autant plus que, dans le cas de LED suffisamment grandes, il est possible de positionner les contacts électriques de sorte à maintenir les lignes de courant loin de la section périphérique. C'est cependant beaucoup plus délicat pour une  $\mu$ LED à la vue des longueurs de *spreading* qui deviennent grandes devant la taille des composants. C'est pour cette raison que la passivation des surfaces latérales des  $\mu$ LED constitue la problématique de cette thèse : l'objectif est de comprendre les mécanismes de passivation des matériaux clés dans les LED GaN/InGaN, afin de proposer des solutions technologiques qui permettront de rétablir une efficacité de fonctionnement indépendante de la taille des LED.

En premier lieu, le chapitre 2 de cette thèse définira les objectifs d'une passivation dans le cas d'une  $\mu$ LED, ainsi que les principales pistes envisageables à la vue des éléments de la littérature. Sur cette base, nous présenterons ensuite les perspectives de recherche que nous avons choisi de suivre et les différentes méthodologies d'étude associées. Une description détaillée des différentes variantes de passivation ainsi sélectionnées et des échantillons étudiés (et fabriqués) au cours de cette thèse sera également donnée.

Le chapitre 3 présentera tout d'abord des résultats d'analyses de surfaces et d'interfaces, effectuées afin de caractériser l'effet de différentes solutions de passivation d'un point de vue physico-chimique. L'accent sera notamment mis sur l'InGaN, le matériau des puits quantiques (constituant la zone active des LED), car relativement peu étudié du point de vue de la passivation dans la littérature.

Ensuite, le chapitre 4 fera l'objet d'une évaluation des densités d'états parasites électriquement actifs dans le gap, par l'étude des propriétés électriques d'interfaces couche de passivation/semiconducteur. La fabrication de composants MIS (métal-isolant-semiconducteur) sera présentée, suivie des résultats de caractérisations effectuées par mesures de capacités.

Enfin, dans le cinquième chapitre de cette thèse, nous étudierons les propriétés de luminescence de mésas  $\mu$ LED après différents traitements de passivation. Les composants seront caractérisés à l'aide d'une méthodologie d'étude en cycles courts, par mesures de cathodoluminescence. Un comparatif assez large sera effectué entre différentes variantes, et permettra de faire ressortir des pistes prometteuses. Cette étude sera notamment confortée par des mesures complémentaires de temps de vie.

---

# Chapitre 2

## Etude, choix des solutions de passivation et méthodologie

### 2.1 Introduction

---

Le premier chapitre a permis de présenter certaines des propriétés du GaN, ainsi que des propriétés optoélectroniques des ( $\mu$ )LED planaires à base de GaN-InGaN. Leur fabrication conduit nécessairement à la génération de défauts, à l'origine d'une baisse d'efficacité marquée lorsque les dimensions des composants diminuent. Pour rétablir l'efficacité des  $\mu$ LED GaN, il devient impératif de développer et d'optimiser des solutions de passivation, ce qui constitue la problématique de cette thèse. Dans le cas d'une ( $\mu$ )LED, la passivation pourrait être définie comme l'ingénierie effectuée après la gravure pour produire un composant insensible à ses surfaces latérales d'un point de vue optoélectronique. Dans le chapitre 1, nous avons pu voir que les défauts qui génèrent des centres de recombinaisons non radiatifs sont les plus problématiques, puisqu'ils conduisent à la consommation de paires électron-trou (par opposition à un piégeage momentané de porteurs). Pour limiter ces recombinaisons parasites (et passiver les  $\mu$ LED), il est donc possible d'agir sur deux aspects principaux: la réduction du nombre de défauts, ou la réduction de la densité d'au moins un des deux porteurs proche des surfaces [35].

Ainsi, ce chapitre aura pour objectif de présenter les différents procédés envisageables pour parvenir à cet objectif, en s'appuyant sur des éléments de la littérature dont une revue spécifique au ( $\mu$ )LED va d'abord être présentée. Comme cette problématique est relativement nouvelle, des aspects plus spécifiques de la passivation seront ensuite traités séparément.

Enfin, nous présenterons les différentes méthodologies d'étude construites à partir de ces données, avant de terminer par la description des différents échantillons fabriqués, et caractérisés dans le cadre de cette thèse.

### 2.2 La passivation d'une $\mu$ LED : les différents axes de recherche

---

#### 2.2.1 La passivation des LED et $\mu$ LED dans la littérature

##### 2.2.1.1 Etat de l'art général

► **Avant le début de la thèse**

En 2001, Chang et al. [94] proposent une solution pour passiver leur LED GaN avec un film  $\text{SiN}_x$  déposé par ECR-CVD (*Electron Cyclotron Resonance Chemical Vapor Deposition*). Cela se révèle peu efficace d'un point de vue électrique, mais leur permet tout de même d'augmenter la puissance de sortie de leur LED de 6%, vraisemblablement grâce à une meilleure extraction induite par le film  $\text{SiN}_x$ . Un peu plus tard, en 2006, Da et al. [95] améliorent la puissance de sortie de leurs LED bleues d'environ 18% à l'aide d'une passivation  $\text{SiON}$  déposée en PECVD (*Plasma-Enhanced CVD*) basse température. Ils expliquent que l'indice optique du  $\text{SiON}$  peut être ajusté à 1.54, dans l'idée de réaliser une couche à la fois passivante et anti-réflexion. Les courants de fuites de leurs LED sont par ailleurs légèrement

réduits. L'année d'après, Shen et al. [96] de la même équipe démontrent qu'une température de dépôt égale ou inférieure à 200°C permet de maximiser la puissance de sortie. En effet, le film SiON est alors plus dense et les caractéristiques électriques des LED sont préservées, alors que cela n'est plus le cas à 300°C en raison d'une possible dégradation des contacts métalliques. Ainsi, on peut déjà noter que, selon le procédé de fabrication de la ( $\mu$ )LED, un procédé de passivation devra souvent être choisi en adéquation avec les autres étapes de la réalisation technologique.

En 2008, So et al. [97] démontrent qu'une couche de passivation en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ou alumine) déposée par *RF magnetron sputtering* sur la surface de LED InGaN-GaN bleues permet une amélioration d'environ 14% de la luminosité des LED par rapport à une passivation  $\text{SiO}_2$ . Encore une fois, ils attribuent cet effet principalement à une meilleure adaptation de l'indice optique entre le GaN et le milieu extérieur.

L'année suivante, Yang et Cao [98], [99] présentent l'une des premières études traitant spécifiquement la problématique de la passivation des flancs des LED bleues. En fait, ils y sont confrontés indirectement, puisqu'ils cherchent à améliorer l'efficacité d'extraction de macro-LED de  $300 \times 300 \mu\text{m}^2$  en les micro-perforant d'un cristal photonique 2D (trous de 2–10 $\mu\text{m}$ ). La surface latérale des LED augmente alors d'un facteur 30, ce qui implique une dégradation de leurs propriétés électriques en raison de la proportion accrue de défauts de bords. Ils expliquent qu'un recuit rapide (30s) à 700°C sous diazote peut permettre de supprimer une partie des défauts de gravure profondément implantés dans les semiconducteurs des LED, mais n'est pas suffisant (augmenter davantage la température conduit à un endommagement des surfaces, notamment par génération de lacunes azotes). Ils montrent alors qu'une gravure chimique dans une solution KOH (40–60 minutes) permet une suppression quasi-totale des courants de fuite (plusieurs dizaines de nanomètres endommagés par la gravure ICP seraient supprimés). Cependant, ils montrent également qu'une telle solution peut endommager les contacts métalliques de leur LED, et conduire à une augmentation significative de la tension de fonctionnement. Ils implémentent alors une étape de traitement chimique  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (potentiellement moins agressive pour leur contact) pour supprimer les défauts d'extrême surface. L'intérêt de cette préparation soufrée serait de supprimer l'oxyde natif par substitution avec des atomes de soufre, ainsi que de passiver les liaisons pendantes. Les caractéristiques courant-tension (I-V) sont partiellement restaurées après 30 minutes de traitement, mais le  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  n'a aucune action sur les défauts plus profonds dans le matériau. Ainsi, ils combinent finalement le premier recuit à 700°C, avec un traitement  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  d'une heure, et montrent que les caractéristiques I-V sont totalement restaurées. De plus, selon eux, la passivation soufrée d'une surface GaN serait plus stable que celle d'autres III-V comme GaAs ou InP, en raison d'une intensité d'énergie de liaison avec le soufre accrue : leurs LED seraient stables après un mois d'exposition à l'air. On pourra toutefois noter qu'ils ne discutent pas des propriétés de luminescence (ou EQE) de leur LED après passivation. Et contrairement aux caractéristiques I-V des LED, la puissance émise est un multiple de l'extraction, qui pourra fortement dépendre de l'ingénierie post-gravure de passivation.

En 2012, Yang et al. [100] présentent un exemple de solution de passivation de macro-LED bleues de  $430 \times 430 \mu\text{m}^2$  par empilement  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (par ordre de déposition sur toute la LED). Leurs LED présentent des caractéristiques électro-optiques meilleures : les courants de fuites sont réduits et la puissance optique de sortie est plus grande d'environ 25% (voir fig. 2-1). Ils expliquent qu'un gain de 10% est attribué à l'extraction, qu'ils tentent d'optimiser via l'épaisseur des couches de l'empilement. Selon eux, la suppression d'une partie des canaux de conduction parasites et des états pièges de surface conduirait également à une augmentation de l'efficacité radiative en bords de pixel. Ils soulignent cependant qu'une exposition trop longue au plasma de dépôt du PEALD de la couche  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (*Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition*) tend à altérer les caractéristiques I-V de leur LED en inverse. Ce qui semble être accentué dans le cas du dépôt PECVD de la couche de  $\text{SiO}_2$  seule, pour lequel le plasma n'est pas déporté et la durée d'exposition plus longue. Ils en concluent qu'une couche d'alumine interstitielle suffisamment fine permettrait de limiter les défauts générés par le dépôt plasma du  $\text{SiO}_2$ , et participerait à passiver les défauts de surface causés par la gravure. Ils montrent d'ailleurs par des mesures de capacitance que la densité d'états pièges d'interface est plus faible avec la couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  comparativement à  $\text{SiO}_2$ .

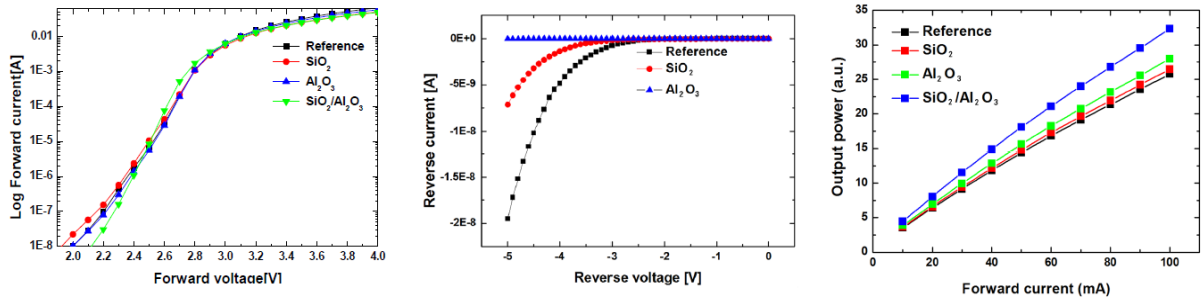


Figure 2-1 : I-V des LED en polarisation directe à gauche et inverse au milieu ; puissance de sortie en fonction du courant à droite, pour la référence [100]

L'année suivante, Guo et al. [101] montrent également que de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  déposé par ALD serait un bon passivant pour les surfaces des LED. Les courants de fuite de leur LED de  $300 \times 700 \mu\text{m}^2$  sont plus faibles de 2 ordres de grandeur à  $-5\text{V}$  par rapport à une passivation  $\text{SiO}_2$ . La passivation  $\text{Al}_2\text{O}_3$  permettrait de minimiser la densité des pièges de surface et ainsi la probabilité de recombinaisons non radiatives. Comme l'équipe précédente, ils ajoutent également une couche PECVD  $\text{SiO}_2$  de  $500\text{nm}$  pour améliorer l'efficacité d'extraction, à laquelle ils donnent une texturation en demi-sphères (augmentation de l'angle de sortie des photons, réduction des réflexions totales internes). Il serait également possible de passiver des macro-LED avec une couche  $\text{Al}_2\text{O}_3$  déposée par USP (*ultra-sonic spray*) [102]. Malgré certains avantages notables (bas coût, dépôt rapide et à l'air...), l'amélioration de puissance optique serait là encore induite par une meilleure extraction. L'effet de passivation serait limité, et comparable à celui d'une couche  $\text{SiO}_2$  PECVD. D'ailleurs, tout comme la référence [100], Zuo et al. [103] observent une détérioration des caractéristiques I-V en direct de leur macro-LED après dépôt d'une couche PECVD  $\text{SiO}_2$ , texturée en micro-dôme pour l'extraction.

En 2016, Chen et al. [104] passivent des nano-bâtonnets<sup>19</sup> GaN-InGaN de  $500\text{nm}$  de diamètre (voir figure 2-2) par traitement KOH de 75 minutes à température ambiante. Ils observent une augmentation des temps de vie et de l'intensité de photoluminescence après le traitement, et en déduisent que cette solution permettrait la suppression des défauts de surface par gravure sélective des plans du cristal GaN. Le pic jaune qu'ils observent sur leur spectre de photoluminescence (PL), relatif aux défauts et impuretés dans GaN, serait principalement émis depuis la couche GaN de surface, mais également depuis les barrières GaN entre les puits InGaN, avec une contribution plus faible. Dans une étude similaire (certains auteurs sont communs à ces deux publications), Latzel et al. [105] montrent par la suite qu'un dépôt ALD d'alumine à  $200^\circ\text{C}$  après la gravure KOH peut permettre d'augmenter l'intensité de PL de 20% (déjà augmentée de 50% par le traitement KOH). La couche ALD permettrait de réduire davantage les canaux de conduction parasites sur les surfaces. Un peu plus tard, Chen et al. [106] présentent une nouvelle étude de ces nano-bâtonnets, suggérant que leur surface faciliterait la dissociation des excitons en électrons et en trous libres, ce qui entrainerait selon eux une augmentation du taux radiatif et de l'efficacité de PL (les raisons pour cette dissociation ne sont pas encore claires). Ainsi, la passivation KOH+ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  permettrait d'optimiser d'autant plus l'efficacité des nanostructures: la densité de porteurs « libres » en surface (après dissociation des excitons) augmente car le taux SRH diminue, ce qui permettrait une augmentation plus marquée de l'efficacité IQE.

<sup>19</sup> Les nano-bâtonnets GaN/InGaN présenteraient certains intérêts comme celui d'un IQE potentiellement plus élevée et moins sensible au *droop* (matériau relaxé donc moins de QCSE : taux radiatif plus élevé). L'efficacité d'extraction serait également meilleure. Cependant, la proportion plus importante de surfaces conduit à un besoin accru pour une passivation efficace, d'où la thématique de l'article.

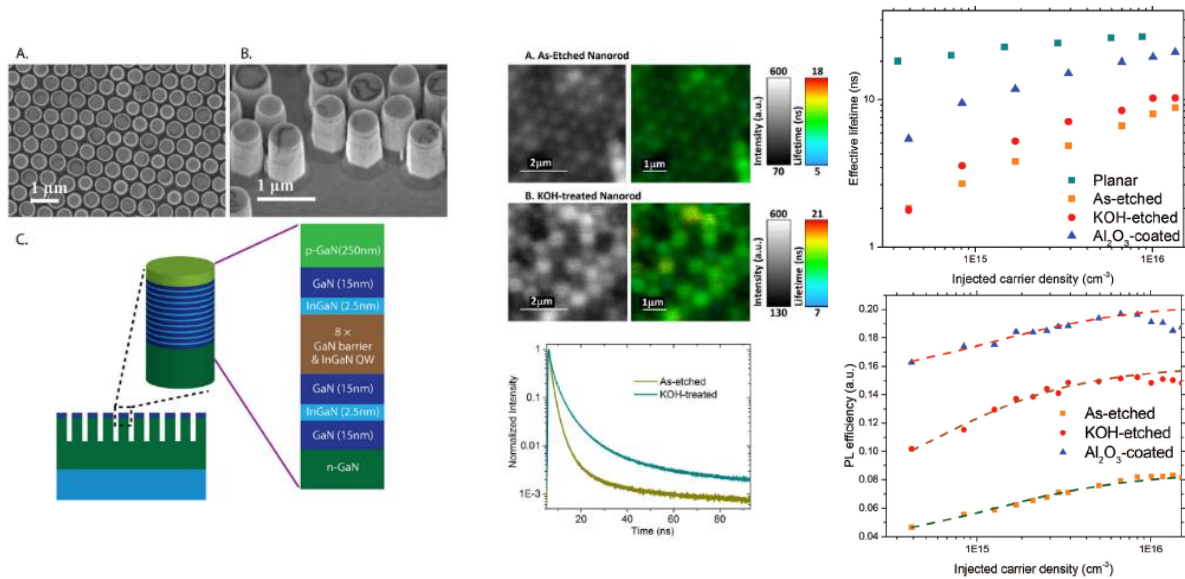


Figure 2-2 : à gauche, images SEM et description schématique des nano-bâtonnets et au centre, comparaison des cartographies et temps de décroissance PL avec et sans passivation KOH [104] ; à droite, temps de vie effectif et efficacité de PL selon la structure (planaire ou nano-bâtonnets) et la passivation (KOH ou KOH+ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [106].

En début d'année 2018, Kim et al. [107] utilisent un empilement très fin AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en PEALD (0.6nm/1nm) pour passiver la surface supérieure p-GaN de LED bleues de 500x500μm<sup>2</sup>. Ils estiment par mesures XPS que le potentiel de surface du p-GaN est initialement plutôt négatif en raison de sa polarisation spontanée. Les trous seraient alors confinés à l'interface, ce qui limiterait leur injection (voir partie gauche de la figure 2-3). En revanche, avec la bicouche AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ils identifient une charge positive d'interface par mesures C-V (capacité-tension), qui compenserait la polarisation spontanée du GaN en surface, jusqu'à induire l'apparition d'un potentiel de surface positif (l'inversion du potentiel ne serait pas atteinte avec une couche Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seule). L'injection des trous dans la zone active serait alors facilitée et les recombinaisons en surface du p-GaN limitées. Leurs mesures de PL suggèrent que cela participerait à induire une augmentation de l'IQE : en raison d'un remplissage des bandes plus important, l'écrantage du champ de polarisation interne serait plus fort, et la séparation des fonctions d'ondes causée par le QSCE dans les puits serait réduite. Ils estiment également par mesures XPS et TEM que les défauts de surface et la réoxydation du p-GaN seraient limités grâce à la séquence de nettoyages ex-situ/in-situ qu'ils effectuent (nettoyage RCA puis utilisation d'un plasma déporté en séquence avec un plasma NH<sub>3</sub>-Ar-N<sub>2</sub> utilisé pour nitrurer la surface). Et avec la couche d'interface AlN, cela semble empêcher efficacement l'oxydation du GaN pendant le dépôt de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les caractéristiques I-V-L (I-V-Luminance) de leurs LED confirment ces tendances : avec l'empilement AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les courants de fuites sont réduits, la densité totale de courant augmente, et la puissance optique générée à 40 A/cm<sup>2</sup> est améliorée de plus de 50%.

On pourra noter qu'une étude antérieure similaire proposait d'utiliser un oxyde de graphène pour compenser la polarisation spontanée en surface du p-GaN (meilleure injection des trous et puissance optique 60% plus élevée) [108].

Le même mois, Sheremet et al. [109] présentent une solution en deux étapes pour améliorer l'émission et passiver leurs LED GaN-InGaN de 1mm<sup>2</sup>. Ils déposent une première couche PECVD-SiO<sub>2</sub> de 250nm en guise de passivation. Une seconde couche PECVD-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de 250nm (dont l'indice optique permet une meilleure extraction que SiO<sub>2</sub> ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est ensuite déposée sur toute la LED et est structurée en micro-dômes pour améliorer l'extraction (voir partie droite de la fig. 2-3). Avec une passivation latérale, ils mesurent des résistances séries plus grandes. Ils observent également de légers courants en polarisation inverse ou à faible tension. La résistance parallèle associée aux canaux de conduction non radiatifs parasites est plus grande d'environ un ordre de grandeur avec la passivation SiO<sub>2</sub> (on souhaite une résistance parallèle infinie dans une LED). Le comparatif qu'ils effectuent suggère qu'une passivation efficace des flancs est prioritaire par rapport à une passivation de la surface

d'émission. En effet, la tendance se confirme en luminescence puisqu'à densité de courant fixée, l'intensité radiative est meilleure de 45% avec la couche structurée  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , de 123% avec la passivation latérale  $\text{SiO}_2$  et de 171% avec la double passivation. L'efficacité globale des LED est presque triplée avec la double passivation.

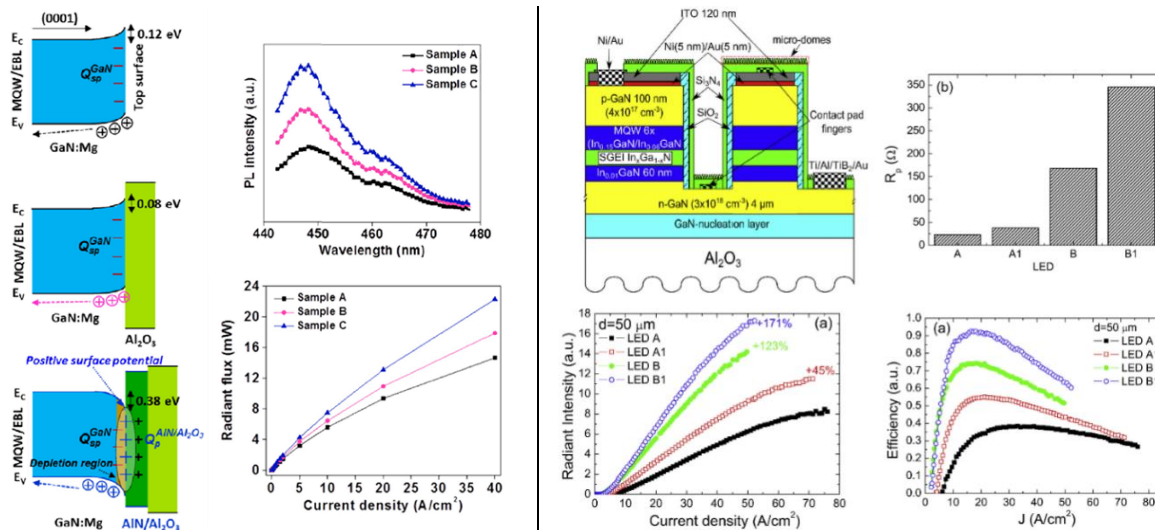


Figure 2-3 : à gauche, structure de bandes et luminescence d'échantillons sans passivation (A), avec une couche  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B) et avec l'empilement  $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (C) [107] ; à droite, schéma de la structure LED, résistance parallèle, intensité d'émission et efficacité en fonction de la densité de courant pour les LED sans passivation (A), avec uniquement la couche d'extraction structurée  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (A1), avec la couche de passivation  $\text{SiO}_2$  sur les flancs (B) et avec les deux (B1) [109].

A ce stade, nous sommes à l'état de l'art en matière de passivation des ( $\mu$ )LED GaN-InGaN tel qu'il l'était au début de cette thèse. Il permet déjà de souligner plusieurs points cruciaux :

- L'ajout d'une couche de passivation impacte l'extraction de la LED et il peut s'avérer complexe de discriminer entre un gain d'extraction et de passivation ( $EQE \propto \eta_{\text{extraction}} \times IQE$ ).
- L'analyse des caractéristiques I-V peut permettre une bonne observation de l'effet de la passivation sur les différents courants circulant dans la ( $\mu$ )LED.
- Il est possible d'optimiser une passivation par l'ajout d'une couche additionnelle d'interface entre le (In)GaN et la couche diélectrique « principale ».
- Enfin, le choix des méthodes de dépôt ou des prétraitements de passivation pourra fortement dépendre de l'intégration avec les autres étapes de la réalisation technologique.

Les prochaines références concernent les différentes études publiées entre le début et la fin de cette thèse (avril 2018–juillet 2021).

► **Pendant la thèse**

En août 2018, Wong et al. [110] sont les premiers à présenter une solution de passivation pour des LED unitaires de tailles micrométriques (10–100 $\mu\text{m}^2$ ). Ils montrent qu'une amélioration significative d'EQE est possible avec une passivation  $\text{SiO}_2$  des flancs par dépôt ALD à 300°C. La couche diélectrique permet une meilleure extraction tout en passivant une partie des sites de recombinaisons de surface créés par les dommages de gravure. Par comparaison avec un dépôt du  $\text{SiO}_2$  en PECVD, ils montrent que de meilleures performances sont atteintes avec un dépôt ALD. Dans le cas du dépôt PECVD de  $\text{SiO}_2$ , l'intensité d'émission est beaucoup plus faible pour les LED de plus petites dimensions. Les niveaux de fuites sont également plus grands, traduisant une augmentation du nombre de canaux de conduction parasites, en raison de dommages générés dans leur couche ITO (*Indium Tin Oxide*) de contact ou sur la couche p-GaN. Même avec la passivation ALD- $\text{SiO}_2$ , le courant de fuite augmente lorsque les dimensions des LED diminuent : la passivation des flancs n'est pas totalement efficace et les recombinaisons non radiatives de type SRH entraînent toujours une baisse de performances à



faibles dimensions. Les valeurs d'EQE qu'ils mesurent confortent ces observations. Pour les LED les plus grandes ( $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ), les valeurs maximales d'EQE sont similaires (environ 40%). Le ratio périmètre/surfaces reste relativement faible et l'impact des défauts de flancs est moins problématique. En revanche, pour les LED plus petites, les valeurs d'EQE diminuent dans tous les cas. De meilleurs valeurs d'EQE sont cependant atteintes pour les LED passivées par ALD. En effet, pour les LED de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ , l'EQE est de 24% sans la passivation des flancs alors qu'il est de 33% avec la passivation ALD-SiO<sub>2</sub>.

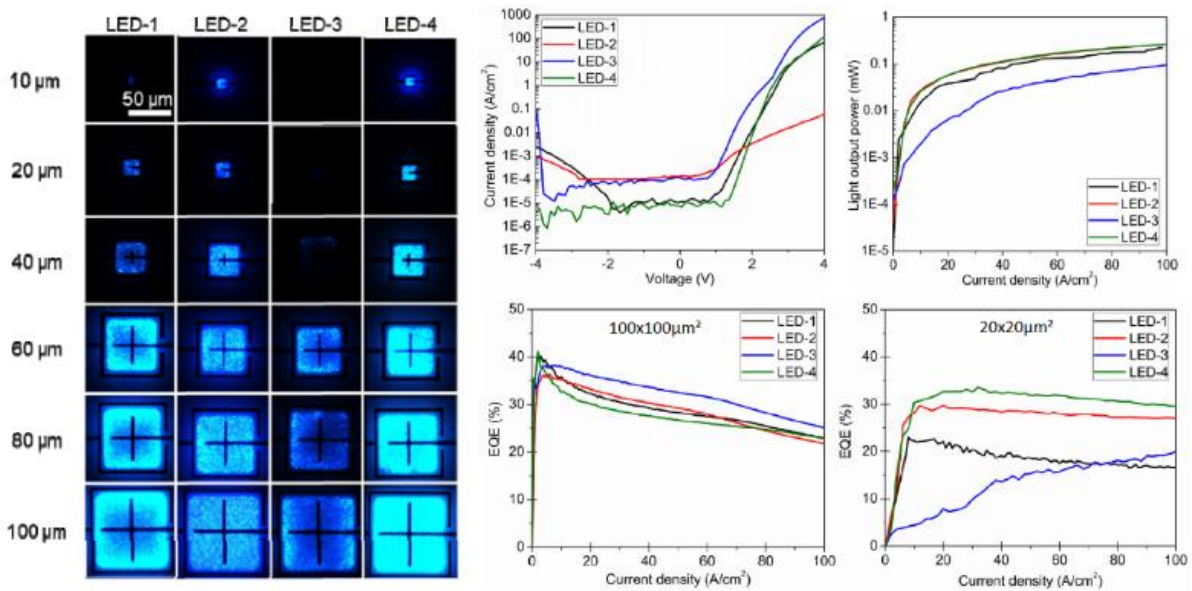


Figure 2-4 : à gauche, images d'EL à  $1 \text{ A/cm}^2$  de LED sans passivation (1), avec une passivation ALD-SiO<sub>2</sub> + ouverture contact ICP (2), avec une passivation PECVD-SiO<sub>2</sub> + ouverture contact HF (3), avec une passivation ALD-SiO<sub>2</sub> + ouverture contact HF (4), pour différentes tailles de LED ; à droite, caractéristiques J-V et LOP-J pour des LED de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  et comparaison EQE-J entre des LED de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  et  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  [110].

Au tout début 2019, Peng et al. [111] étudient la passivation de nano-fils GaN/InGaN (environ 215nm de diamètre, fabrication *top-down*) par dépôt PEALD d'un film d'AlN (différentes épaisseurs). Ils observent un effet optimal pour 50 cycles de dépôt (soit environ 10nm) : l'intensité de PL augmente de 345% par rapport à la référence sans passivation, traduisant l'efficacité de la passivation à supprimer les états de surfaces. Ce qu'ils confirment par des mesures de temps de vie. Ils identifient une déviation par rapport à une décroissance exponentielle unique (donc plusieurs transitions). Une transition lente serait associée à des états localisés résultants des défauts de surfaces sur les flancs, alors qu'une transition plus rapide serait représentative des porteurs libres photo-générés dans le volume du nano-émetteur. Aussi, ils supposent que la réduction du temps de vie effectif après passivation résulterait d'une meilleure efficacité radiative dans le *bulk*<sup>20</sup> (centre fig. 2-5). Selon eux, le décalage de bandes important entre l'AlN et l'InGaN permettrait de repousser les électrons photo-générés vers le *bulk*, limitant ainsi les chances de capture dans des pièges à électrons résiduels sur les flancs. Ils soulignent également que dans le cas de leurs structures nanométriques, l'adaptation d'indice optique permise par l'AlN très fin joue très peu dans l'augmentation de PL observée (dominée au premier ordre par l'effet de passivation).

<sup>20</sup> i.e. le volume de semiconducteur loin des surfaces.

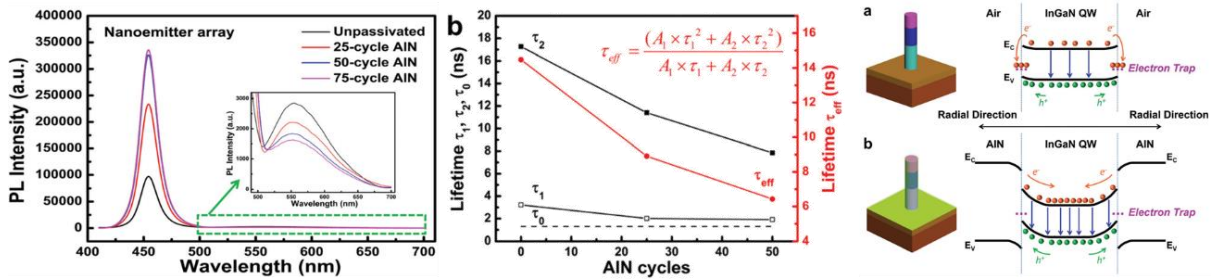


Figure 2-5 : intensité de PL en fonction du nombre de cycles AlN de passivation (gauche), estimation du temps de vie dans les puits InGaN (centre), et description schématique du raccord de bandes entre l'AlN et l'InGaN [111].

Peu après, on pourra noter l'une des premières réalisations d'un micro-écran RGB dont les  $\mu$ LED GaN/InGaN en nano-anneaux sont passivées avec une couche ALD d'alumine. La seule couche ALD de 1nm permettrait une augmentation de 144% de l'intensité d'émission [112].

Au même moment, une étude souligne de nouveau l'intérêt d'un traitement KOH sur des nano-bâtonnets GaN/InGaN, car permettant de supprimer les impuretés et les dommages de gravure, notamment en restaurant une bonne stœchiométrie Ga/N (suppression de lacunes azotes) [113].

Wong et al. [114] présentent par la suite les premières  $\mu$ LED GaN/InGaN (10–100 $\mu$ m) dont l'EQE est quasi-indépendant de la taille (voir figure 2-6). Pour cela, ils passivent leur  $\mu$ LED en combinant une première gravure KOH et un dépôt ALD d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cela permettrait une suppression notable des canaux de conduction parasites ainsi qu'une bonne passivation des surfaces. Cependant, la position du pic d'EQE par rapport à la densité de courant varie toujours selon les tailles de LED. Ils en concluent que les recombinaisons SRH impactent toujours les LED malgré la passivation.

A la fin de l'année 2019, une étude se consacre aux mécanismes de gravure de nano-bâtonnets GaN/InGaN par KOH, toujours dans le contexte de la passivation [115]. Il est ainsi montré qu'un traitement de 10 minutes à température ambiante (solution AZ400K diluée à 5%) permet de restaurer 90% de l'intensité de PL initiale. En fait, ils expliquent que graver trop longtemps n'est pas recommandé : le diamètre du fil diminue et l'intensité de PL varie alors en suivant une oscillation amortie en fonction de la durée de gravure, ce qu'illustre la figure 2-6 ci-après (les flancs alternent entre un état rugueux, et un état lisse, ce qui sera davantage discuté par la suite).

En mai 2020, Lee et al. [116] comparent les propriétés de LED passivées avec des couches ALD d'alumine et/ou PECVD de  $\text{SiO}_2$ . Ils soulignent l'intérêt pour les passivations à base d'alumine, puisque pouvant permettre un effet de champ, en raison de la présence d'une charge fixe négative<sup>21</sup>. Ils expliquent dans leur étude que la couche de passivation doit être suffisamment épaisse pour éviter l'apparition de courant de fuite et bien isoler leur composant. On pourrait souligner ici qu'il serait préférable de considérer séparément passivation et isolation électrique. D'ailleurs, ils montrent in-fine qu'une double passivation  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  permet de conduire aux meilleures propriétés électro-optiques : la couche ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  se révèle plus efficace pour passiver l'interface, et la couche PECVD  $\text{SiO}_2$  permet d'assurer une bonne isolation.

Par la suite, Ley et al. [117] (même équipe que Wong et al. cités précédemment) présentent de nouveaux résultats de passivation sur des  $\mu$ LED GaN/InGaN (100–2 $\mu$ m). Avec 30 minutes de traitement KOH à température ambiante, 20nm d'ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  et une couche  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (PECVD) de 250nm pour l'isolation électrique, l'EQE de leur LED s'avère indépendant de la taille. En fait, ils observent des variations d'EQE, mais qu'ils attribuent à une variation de l'efficacité d'extraction en fonction de la taille des LED (figure 2-6).

<sup>21</sup> Il est important de noter qu'une telle passivation par effet de champ ne sera efficace que pour un seul des deux types de porteurs.



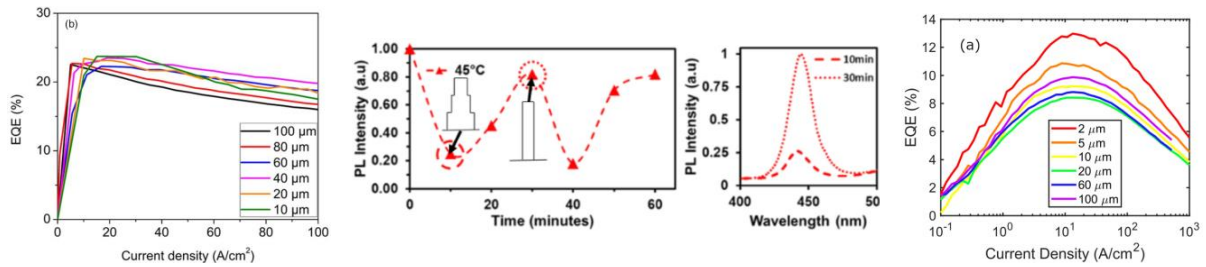


Figure 2-6 : à gauche, graphes d'EQE pour les  $\mu$ LED de la référence [114] après passivation KOH et ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  ; à droite graphes d'EQE de  $\mu$ LED avec une passivation similaire, avec un pic d'EQE à une densité de courant similaire pour toutes les tailles : l'écart d'EQE résiduel serait causé par des variations d'extraction [117] ; au centre, effet d'oscillation de l'intensité de PL de nano-bâtonnets en fonction de la durée d'une gravure KOH, identifié par la référence [115].

Début 2021, Polyakov et al. [118] présentent une caractérisation relativement complète de nano-bâtonnets GaN/InGaN après un premier recuit thermique (RT) rapide à  $700^\circ\text{C}$  (30s sous diazote), suivi d'une gravure chimique KOH, puis d'un traitement de sulfuration d'une heure dans du  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Ils expliquent que dans les puits quantiques InGaN, les pièges à trous majeurs (avec une section de capture élevée pour les trous) seraient situés à  $0.7\text{--}0.8\text{eV}$  au-dessus de la bande de valence. Comme dans du n-GaN, ils seraient causés par des complexes de lacunes gallium avec des niveaux donneurs peu profonds ( $\text{V}_{\text{Ga}}\text{-D}$ ) ou des niveaux accepteurs profonds induit par du carbone en substitution sur des sites azotes ( $\text{C}_\text{N}$ ). Ces niveaux conduiraient à l'apparition d'une bande de luminescence similaire à la bande jaune du GaN, mais centrée à  $600\text{nm}$  dans le cas des puits InGaN.

Ils montrent que KOH permet de bien restaurer l'intensité de PL, et entraîne notamment la suppression d'une partie des niveaux accepteurs profonds à l'origine de la bande de PL à  $600\text{nm}$ . L'effet serait d'autant plus fort en combinaison avec  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Par contre, les courants de fuites seraient significatifs. Ils seraient causés par des défauts peu profonds sous la bande conduction, induits par la présence de lacunes azotes générées par la gravure, et dont la suppression nécessiterait un recuit à des températures supérieures à  $600^\circ\text{C}$ . Ainsi, lorsque l'échantillon est passivé avec les trois étapes (incluant le recuit initial à  $700^\circ\text{C}$ ), les niveaux de fuites sont équivalents, voir plus faible que pour la référence planaire. A l'aide de caractérisations électriques variées (I-V, C-V, DLTS, ODLTS...), ils parviennent à identifier les signatures énergétiques des défauts majeurs :

- Des pièges à électrons à  $-0.7\text{eV}$  sous la bande de conduction, attribués à des niveaux accepteurs causés par la présence d'azote sur sites interstitiels.
- Des pièges à trous à  $+0.8\text{eV}$  au-dessus de la bande de valence, attribués aux complexes ( $\text{V}_{\text{Ga}}\text{-D}$ ). En effet, ils parviennent à réduire significativement la concentration de ces niveaux par recuit thermique à  $700^\circ\text{C}$ , alors que les niveaux accepteurs profonds  $\text{C}_\text{N}$  (l'autre possibilité) sont réputés stables thermiquement.

Cependant, ils expliquent que ces différents traitements ne sont pas suffisants pour supprimer significativement les pièges à électrons ( $\text{E}_\text{c}-0.7\text{eV}$ ) : un recuit à plus de  $900^\circ\text{C}$  serait nécessaire pour supprimer l'azote sur sites interstitiels. Selon eux, c'est pour cette raison que l'IQE de leur  $\mu$ LED reste inférieure à la structure planaire, même après cette combinaison de traitements de passivation.

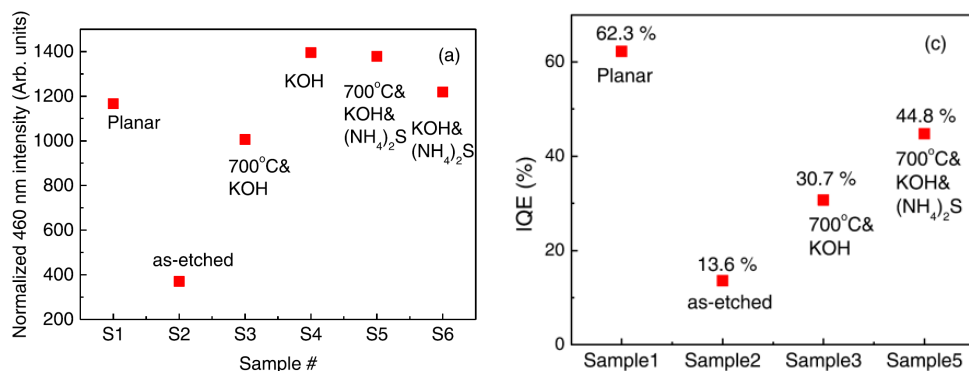


Figure 2-7 : variation de l'intensité de PL entre les bords de bandes (à gauche) et de l'IQE (à droite), selon les étapes de passivation des nano-bâtonnets GaN/InGaN de la référence [118].

Enfin, on pourra également relever la présence d'une dernière étude relativement récente, impliquant encore une fois le traitement KOH [119]. Malgré un dépôt PECVD de  $\text{SiO}_2$ , l'intensité de PL de  $\mu$ LED de  $10\mu\text{m}$  augmente d'un facteur 10 avec un traitement KOH initial. Ils observent une amélioration notable avec la seule couche PECVD de  $400\text{nm}$ , ce qui, à la vue des différents éléments discutés jusqu'à présent, est très certainement causé par un gain d'extraction. Cette étude présente notamment une comparaison entre différents traitements de surface, suggérant qu'une combinaison KOH, puis HCl puis dépôt  $\text{SiO}_2$  peut conduire à une bonne amélioration de l'intensité de PL (à peine meilleure qu'avec seulement le KOH initial).

### ► **Passivation des LED rouges & pistes alternatives de réflexions**

Des pistes similaires sont explorées pour la passivation des  $\mu$ LED rouges à base d'AlInGaP, réputées beaucoup plus sensibles aux défauts de bords (longueurs de diffusion des porteurs minoritaires et vitesses de recombinaison de surface beaucoup plus grandes). En effet, les traitements soufrés  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  sont utilisés par certaines études sur  $\mu$ LED rouges afin de passiver les liaisons Ga de surface avec du soufre [120]–[122], et effectués parfois après une première étape de désoxydation avec une solution  $\text{NH}_4\text{OH}$  [121] ou HCl [122]. Cela permettrait d'induire une augmentation significative du temps de vie des porteurs [121], [122], mais permettrait également de réduire les fuites [120] et de multiplier l'EQE par 2 (la réduction du piégeage des porteurs permettrait notamment une meilleure injection électrique) [122].

La passivation ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  est également utilisée pour les  $\mu$ LED rouges AlInGaP [123], ou InGaN/AlGaIn [124]. En effet, après un premier traitement in-situ avec du TMA et un plasma azoté (le TMA permettrait une suppression de l'oxydation native, et l'azote permettrait de supprimer certains défauts), Wong et al. [123] (même équipe que précédemment) montrent que leur couche de passivation permet une amélioration de l'EQE de 150% à  $100\text{A}/\text{cm}^2$  ( $\mu$ LED de  $20\mu\text{m}^2$ ). La différence entre PECVD et ALD existe là aussi : une couche  $\text{SiO}_2$  déposée par ALD serait plus efficace pour passiver des  $\mu$ LED AlInGaP qu'un dépôt PECVD [125].

Certaines études soulignent également que la passivation des  $\mu$ LED peut s'effectuer avec d'autres types de procédés. Par exemple, avec une méthode de gravure alternative sans endommagement dite NBE (*Neutral Beam Etching*), des  $\mu$ LED ( $40\text{--}6\mu\text{m}$ ) sans chute d'efficacité sont présentées dans la référence [126]. Il serait également possible de réduire l'épaisseur des barrières dans la zone active [127], ou d'optimiser la taille du contact p [128], afin de limiter l'étalement du courant (*spreading*) et de confiner davantage le courant latéralement. Les concentrations de porteurs sur les flancs seraient plus limitées, tout comme l'impact des défauts de bords. Cependant, il est important de noter que ces considérations sont peut-être valables pour des  $\mu$ LED de tailles modérées ( $>10\mu\text{m}$ ), mais risquent de s'avérer beaucoup moins extrapolables aux  $\mu$ LED les plus petites ( $1\mu\text{m}$ ).

Il serait également possible de passiver les défauts associés à la bande jaune ainsi que les états de surface par hydrogénation (via un plasma hydrogène) [129], [130]. L'hydrogène permettrait notamment de neutraliser certains niveaux peu profonds causés par les lacunes gallium. Ce type de procédé pourrait s'avérer intéressant pour des contextes d'applications particuliers (notamment pour des applications photo-électrochimiques de séparation de l'eau via des nanostructures GaN/InGaIn). Cependant, cette piste de réflexion semble peu adaptée aux LED en raison de la présence de p-GaN (nécessaire pour l'apport des trous), car l'hydrogène va également avoir pour effet de passiver les dopants Mg, comme nous avons pu le voir lors du chapitre 1.

#### 2.2.1.2 Les principales voies de passivation des $\mu$ LED

La littérature spécifique à la problématique de passivation des  $\mu$ LED est relativement récente, et s'avérerait relativement limitée au début de cette thèse. Ils existaient déjà quelques études qui implémentaient des couches de passivation pour des macro-LED, mais ces dernières avaient souvent

pour vocation principale d'améliorer l'extraction de lumière (en fait, cela peut être le double intérêt d'une couche de passivation : amélioration des performances électriques, et de l'extraction).

A ce jour, des pistes de recherche plutôt abouties ont été proposées, permettant dans certains cas l'obtention d'une efficacité quasi-indépendante de la taille des LED.

Le dépôt d'une simple couche physique de passivation peut permettre de supprimer certains niveaux de défauts de surface, par exemple causés par des liaisons pendantes insatisfaites. Cela présente également l'intérêt de permettre une isolation hermétique de l'environnement (encapsulation), ce qui peut s'avérer primordial pour fixer un état de surface durablement. Cependant, l'action sera très limitée sur les défauts de gravure plus profonds dans le cristal semiconducteur. Il est donc généralement question d'une combinaison de plusieurs étapes, impliquant une première phase de traitement de la surface. Il peut par exemple s'agir d'une première étape de recuit, et/ou d'une gravure chimique sélective des flancs avec une solution KOH. Les solutions soufrées pourraient également être utilisées pour stabiliser la surface en vue du dépôt final avec la couche physique de passivation et d'encapsulation (généralement de nature isolante, comme un diélectrique).

A ce titre, l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  déposé par ALD ressort souvent dans la littérature. Ce matériau possède des propriétés adaptées pour le GaN et l'InGaN (grand gap, forts décalages ou *offset* de bandes...). Comparativement à d'autres couches de passivation, l'alumine semble également permettre une bonne passivation de certains niveaux pièges de surface. Quant à l'ALD, cette méthode permet de faire des dépôts avec une homogénéité quasi parfaite et un contrôle très précis de l'épaisseur déposée, et ce, même sur les flancs verticaux des LED. Elle présente également l'avantage d'être une méthode de dépôt douce pour les surfaces des semiconducteurs. C'est essentiel pour ne pas dégrader d'avantage les surfaces pendant le dépôt, ce qui pourrait être le cas des dépôts PECVD en raison du plasma associé et de son impact sur les surfaces.

Finalement, les principaux procédés de passivation peuvent être décomposés selon trois étapes principales :

- ▶ (Optimisation de la gravure) \*
- ▶ Traitements post-gravure et stabilisation des surfaces
- ▶ Dépôt d'une couche de passivation & post-traitements

\*Comme nous avons pu le voir jusqu'à présent, il est globalement admis que la gravure plasma de singularisation peut générer beaucoup de dommages dans les semiconducteurs des LED. Son optimisation devrait donc être considérée au premier plan pour améliorer l'IQE des  $\mu\text{LED}$ . Cela permettrait potentiellement de relâcher les critères d'une couche de passivation efficace. Cependant, l'optimisation de la gravure ne relève pas du domaine de la passivation par définition. De plus, même une surface de GaN parfaite devrait être passivée, en raison des états de surfaces intrinsèques. Ainsi, dans le cadre de cette thèse axée sur la passivation, l'optimisation de la gravure ne sera pas étudiée expérimentalement, mais nous invitons toutefois les lecteurs à parcourir la partie gravure du chapitre 1 qui donne quelques clés pour mieux appréhender les mécanismes de gravure du GaN.

## 2.2.2 Le traitement des surfaces post-gravure

Cette section traitera plus fondamentalement des principales étapes pouvant être implémentées après la gravure, et avant le dépôt de la couche physique de passivation, en vue de supprimer les défauts de gravure ou leurs effets. Il s'agit d'ores et déjà d'un processus de passivation, puisque ce type d'étape aura pour objectif de rendre les surfaces plus inertes d'un point de vue

électronique (mais pas nécessairement chimiquement), afin de rétablir de bonnes propriétés de luminescence en section périphérique des LED.

Les traitements décrits dans la section à suivre seront classés suivant différentes catégories, pour lesquelles nous proposons les définitions énumérées ci-après. Une finition de gravure sera définie par la description suivante :

- L'étape modifie ou supprime notablement les couches atomiques endommagées proche de la surface, dans l'optique de restaurer une symétrie davantage comparable à celle du semiconducteur *bulk*. L'objectif étant d'aboutir in fine à une structure sous la surface telle qu'elle serait générée s'il était possible de graver le semiconducteur sans production de défauts. Il peut donc s'agir d'une reconstruction majeure des couches endommagées proche de la surface, et/ou d'une gravure significative des couches jusqu'à restauration d'une structure cristalline proche de celle du semiconducteur *bulk*.

Pour des raisons pratiques, il est possible que les surfaces des LED soient réexposées à l'environnement extérieur après une étape de finition de gravure, et avant le dépôt de la couche physique de passivation. Ainsi, même si une étape efficace de finition de gravure a pu être implémentée, il est possible que des contaminants divers (C, O, H...) s'adsorbent de nouveau sur la surface. Un nettoyage ou une désoxydation de la surface définis de la manière suivante pourront alors être implémentés :

- L'étape permet de supprimer une contamination modérée située en surface du semiconducteur. Il peut typiquement s'agir d'un oxyde natif ou d'une pollution carbonée. L'étape n'induit pas nécessairement de reconstruction ou de gravure significative des couches de surface non oxydées.

Enfin, un traitement de surface avant dépôt de la couche de passivation peut également permettre de stabiliser momentanément la surface par passivation chimique. Une étape de stabilisation (voire de fonctionnalisation) est définie par :

- Le traitement permet de figer l'état de la surface par greffage d'une espèce spécifique, sans modifier ou dégrader son état initial. Il empêche par exemple une nouvelle oxydation de la surface. La fonction de ce greffage peut également être de faciliter la croissance de la couche physique de passivation (dans ce deuxième cas, la surface n'est pas nécessairement stabilisée, mais son état initial n'est pas dégradé par le traitement).

Remarque : dans de nombreux cas, un traitement pourra avoir une double fonction (comme avec KOH qui grave significativement les défauts de gravure, ainsi que les impuretés de surface). Cependant, cette nomenclature, bien que subjective, est choisie pour faciliter le classement.

### 2.2.2.1 Finition de gravure

#### ► **Recuit thermique**

Une première solution de finition de gravure consiste à recuire les matériaux à plus ou moins haute température, par exemple sous atmosphères nitrurantes. Si suffisamment d'énergie est apportée aux surfaces sous forme thermique, cela peut permettre une reconstruction cristalline des couches endommagées, et une désorption de contaminants éventuels ou des oxydes natifs, s'ils sont volatils (le recuit peut donc avoir aussi une action nettoyante/désoxydante).

Chen et al. [58] montraient qu'un recuit à 500°C pendant 30 secondes avait un impact bénéfique sur les propriétés de luminescence d'une surface n-GaN gravée par RIE. De même, 40 minutes de recuit sous N<sub>2</sub> à 550°C semble permettre une amélioration de la caractéristique I-V de n-GaN après gravure ICP Cl<sub>2</sub>/Ar (réduction de résistance), mais également d'augmenter l'intensité de PL, réduite de plus de

80% par la gravure [131]. Après une gravure ICP, Shul et al. [53] soulignent quant à eux qu'une température de recuit à 500 ou 600°C a peu d'impact sur les courants de fuite d'une jonction p-n GaN. D'autres observent une restauration de la conduction initiale dans du InN, InGaN ou InAlN à partir de 650°C [57]. Dans le cas de diodes Schottky à base de GaN, Cao et al. [52] montrent qu'un recuit à 750°C sous diazote permet de restaurer quasi complètement les propriétés initiales de leur composant. A une température de recuit plus élevée, elles seraient cependant détériorées, vraisemblablement en raison d'une désorption préférentielle de l'azote. En revanche, pour du p-GaN, certains observent un rétablissement des propriétés électriques initiales à partir de températures de l'ordre de 900°C, toujours sous N<sub>2</sub> [64]. Choi et al. [59] observent d'ailleurs quelque chose de similaire dans le cas de n-GaN : avec un recuit à 900°C sous N<sub>2</sub> (pendant 3 minutes), ils détectent moins d'oxygène et plus de liaisons de type Ga-N en XPS. Cependant, l'énergie apportée par le recuit permettrait également aux atomes de carbone résiduels (pollution carbonée) de se lier au dopant silicium (Si), ce qui générerait des centres de recombinaisons non radiatives. Ils observent donc une détérioration plus marquée des propriétés de PL des semi-conducteurs après recuit. Ainsi, ils effectuent un nettoyage avec une solution HF<sup>22</sup> avant le recuit (pour supprimer la contamination carbonée), et l'intensité de PL double.

### ► Gravure chimique

Des solutions de finition de gravure par voie humide existent également, et permettraient potentiellement de supprimer les défauts de gravure plus ou moins profonds. Typiquement, Kodama et al. [132] montraient en 2008 qu'une post-gravure avec une solution TMAH<sup>23</sup> permettait de rectifier l'état des flancs de gravure GaN généré par une gravure ICP Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>. En effet, après la gravure ICP, leurs flancs sont rugueux et ne sont pas verticaux (ils gravent des tranchées, qui ont plutôt une forme en V qu'en U). Or, le TMAH permettrait de graver tous les plans du GaN, hormis les plans (0001) (plans perpendiculaires à la direction verticale). Ils démontrent ainsi qu'il est possible d'obtenir des tranchées en U, dont l'angle est quasiment à 90° après traitement TMAH (1h dans du TMAH 25% à 85°C). Les flancs seraient alors beaucoup plus lisses, et contrairement à la solution KOH qui permet l'obtention de résultats similaires, le bain TMAH n'induirait pas de contamination par des métaux alcalins pouvant être problématique en micro-électronique.

Bien entendu la gravure chimique avec KOH, déjà discutée dans la première section de ce chapitre, reste une solution alternative potentiellement très efficace pour les applications optoélectroniques, comme l'illustraient plusieurs publications de l'état de l'art de la partie 2.2.1 [99], [104]–[106], [114], [115], [117]–[119], [133]. A ce titre, l'étude d'Hartensveld et al. [115] propose une description intéressante des mécanismes de gravure par les solutions à base d'hydroxyles comme KOH. Dans le cas des nano-bâtonnets GaN/InGaN, ils expliquent que la solution grave le plan (1 $\bar{1}$ 01) rapidement, générant un motif de type escalier (fig. 2-8.a & 2-8.b), jusqu'à ce que le plan (1 $\bar{1}$ 00) soit exposé (fig. 2-8.c). A ce stade, la gravure continue mais à une vitesse plus lente. La gravure va également laisser le plan polaire gallium (0001) intact (fig. 2-8.d), car il repousserait les groupes hydroxyles pendant la gravure. Ainsi, la surface supérieure du nano-fil ou de la méssa reste non gravée, alors que ses flancs sont gravés sélectivement. Cela résulterait de la sélectivité de gravure du KOH selon la polarité : seuls les plans polaires de polarité azote, les plans semi-polaires ou les plans non-polaires seraient gravés, en raison d'une plus faible énergie des liaisons Ga-N en surface (comparativement au plan de polarité Ga). Aussi, ils font remarquer que dans le cas d'une LED, la zone p-GaN sera gravée moins vite que les zones non intentionnellement dopées ou n-GaN, en raison d'une déplétion des trous à l'interface entre la solution et le semiconducteur.

Ils soulignent également que les flancs alternent entre un état rugueux et un état lisse, car la gravure s'effectue par marche d'escalier : les atomes sur les bords des plans atomiques sont plus facilement gravés, en raison d'une énergie de liaison plus faible. C'est probablement la raison pour laquelle Tanide et al. [71] soulignent que la gravure par KOH présente le désavantage d'induire de la rugosité. Une

---

<sup>22</sup> Acide Fluorhydrique.

<sup>23</sup> Tétraméthylammonium hydroxyde.

telle cinétique requiert en fait d'optimiser la concentration et la durée de gravure pour s'arrêter lorsque la surface est lisse.

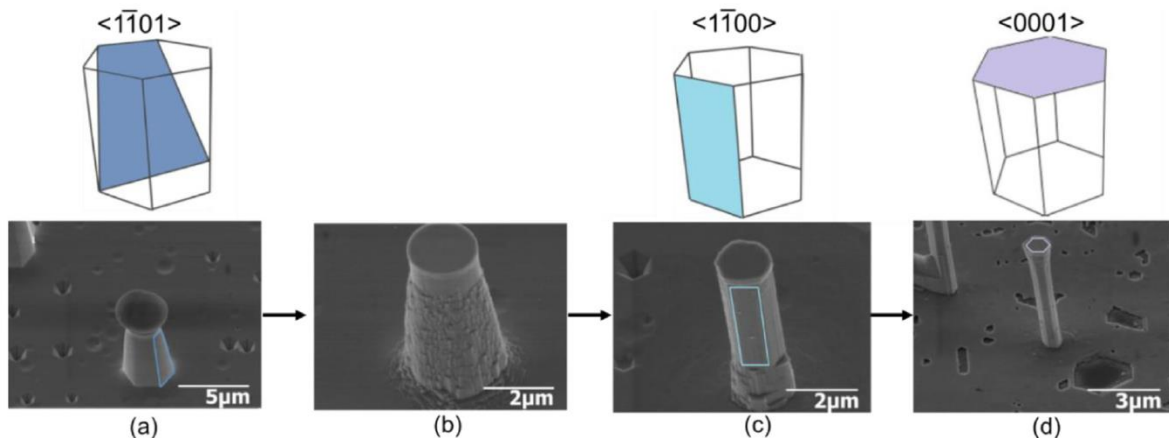


Figure 2-8 : mécanismes de gravure de nano-fils GaN/InGaN par une solution KOH, d'après la référence [115].

### ► La gravure par couches atomiques ALE (Atomic Layer Etching)

Ils existent également des solutions alternatives de gravures très lentes, permettant de faire des finitions de gravure. Par analogie avec le dépôt ALD, l'ALE est une méthode de gravure qui s'effectue couche atomique par couche atomique. Un cycle ALE consiste généralement en deux étapes : la surface est d'abord fonctionnalisée/modifiée, puis une seconde phase permet la désorption de la couche en question. Cela peut être effectué par ALE thermique ou assisté par plasma. Dans le premier cas, il s'agit de l'inverse de l'ALD (technique décrite ultérieurement) : la couche est gravée par réaction chimique. Pour l'ALE plasma, la suppression de la couche fonctionnalisée/fragilisée se fait par les ions du plasma (l'énergie est cependant très faible comparativement à une gravure ICP, car seule une monocouche doit être gravée).

Les deux techniques diffèrent donc par la directionnalité de leurs mécanismes : les ions du plasma ALE sont plus directifs, comparativement à l'isotropie permise par l'ALE thermique [134]. A priori l'ALE thermique serait donc plus adaptée pour faire une finition de gravure des flancs verticaux des  $\mu$ LED. Toutefois, pour diverses raisons, les flancs d'une LED ne sont pas, ou de ne doivent pas nécessairement être verticaux (contraintes expérimentales, ou problématique d'extraction<sup>24</sup>). L'ALE plasma a donc également un intérêt potentiel pour les  $\mu$ LED.

La technique ALE est relativement récente, mais de premiers résultats ont démontré la faisabilité d'une gravure ALE thermique du GaN (0001) avec des composés  $\text{XeFe}_2$  et  $\text{BCl}_3$  [134]. La vitesse de gravure est très faible (moins de  $1\text{\AA}/\text{cycle}$ ) quand des procédés ALE plasma proposés par la littérature peuvent permettre la gravure du GaN en  $\text{Cl}_2$  et plasma Ar à des vitesses de l'ordre de la monocouche atomique (entre 2 et  $4\text{\AA}/\text{cycle}$ ) [135], [136]. Au *Japanese-French Laboratory for Semiconductor Physics and Technology* (J-F AST, Tsukuba, Japan), la gravure ALE du GaN a été démontrée plus performante avec du Kr à la place de l'Ar [137]. Au CEA-LETI, une alternative He a pu être comparée au plasma Ar (toujours pour un ALE plasma avec  $\text{Cl}_2$ ), et semble détériorer d'avantage les propriétés électriques de surface du GaN, vraisemblablement en raison d'une implantation plus profonde des ions He [138].

<sup>24</sup> L'optimisation d'une gravure plasma pour l'obtention de flancs à pente nulle peut s'avérer délicate, et pas forcément souhaitable, car comme nous pourrions le voir dans le chapitre 5 de la thèse, une pente de gravure non nulle peut permettre une meilleure extraction des photons.

### 2.2.2.2 *Nettoyage/désoxydation de surface*

Même après une gravure ou une étape de finition de gravure parfaitement optimisée, les liaisons pendantes de surface seront propices à l'adsorption de contaminants ou d'humidité lors d'une remise à l'air. Et ce, d'autant plus que le GaN est sensible à l'oxydation (cf. chapitre 1). Si cette dernière est vraisemblablement limitée en termes de profondeur, la problématique du GaN réside dans la mauvaise qualité de son oxyde natif, généralement présent dans une phase désordonnée, ce qui conduira à l'apparition d'états parasites dans le gap.

Il paraît donc plausible que les surfaces réexposées à l'atmosphère présentent une fine couche d'oxyde natif plus ou moins ordonné, potentiellement combiné avec d'autres atomes contaminants (carbone, hydrogène...), et susceptible de faciliter l'apparition de centres non radiatifs qui limiteront l'efficacité des  $\mu$ LED.

C'est pourquoi il s'avère nécessaire d'implémenter une étape de nettoyage de la surface efficace avant tout autre enchaînement. Elle devrait permettre la suppression des oxydes natifs désordonnés, des contaminants organiques, des impuretés métalliques, des contaminants particuliers, des molécules adsorbées ou encore d'espèces résiduelles [139].

Globalement, la première étape d'un bain de nettoyage doit permettre de dissoudre la contamination organique grossière à l'aide de solvants (bain qui peut s'effectuer avec des ultra-sons) [139]. Ensuite, trois options ressortent de la littérature, pouvant être combinées : la désorption thermique, le nettoyage par voie humide et l'oxydation forcée par UV/O<sub>3</sub> [139]. La désorption thermique (recuit thermique), était déjà discutée dans la section « finition de gravure », bien que les objectifs soient ici quelque peu différents. Il ne s'agit plus de reconstruire une surface ou de « guérir » des défauts structuraux profonds par recuit, mais simplement d'entraîner la désorption des impuretés de surface en chauffant significativement le matériau. Comme le principe reste globalement similaire, les recuits ne seront pas davantage discutés ici<sup>25</sup>.

Par voie humide, dans une solution généralement acide ou basique qui réagira chimiquement avec la surface, les oxydes natifs de surface peuvent être gravés, provoquant ainsi la désorption des contaminants éventuels. Le procédé d'oxydation UV/O<sub>3</sub> permet quant à lui d'oxyder par voie sèche le semiconducteur sur une certaine profondeur, afin que l'oxygène se substitue aux contaminants éventuels. Il est ensuite possible de graver chimiquement l'oxyde ainsi généré, afin de supprimer les couches atomiques oxydées ou contaminées et de repartir d'une surface saine.

L'effet du traitement d'oxydation UV/O<sub>3</sub> de l'AlN et du GaN [139], [140] a été étudié par XPS. King et al. [139] estiment que l'oxydation à elle seule entrainerait la désorption de la pollution carbonée « grossière » en surface (résine, manipulation...). Un traitement avec un bain HCl (acide chlorhydrique) après traitement UV/O<sub>3</sub> permet de réduire efficacement le niveau d'oxydation de surface, et de supprimer quasi-intégralement la contamination carbonée [139]–[142]. Différentes études soulignent également l'efficacité d'HCl seul (sans oxydation forcée préalable) pour désoxyder une surface GaN (ou AlGa<sub>N</sub>) [47], [50], [46], [143], [71]. Cette désoxydation permettrait notamment de réduire la bande jaune de luminescence [46]. En revanche, d'après Meunier et al. [143], la pollution carbonée serait peu réduite comparativement au procédé en deux temps (oxydation/dissolution de l'oxyde). Ils suggèrent également que la température du bain aurait peu d'impact, mais que la contamination Cl augmenterait avec sa durée. De manière générale, une couverture importante en atomes de chlore est généralement observée pour ces traitements HCl. Les ions Cl<sup>-</sup> de la solution interagiraient avec le haut de la bande de valence du GaN (fig. 2-9), ce qui interroge quant à une éventuelle génération de pièges à trous. Toutefois, il est souvent mentionné que ce contaminant se

---

<sup>25</sup> De manière générale, les différentes méthodes présentées pour les finitions de gravure peuvent être utilisées pour nettoyer et/ou désoxyder la surface. Cependant, l'action est relativement disproportionnée dans le cas d'un simple nettoyage (ou désoxydation) entre deux étapes (on cherche typiquement à supprimer un oxyde natif d'une surface déjà optimisée).

désorberait de la surface à des températures beaucoup plus faibles que le carbone ou l'oxygène. Pour un enchainement HCl puis HF, Zhernokletov et al. [144] soulignent que le niveau d'oxygène semble atteindre un minimum (quantité d'oxyde de gallium fortement réduite), bien qu'ils dénotent également une légère augmentation du niveau de carbone. Cependant, si le traitement est suivi d'un recuit in-situ à 750°C, il serait tout de même possible de supprimer totalement la contamination carbonée, et de réduire fortement l'oxydation [39].

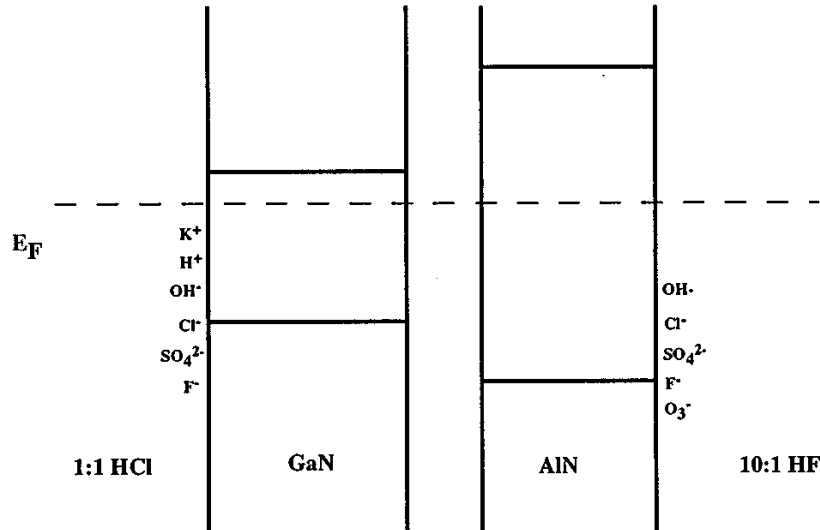


Figure 2-9 : représentation schématique de l'alignement du maximum de la bande de valence du GaN (ou de l'AlN) avec les ions Cl ou F, dans des solutions HCl ou HF, d'après [139]

Après l'oxydation forcée UV/O<sub>3</sub>, des solutions type HF ou BHF (*Buffered HF*) peuvent aussi être utilisées à titre alternatif, mais le niveau d'oxygène serait globalement plus haut que celui observé avec HCl, bien que le taux de carbone semble quant à lui minimal [139], [140]. De même, la vapeur BHF, ou encore le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> seraient peu efficaces pour diminuer le niveau d'oxygène, d'autant plus que des espèces types GaF<sub>3</sub> et NaF<sub>3</sub> se formeraient (ou des résidus phosphates) [139].

Enfin, les solutions dites « piranha » (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), connues pour le silicium, permettraient de supprimer la contamination carbonée de surfaces GaN, mais seraient à l'origine de résidus sulfates, et induiraient une augmentation significative du niveau d'oxygène [139], vraisemblablement en raison de la génération d'une monocouche d'oxyde natif [145]. Prabhakaran et al. [40] suggèrent quant à eux qu'une solution NH<sub>4</sub>OH peut permettre une gravure efficace de l'oxydation native des surfaces GaN, selon eux sous la forme Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, voire GaON.

#### Remarque :

Dans le cas d'une LED, le nettoyage des flancs concerne plutôt les plans atomiques  $m$  ( $\bar{1}\bar{1}00$ ), comparativement aux surfaces (0001) généralement étudiée. On pourra toutefois noter que, d'après l'étude de Auzelle et al. [51], le taux d'oxygène après un traitement HCl serait légèrement plus faible sur plans  $m$ , bien qu'un plasma O<sub>2</sub> d'oxydation (par exemple) les affecterait davantage.

#### 2.2.2.3 Stabilisation de la surface – passivation

Enfin, à la différence d'un simple nettoyage, un traitement peut également avoir pour objectif de passiver les liaisons de surface afin de prévenir une réoxydation après un premier traitement (stabilisation de la surface). Cet effet est principalement étudié avec des traitements soufrés, largement référencés dans la littérature, comme l'illustre déjà la section 2.2.1.



## ► (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S

L'effet de passivation des solutions à base de sulfure d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S a été étudié sur différents semiconducteurs III-V, et a déjà été implémenté pour la passivation des LED [98], [99], [118], [120]–[122]. Sur des composants contenant de l'indium comme des transistors à base d'InP, la solution (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S (traitement à 40–60°C) est utilisée pour passiver la surface, généralement après une première étape de désoxydation (HF ou NH<sub>4</sub>OH) [146], [147]. Le soufre se lierait surtout à l'indium (pas de liaisons P-S). La stabilité thermique et chimique de cette passivation serait bonne, mais serait toutefois limitée si la surface est exposée à l'air longtemps (l'énergie de formation des liaisons In-S serait supérieure à celle des liaisons In-P ou P-S, mais inférieure à celle des liaisons In-O). Plus proche encore de notre problématique, la passivation (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S est également utilisée sur InGaP (60°C, 30 minutes) [148]. Comme sur InP, cette étude confirme que le soufre ne se lie pas avec le phosphore. En revanche, les liaisons In-S ou Ga-S prédomineraient par rapport aux oxydes respectifs. Le soufre occuperait les lacunes P, et se lierait aux atomes In et Ga voisins, ce qui nous donne des premières indications sur le comportement des alliages InGaP après traitement soufré (puits quantiques des LED).

Une étude s'intéresse également à la passivation de surfaces GaAs [149]. La surface est d'abord désoxydée avec HCl, avant de subir un traitement avec (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S (90°C, 30 minutes). La passivation soufrée ainsi produite ne serait pas stable à l'air (réoxydation après 2h de remise à l'air). Par mesures C-V, la présence des liaisons As-S et Ga-S sur la surface est associée à l'apparition de pièges accepteurs lents proche du VBM<sup>26</sup>: les porteurs libres  $\gamma$  sont piégés momentanément, et induisent un décalage des bandes en surface vers le VBM. Ainsi, le niveau de Fermi s'éloignerait du milieu de gap, lieu d'une densité importante d'états de surfaces profonds, ce qui réduirait la probabilité de recombinaison SRH (et donc la vitesse de recombinaison de surface). Autrement dit, l'étude souligne qu'une augmentation de l'intensité de PL (ce qu'ils observent) est compatible avec une augmentation de la densité d'états d'interface.

Dans le cas de surfaces p-GaN, un simple traitement HCl ne permettrait pas de supprimer totalement l'oxydation de la surface, qui résulterait en un piégeage des trous dans des niveaux profonds causée par la couche d'oxyde. Cependant, il serait possible de supprimer efficacement l'oxydation grâce à une combinaison entre une première phase de désoxydation (HCl puis *aqua regia* : mélange HCl-acide nitrique), suivie d'un bain de sulfuration (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S (10 minutes à température ambiante), qui permettrait de limiter la réoxydation de la surface à l'air (passivation des liaisons de surface avec du soufre, comme sur InGaP ou GaAs). Cela permettrait notamment de réduire la hauteur de barrière pour la réalisation d'un contact ohmique, réputée sensible aux états d'interfaces [150].

Une autre étude s'intéresse à la dilution de la solution (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, cette fois-ci pour la passivation de surface n-GaN [151]. Toujours après une première désoxydation HCl, les surfaces sont traitées 10 minutes à 60°C avec du sulfure d'ammonium pur [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 20%], ou diluée dans un alcool (*t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH). Dans les deux cas, une augmentation importante de l'intensité de PL est observée, d'autant plus marquée pour la solution diluée dans l'alcool (intensité x2.5). L'étude suggère qu'un effet analogue à celui observé sur GaAs ([149]) est à l'œuvre (liaisons soufrées et modification de la courbure des bandes en surface). Les meilleurs résultats obtenus avec la solution en phase alcoolique s'expliqueraient par une différence de réactivité du soufre avec les surfaces : pour la solution diluée dans l'alcool, la constante diélectrique de la solution diminuerait (comparativement à la solution pure), entraînant une augmentation de l'interaction électrostatique entre les ions sulfures et les atomes du n-GaN. Les quantités d'oxygène et de soufre détectées sur les surfaces, respectivement plus faibles et plus élevées, seraient donc représentatives d'une meilleure passivation soufrée produite par la solution diluée dans l'alcool (tout comme l'intensité de PL maximale).

La même équipe montre aussi que de tels traitements peuvent permettre la réalisation de LED GaN/InGaP plus performantes [152]. En cohérence avec la référence [150], l'étude souligne qu'un traitement (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S en phase aqueuse, ou notamment dilué dans l'alcool, permet, avant dépôt du contact sur p-GaN de la LED, une réduction de la résistance série et de la résistance spécifique de

<sup>26</sup> Maximum du haut de la bande de valence (*Valence Band Maximum*)

contact. L'EQE de la LED augmente dans les deux cas, et est plus de doublée dans le cas de la solution diluée dans l'alcool. Le courant de fuite en inverse réduit également significativement, ce qui est attribué à une passivation soufrée des défauts de gravure sur les flancs de la LED. Bien sûr, la problématique du contact p d'une LED n'est pas celle de la passivation des flancs, mais certains objectifs sont transposables (suppression de l'oxydation, des contaminants d'interfaces, de la pollution carbonée...).

Lin et Lee [153] ont proposé une étude spécifique de l'état physico-chimique des surfaces après traitement  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (30 minutes à  $60^\circ\text{C}$ ). Dans le cas de surfaces InGaN, ce type de traitement permettrait de briser les liaisons Ga-O, In-O ou encore C-O. Selon les déconvolutions de leurs spectres XPS, des liaisons type Ga-S ou In-S seraient présentes à la surface des échantillons (ce qui semble cohérent avec les études sur InP, InGaP ou GaAs). La solution  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  permettrait donc potentiellement de supprimer les oxydes types  $\text{Ga}_x\text{O}_y$  ou  $\text{In}_x\text{O}_y$ , en substituant l'oxygène par du soufre. Ils ne concluent cependant pas à la présence de liaisons N-S, ou encore N-O, car ces dernières seraient principalement de type N-H. En fait, les atomes S occuperaient les lacunes azotes pour se lier avec Ga et In, empêchant (passivant) ainsi la surface nettoyée de s'oxyder (comme sur InGaP). Dans le cas de surfaces p-GaN [154], ils concluent également à la présence de Ga-S après traitement (substitution des liaisons Ga-O). Selon leurs interprétations, des liaisons O-Mg et O-H seraient aussi présentes. Elles existeraient toujours après la sulfuration car le niveau  $d$  des orbitales électroniques du soufre serait très susceptible de se lier au niveau  $d$  du Ga ; ce qui ne serait pas le cas entre Mg et S (d'où la persistance d'un état O-Mg stable). Le soufre occuperait toujours les lacunes d'azote plutôt que de faire des liaisons avec lui (observation de liaisons N-H), ce qui participerait à générer une surface GaN plus stable.

Enfin, l'étude de Martinez et al. [155] souligne que la passivation soufrée d'une surface n-GaN avec  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  permet une augmentation de l'intensité de PL d'un facteur 4 à 6 (comparativement à des traitements  $\text{Na}_2\text{S}$  moins efficaces). En se basant sur les hauteurs de barrières Schottky, ils estiment que cette augmentation de PL serait associée à une réduction de la courbure des bandes en surface, causée, selon eux, par une réduction du nombre d'états de surface (ce qui entrainerait une réduction de la vitesse de recombinaison de surface). La passivation serait plus stable que sur d'autres III-V comme GaAs : après un traitement dans une solution  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  diluée dans un alcool isopropylique  $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3]$ , l'intensité de PL reste 3 à 4 fois supérieure à celle de la référence après plusieurs mois. Cela s'expliquerait par la force des liaisons formées sur les surfaces. La liaison As-O étant plus forte que la liaison As-S, elle la remplace facilement, et la réoxydation de la surface GaAs est rapide. Sur GaN cependant, la force de la liaison N-S est près de deux fois supérieure à celle de la liaison N-O (fig. 2-10). La réoxydation est donc plus lente, car elle sera fortement limitée par le remplacement du soufre des liaisons Ga-S avec de l'oxygène.

Il serait difficile d'améliorer davantage l'effet et la stabilité de la passivation soufrée à l'aide de moyens additionnels (chauffage de la solution, bullage d' $\text{O}_2$  pour générer des polysulfures...). Toutefois, la stabilité de la passivation soufrée serait grandement affectée par le rinçage à l'eau DI : l'intensité de PL retrouverait sa valeur référence après un rinçage de 5 secondes. En revanche, la stabilité serait meilleure si une première étape de désoxydation BOE est effectuée avant le traitement soufré : même après une minute de rinçage, l'intensité de PL reste supérieure à la valeur référence.

**Table I. Bond Strengths, D, Estimated as  $D(A-B) = 96.3 (x_A - x_B)^2 + 0.5 [D(A-A) + D(B-B)]$  kJ/mol, Where  $x_A$  and  $x_B$  are the Electronegativity Values of the Two Elements.**

Bond	96.3 ( $x_A - x_B$ ) <sup>2</sup> kJ/mol	D(A-B) (kJ/mol)
Ga-S	78	361
Ga-O	348	487
N-S	24.1	318
N-O	24.1	174
As-S	24.1	304
As-O	217	353

Electronegativity values for Ga, N, As, O, and S taken as 1.6, 3.0, 2.0, 3.5, and 2.5, respectively.<sup>12</sup> The following bond strength values, in kJ/mol, were used: D(Ga-Ga)=138, D(S-S)=427, D(N-N)=161, D(O-O)=139, and D(As-As)=134.

Figure 2-10 : tableau décrivant l'énergie des liaisons avec l'oxygène ou le soufre sur des surfaces GaN ou GaAs [155].

### ► Les sulfurations alternatives à (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S

Il semble possible de passiver efficacement la surface des semiconducteurs III-V avec un traitement soufré (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S. Toutefois, la stabilité de la terminaison soufrée produite ne serait pas toujours optimale. Le sulfure d'ammonium présente également le désavantage d'être peu industrialisable, comme le rapporte souvent la littérature. Des alternatives existent cependant. Une solution à base de CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub> se révélerait efficace pour sulfurer les surfaces n-GaN, comme le rapportent Song et al. [156] pour la réalisation de contact ohmique Ti/Al (suppression de l'oxydation, et de la réoxydation, diminution de la vitesse de recombinaison de surface et des transitions non radiatives...). En effet, la résistance spécifique de contact serait fortement réduite, et la linéarité de la caractéristique I-V restaurée, effet confirmé par mesure XPS où un décalage du niveau de Fermi vers le CBM<sup>27</sup> est observé, ce qui traduirait un abaissement de la barrière n-GaN.

Il serait également possible de produire une terminaison soufrée sur n-GaN par dépôt de soufre à l'aide d'une cellule électrochimique, après nettoyage in-situ sous ultraviolette (recuit-pulvérisation) [47]. Le niveau de Fermi serait ancré à 1.4eV sous le CBM après nettoyage (très peu d'oxyde et pas de carbone), alors qu'il serait plutôt question de 0.7–1.0 eV pour des surfaces recouvertes de soufre (ce qui est cohérent avec l'étude précédente). Aussi, une fine couche As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> pourrait être déposée après traitement (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, pour stabiliser la passivation soufrée sur GaN [155].

Pour les transistors à base de GaAs, une solution S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> est parfois utilisée pour produire la terminaison soufrée. La vitesse de recombinaison de surface serait réduite [157], et il serait même possible d'enchaîner avec le dépôt d'une couche GaS pour stabiliser l'interface passivée (par évaporation d'une poudre α-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) [158].

La sulfuration des surfaces peut également se faire par d'autres procédés secs plus facilement industrialisables. Dans le cas des transistors à base de germanium (Ge), il est par exemple possible de produire une terminaison soufrée par recuit sous sulfure d'hydrogène H<sub>2</sub>S à 330°C pendant 20minutes (après une première désoxydation HF) [159]. Cela permet de produire une monocouche atomique avec du soufre (liaisons covalentes Ge-S principalement). En fait, une reconstruction de la surface est observée (stable jusqu'à 400°C lors d'un post-recuit), suggérant la présence de ponts disulfures à la surface (sous la forme Ge-S-S-Ge). La surface serait électriquement passivée.

<sup>27</sup> Minimum du bas de la bande de conduction (*Conduction Band Minimum*)

Ce type de procédé est également utilisé sur InP (30 minutes de recuit sous  $H_2S$  à 200–350°C) [160]. Comme en bain chimique, des liaisons In-S et In-O sont identifiées, dont la répartition penche en faveur de In-S quand la température de traitement  $H_2S$  augmente. A 300°C, la surface InP serait terminée avec du soufre et l'oxyde d'indium ne serait plus présent. Au-delà, le soufre aurait tendance à désorber. Le soufre ferait des ponts entre les atomes d'indium en occupant les lacunes de phosphores. Les liaisons pendantes de surface seraient alors passivées pour la plupart. Ainsi, en PL, l'intensité augmente, car la vitesse de recombinaisons de surfaces est réduite (moins d'oxyde et de défauts de surface). Pour de l'InGaN, cela pourrait suggérer que le soufre aura tendance à occuper les lacunes azotes, comme pour le cas des traitements humides  $(NH_4)_2S$ .

### ► Autres

Enfin, la revue de littérature proposée par Zhou et al. [161], et qui traite de la passivation de différents III-V (à l'exception des nitrures), suggère la possibilité d'utiliser des monocouches auto-assemblées d'alkyl-thiol à longue chaîne de type SAM (*self-assembled monolayer*). Contrairement à  $(NH_4)_2S$ , la passivation serait plus stable, et le procédé présenterait certains avantages (« *eco-friendly* », simple, bas coût, bon résultat...), mais nécessiterait des traitements longs, ce qui limite son utilisation pour la fabrication de composant.

La revue souligne également l'intérêt potentiel des traitements plasmas pour nitrurer la surface avec un plasma  $NH_3$  ou  $N_2$ . C'est d'ailleurs ce que mettait en avant l'article de Pankove et al. [162] en 1983 : soit on passive les liaisons pendantes (avec un atome avec lequel la liaison est très stable), soit on génère une couche de plus grand gap en surface pour repousser les porteurs, ce dont ils démontrent la faisabilité par nitruration de GaAs en GaN via un recuit sous  $NH_3$  à 575°C. Plus tard, un autre étude souligne qu'il est possible de générer une fine couche de GaN en surface du GaAs par exposition à un plasma  $N_2-H_2$  [163]: l'hydrogène facilite le retrait des atomes As, et l'azote permet la nitruration de la surface (les propriétés de PL de la surface serait améliorées et stables à l'échelle d'une année). Nous pourrions voir par la suite que ce type de procédé peut très bien s'implémenter avant dépôt de couches de passivation de type nitrure.

## 2.2.3 Choix et dépôt de la couche de passivation

Dans le cas d'une  $\mu$ LED, l'optimisation de la passivation passe par un dépôt physique de passivation. Un fois les défauts de gravure supprimés, la surface désoxydée, puis stabilisée, le dépôt d'une couche diélectrique de nature isolante peut permettre de parfaire l'action de la passivation. D'autre part, l'encapsulation qui en résulte permet de figer l'état de la surface (de l'interface) durablement, et de le rendre insensible à l'environnement extérieur. Cette section présentera donc les principaux critères que devrait satisfaire la couche de passivation, afin d'identifier les problématiques de procédé à adresser.

### 2.2.3.1 Critères de sélection & méthode de dépôt ALD

Une couche de passivation doit satisfaire un cahier des charges, spécifique aux différents matériaux de l'empilement  $\mu$ LED devant être passivés. De manière générale, le matériau doit avant tout être isolant. En effet, comme il est déposé sur le flanc de la LED, sa présence ne doit pas entraîner un court-circuit de la jonction. Les matériaux diélectriques utilisés se caractérisent donc par une absence de charges électriques susceptibles de se déplacer à l'échelle macroscopique, mais peuvent être polarisés. C'est d'ailleurs ce que décrit leur constante diélectrique (i.e. la permittivité relative  $\epsilon_r$  ou  $\kappa$ , plus simplement notée  $k$  en microélectronique). Pour la passivation d'une  $\mu$ LED, nous jugeons l'importance de ce paramètre, ou encore du champ de claquage de la couche comme plus

secondaire<sup>28</sup>. Ainsi, le choix de la couche de passivation devrait se faire selon les considérations principales suivantes :

- A.** Passiver une  $\mu$ LED revient à passiver ses flancs : le matériau doit avant tout pouvoir être déposé sur les surfaces verticales de la  $\mu$ LED de manière conforme et uniforme (potentiellement en très fines couches).
- B.** Le dépôt du matériau ne devrait pas dégrader la surface des semiconducteurs, voire modifier l'état de surface produit par les différents prétraitements.
- C.** Afin d'être un bon isolant, le matériau devrait présenter un grand gap par rapport à ceux des matériaux à passiver.
- D.** L'alignement des bandes entre la couche de passivation et le (ou les) semiconducteurs doit permettre la production de barrières de potentiel suffisantes pour les deux porteurs de charges dans le semiconducteur.
- E.** La courbure des bandes du semiconducteur à l'interface doit être prise en compte, car elle pourra dépendre du matériau déposé (la position du niveau de Fermi va varier en fonction des états d'interface : un potentiel non nul peut alors exister à la surface du semiconducteur, impliquant la génération d'un effet de champ passif qui repoussera l'un des deux types de porteurs).

Les points A et B sont étroitement corrélés à la méthode de dépôt du diélectrique. Les méthodes les plus généralement utilisées font partie de la famille de la CVD. Il est souvent question de PECVD, ou encore d'ALD. La PECVD présente le désavantage d'utiliser un plasma qui n'est pas déporté. Le bombardement des surfaces peut être significatif, ce qui n'est pas optimal pour la passivation, comme le suggéraient les éléments de la section 2.2.1. De plus, les vitesses de dépôt sont généralement très rapides, et la conformité des couches limitée, ce qui rend difficile l'optimisation d'une passivation à l'échelle d'une couche de quelques nanomètres, contrairement à l'ALD.

Comme son nom l'indique en anglais, l'*Atomic Layer Deposition* (ALD) est une méthode qui permet le dépôt de films minces, couches atomiques par couches atomiques. Lors d'un dépôt ALD, les précurseurs nécessaires ne sont jamais introduits simultanément dans la chambre (contrairement aux autres procédés CVD) mais par un séquençage de cycles : un premier pulse d'un précurseur A est injecté dans la chambre de dépôt, suivi généralement d'un temps de pause permettant au précurseur de s'adsorber sur la surface par réaction chimique (étape 1, fig. 2-11). Une purge avec un gaz inerte (typiquement de l'argon) est ensuite effectuée pour évacuer l'excès de précurseur A (étape 2, fig. 2-11). Un deuxième pulse d'un précurseur B est injecté dans la chambre (étape 3, fig. 2-11), choisi pour sa réactivité spécifique avec l'adsorbat résultant de la réaction entre le précurseur A et la surface. De même, un temps de pause suffisant est laissé pour permettre au précurseur B de réagir avec tous les sites d'adsorbats (A) déjà chimisorbés. Enfin, une nouvelle purge est effectuée avec le même gaz inerte, pour évacuer les résiduels de précurseur B, ainsi que les sous-produits de la réaction chimique entre A et B (étape 4, fig. 2-11). Et ainsi de suite. Le dépôt s'effectuant purement par réactions chimiques en phases chimisorbées, il est autolimité et peut-être très conforme (et très fin). En régime

---

<sup>28</sup> La polarisation de la couche diélectrique sous champ électrique pourrait avoir son importance pour des structures de passivation actives plus complexes, qui ne font pas l'objet de cette thèse. De même, si une ligne de métal passe entre les  $\mu$ LED (dans le cas d'un micro-écran), un effet de champ incontrôlé peut s'avérer indésirable. Toutefois, l'isolation électrique d'une ligne de métal « parasite » pourrait se faire par le dépôt d'un second matériau (par exemple plus épais), qui ne devra pas nécessairement satisfaire les contraintes de passivation (et qui pourra notamment présenter un fort champ de claquage, si nécessaire).

ALD, et contrairement à un dépôt CVD standard, la vitesse de dépôt est constante sur une gamme de température plus ou moins large. Ainsi, l'ALD permet un contrôle très précis de l'épaisseur déposée, puisqu'une fluctuation de température sur quelques degrés n'aura que peu d'impact sur la vitesse de dépôt. Enfin, l'ALD présente également l'intérêt d'impacter très peu les surfaces, contrairement aux méthodes à base de plasma, généralement plus énergétiques et susceptibles de provoquer un bombardement de surface. De l'ALD assisté par plasma existe (PEALD), mais le plasma étant déporté, il reste (relativement) peu impactant pour les surfaces. La méthode (PE)ALD est donc tout particulièrement désignée pour les problématiques de passivation des surfaces latérales des  $\mu$ LED.

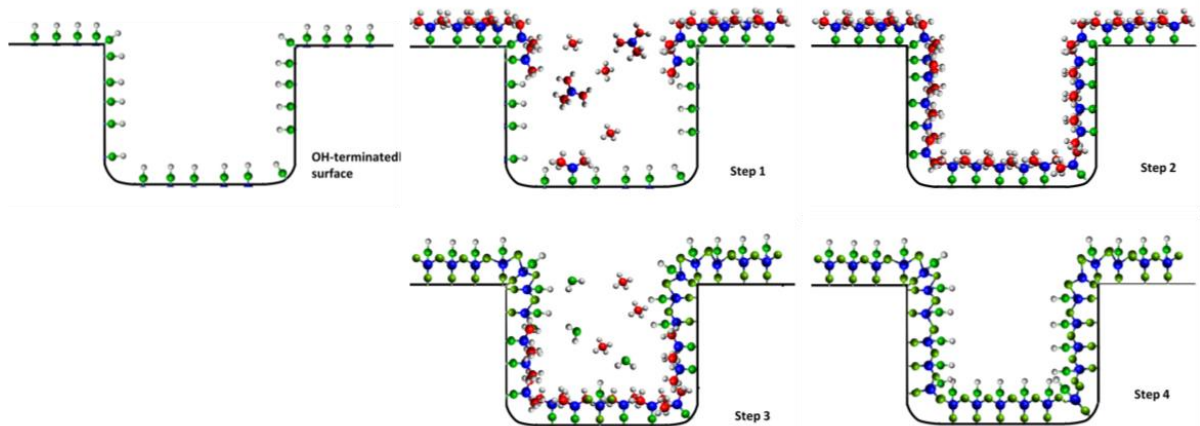


Figure 2-11 : représentation schématique d'un cycle de dépôt ALD TMA/H<sub>2</sub>O (alumine), adaptée à partir de [164].

Pour les points C et D, il s'agit d'évaluer le gap, et le décalage entre les bandes du diélectrique, et celles du GaN (souvent qualifié « offset » de bandes) : il est doit être maximisé du côté de la bande de conduction (CBO<sup>29</sup>) et de la bande de valence (VBO). Ce décalage peut être pris en référence par rapport au GaN, car il s'agit du semiconducteur de l'empilement LED à passiver qui présente le plus grand gap (environ 3.4eV). Donc si le décalage est optimal par rapport au GaN, il le sera par rapport à l'InGaN des puits quantiques, dont le gap est plus faible (environ 2.7eV).

Enfin, le dernier point (courbure des bandes dans le semiconducteur) dépendra principalement de l'état de charge à l'interface, et/ou dans le diélectrique. C'est une problématique complexe, car pouvant dépendre de nombreux facteurs (état de la surface avant dépôt, qualité de l'interface, du diélectrique...). L'interface avec le diélectrique sera davantage discutée ultérieurement.

Ainsi, le diélectrique de passivation devrait pouvoir être déposé par ALD, tout en présentant des propriétés intrinsèques adaptées au GaN (et l'InGaN). Certaines études de la littérature concernant les diélectriques de grille des transistors à base de GaN rapportent des comparatifs à propos du gap et du raccordement des bandes :

<sup>29</sup> C(V)BO pour *Conduction (Valence) Band Offset* en anglais

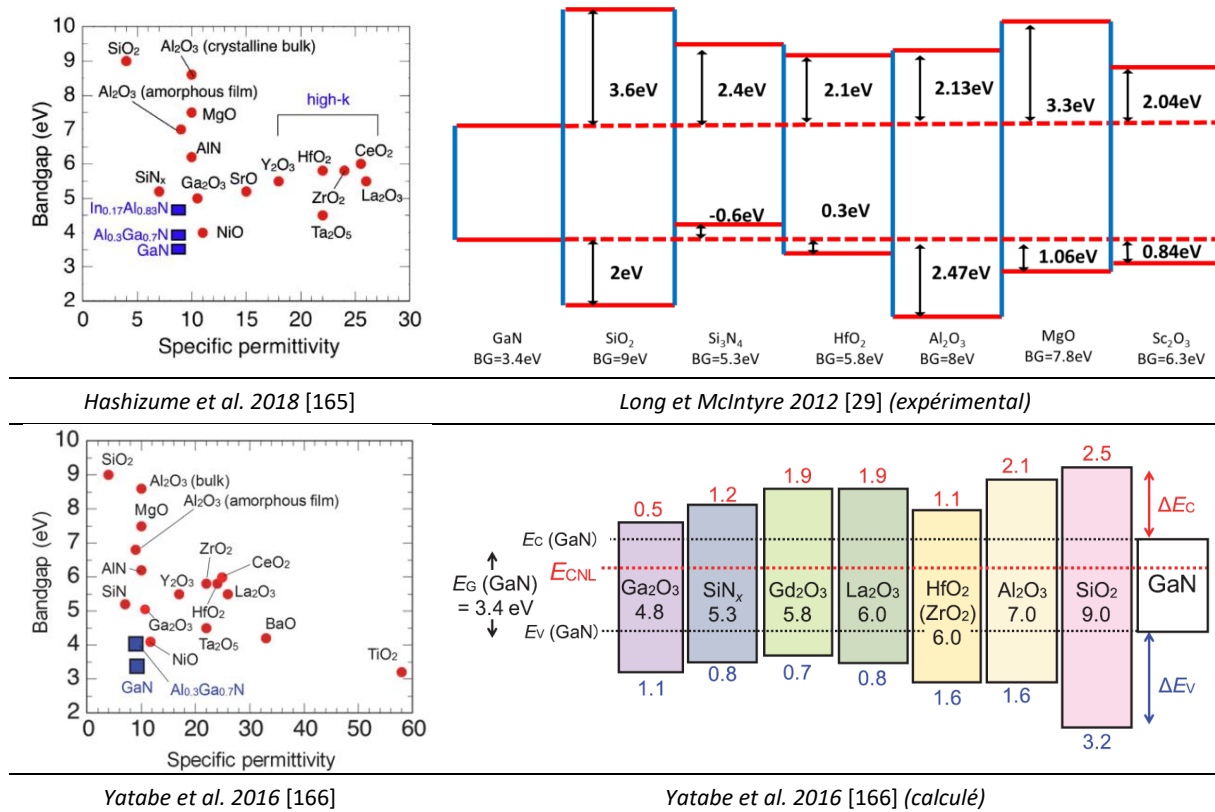


Figure 2-12 : comparaison des propriétés de différents diélectriques par rapport au GaN, rapportée par la littérature.

Les valeurs d'offset de bandes VBO et CBO estimées dans la littérature peuvent fluctuer significativement, comme l'illustrent les exemples de références de la figure 2-12. Toutefois, c'est globalement SiO<sub>2</sub> qui permet de maximiser les VBO et CBO par rapport au GaN (et l'InGaN), ainsi que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces deux diélectriques présentent notamment l'avantage de pouvoir être déposés en (PE)ALD. L'existence de ces deux matériaux dans la sphère de l'ALD rend également possible la réalisation de multicouches SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, voire d'alliages AlSiO, offrant potentiellement des alternatives intéressantes permettant d'obtenir un compromis de leurs propriétés respectives [167], [168]. Par ailleurs, comme il est question de passiver des nitrures III-N, le SiN<sub>x</sub> pourrait se révéler également intéressant, notamment pour saturer des lacunes d'azote de surface. Toutefois, nous privilégions dans notre étude les matériaux qui peuvent être déposés par ALD, donc il ne sera pas amplement discuté (il est généralement déposé en PECVD ou *Remote PECVD*, i.e. RPECVD). D'autant plus qu'une alternative potentiellement plus intéressante existe : l'AlN. Son gap est plus grand que SiN<sub>x</sub> (environ 6.2eV vs 5.3eV), il peut être déposé en (PE)ALD, et permettrait d'obtenir des interfaces de très bonne qualité avec le GaN. Pour les températures de dépôt généralement employées en ALD (<400°C), les diélectriques sont généralement déposés en phase amorphe. Toutefois, s'ils devaient être déposés en phase cristalline, l'accord entre les paramètres de mailles devrait être pris en compte dans le choix du matériau [169]. Ainsi, l'AlN déposé à 300°C peut être cristallin ou polycristallin, mais il présente encore une fois l'avantage d'offrir un bon accord avec la maille hexagonale du GaN.

Les autres diélectriques se révèlent globalement moins adaptés. Le dépôt par les méthodes ALD n'est pas toujours possible [29], [166], les décalages de bandes peuvent être trop faibles, et la stabilité chimique est parfois mauvaise (comme pour MgO, qui nécessite par exemple un dépôt additionnel de Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour éviter une dégradation à l'air [170]). On pourra toutefois noter l'existence du HfO<sub>2</sub> comme autre alternative éventuellement intéressante (contrairement aux résultats de la référence [29], et davantage en accord avec [166], des valeurs de 1.4eV et 1eV sont rapportés par [171], respectivement pour le VBO et le CBO de HfO<sub>2</sub> sur GaN).

Enfin, il est important de considérer qu'une passivation efficace peut être obtenue avec une couche de quelques nanomètres. Si ce n'est pour les problématiques d'extraction, ou de tenue en

tension, le dépôt d'une couche épaisse (>20nm) ne se justifie pas pour la passivation. Comme nous l'évoquions, il est tout à fait possible, et souhaitable, d'optimiser ces différents aspects indépendamment en réalisant un (ou plusieurs) dépôt(s) additionnel(s), qui ne devront satisfaire que ces contraintes spécifiques (tenue en tension, adaptation d'indice optique pour l'extraction...).

### 2.2.3.2 L'interface avec le semiconducteur

D'après les éléments de la précédente section, les candidats les plus évidents pour la passivation des  $\mu$ LED à base de GaN sont :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , AlN,  $\text{SiO}_2$  (et  $\text{SiN}_x$ ). L'interface avec le semiconducteur va maintenant être discutée plus en détail. Le dépôt du diélectrique de passivation va nécessairement impacter la surface, qu'il s'agisse d'ALD (réactions chimiques) ou de PECVD (bombardement). Le dépôt de ce dernier doit notamment être étudié en regard des phases de prétraitement, puisqu'une corrélation forte est susceptible d'exister entre ces deux étapes du procédé. L'objectif est de ne pas dégrader l'interface lors du dépôt : une interface de mauvaise qualité (oxydée, désordonnée...) conduira nécessairement à la génération d'un nombre significatif d'états parasites, pouvant conduire à l'apparition de centre non radiatifs. De plus, des états peuvent apparaître dans le volume des diélectriques (en raison de défauts), et pourront impacter l'interface par une charge additionnelle. L'accent sera mis sur l'alumine (plutôt que sur le  $\text{SiO}_2$ ), puisque ce diélectrique présente plusieurs avantages notables, comme nous pourrions le voir dans cette section. De même, l'AlN sera préféré à  $\text{SiN}_x$ , pour les raisons précédemment évoquées. Quelques informations complémentaires concernant ces deux diélectriques sont toutes fois disponibles dans l'annexe A.6.

#### ► Alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Le dépôt ALD d'un oxyde comme l'alumine consiste en une alternance entre précurseur métallique et précurseur oxydant. Le triméthylaluminium (TMA) est généralement le précurseur métallique utilisé. L'oxydant le plus standard est l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) mais il existe également d'autres possibilités : ozone ( $\text{O}_3$ ), radicaux oxygènes générés par un plasma  $\text{O}_2$ , voire  $\text{H}_2\text{O}_2$  dont l'emploi est plus délicat (faible stabilité dans le temps). Il serait d'ailleurs possible de combiner  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_3$  (pulses successifs) pour améliorer les propriétés électriques du film (moins d'OH et de pollution carbonée dans le film : charge piégée réduite et moins de fuites) [172].

#### ▪ L'effet de champ

Sur silicium, une charge négative induite par le dépôt d'une couche  $\text{Al}_2\text{O}_3$  permet de générer un effet de champ significatif, pouvant permettre de repousser les porteurs minoritaires dans le volume (pour Si dopé p). Cet effet serait plus fort pour des couches d'alumine PEALD (comparativement aux couches ALD), car la densité de charges négatives dans la couche serait plus importante. D'après Dingemans et al. [173], cette charge pourrait être modulée par le dépôt d'une couche de  $\text{SiO}_2$  d'interface, positivement chargée, et qui pourrait permettre de compenser la charge négative, voire d'inverser la charge nette de l'interface (et donc l'effet de champ), si l'épaisseur de  $\text{SiO}_2$  est suffisante. D'ailleurs, des ingénieries de couches plus complexes ont été proposées par la suite pour contrôler le dipôle d'interface (et donc l'effet de champ), comme avec l'exemple des superstructures proposées par Hotta et al. [174] (ex : empilement  $\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ).

Dans le cas de surfaces n-GaN, la référence [175] identifie la présence d'une courbure des bandes ascendante à l'interface avec de l'alumine (ALD). Selon l'étude, elle résulterait principalement d'une charge négative de surface induite par la polarisation spontanée du semiconducteur. Une autre étude propose de contrôler la charge d'interface via un prétraitement UV/ $\text{O}_3$  avant le dépôt ALD [176]. Ce dernier permettrait d'introduire des charges positives qui compensent le champ de polarisation du GaN, offrant la possibilité pour contrôler le potentiel de surface. Par ailleurs, ce prétraitement



permettrait aussi de faire varier l'énergie de surface du GaN : lors du premier cycle H<sub>2</sub>O du dépôt ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'hydroxylation de la surface serait meilleure, et par conséquent la déposition plus uniforme.

- Le « TMA cleaning effect »

Pour le système InGaAs, le TMA aurait une action réductrice sur l'oxyde As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lors des premiers cycles de dépôt ALD d'alumine [177]. Milojevic et al. [178] montraient par analyses XPS in-situ que le premier pulse de TMA serait effectivement responsable d'une forte réduction de l'oxydation de As, mais également de Ga. En fait, ils expliquent que le TMA entrainerait la réduction préférentielle des oxydes trivalents (i.e. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par exemple) [179]. Ce qui peut sembler cohérent car l'énergie libre de Gibbs de formation de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (-1582kJ/mol) est plus négative que pour Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (-998kJ/mol) [175]. Par contre, ils rapportent également que le TMA aurait moins d'effets sur les suboxydes (i.e. GaO<sub>x</sub> avec x<1.5) [179]. Aussi, dans le cas de surfaces traitées avec (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, le TMA entrainerait la suppression des liaisons soufrées avec As, alors que les liaisons Ga-S persisteraient (en raison d'un manque de stabilité des liaisons As-S aux températures de dépôt ou face à l'humidité).

Ainsi, le dépôt de la couche d'alumine pourrait se révéler avantageux pour la passivation des surfaces GaN, car son oxyde natif pourrait être réduit par le TMA. D'ailleurs, Prabhakaran et al. [40] observaient la transformation du Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> natif de leur surface GaN en une phase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après dépôt d'un film métallique d'aluminium très fin. Toutefois, selon les observations de Duan et al. [175] sur n-GaN, cet effet serait surtout efficace lorsqu'une épaisseur d'oxyde natif suffisante est présente sur la surface avant le dépôt. En effet, pour une couche trop fine, l'action réductrice du TMA produirait une couche d'alumine trop faible pour empêcher une réoxydation du GaN par les autres pulses de précurseur oxydant (H<sub>2</sub>O ici). Ainsi, ils estiment que l'épaisseur de l'oxyde natif devrait avoir une limite basse pour qu'une épaisseur d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suffisante soit générée par les 1<sup>er</sup> cycles TMA (pour empêcher la réoxydation); d'un autre côté, il faut également que cette couche soit suffisamment fine pour qu'elle puisse être convertie intégralement en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (et donc entrainer la suppression complète de l'oxyde natif).

- L'effet du prétraitement

Dans le cas d'un dépôt ALD, qui se fait par réactions chimiques, il est important de corrélérer la phase de prétraitement du III-N (nettoyage, suppression de l'oxydation...) à celle de dépôt de passivation. Zhernokletov et al. [144] observaient qu'un traitement NH<sub>4</sub>OH avant dépôt permettait de nettoyer la surface GaN de la pollution carbonée, tout en maintenant la présence d'un oxyde Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en surface. Comparativement à une combinaison HCl puis HF, le traitement NH<sub>4</sub>OH permettrait l'obtention de la plus faible densité d'états d'interface (D<sub>it</sub>) dans la partie supérieure du gap à ~0.6 eV de E<sub>c</sub> (3.2 × 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>eV<sup>-1</sup> et 1.2 × 10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup>eV<sup>-1</sup> pour la référence). De même, l'intensité de CL augmente significativement lorsque les prétraitements chimiques sont effectués avant le dépôt ALD, mais est maximale avec NH<sub>4</sub>OH (réduction du taux de recombinaisons non radiatives à l'interface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN). La référence [180] rapporte une D<sub>it</sub> légèrement plus faible (maximum à 2.5 × 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>, estimée à deux températures) dans le cas d'une interface n-GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (TMA-H<sub>2</sub>O 270°C) avec un prétraitement NH<sub>4</sub>OH, et un recuit post-dépôt de 400°C (15 minutes). Dans le comparatif proposé par Hossain et al. [181], un traitement piranha permettrait de minimiser la D<sub>it</sub> moyenne (3.7 × 10<sup>12</sup>cm<sup>-2</sup>eV<sup>-1</sup>), toujours à l'interface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-GaN (TMA-H<sub>2</sub>O 280°C). Toutefois, la tendance suivie par la distribution d'états dans le gap serait globalement plus faible pour un traitement (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S. Et comparativement, un traitement HF conduit à une D<sub>it</sub> plus élevée (1.2x10<sup>13</sup>cm<sup>-2</sup>eV<sup>-1</sup> vs 1.7 sur la référence).

La qualité de l'interface avec la couche ALD dépendra fortement de l'étape de nucléation initiale (et pas seulement de la qualité intrinsèque de la surface avant dépôt), et donc de la densité de sites de chimisorption (hydroxyles) présents avant le premier cycle ALD. Nous avons pu entrevoir qu'un prétraitement UV/O<sub>3</sub> facilitait potentiellement cette hydroxylation de surface lors des premiers cycles ALD [176]. Il est possible que cela soit également le cas des prétraitements NH<sub>4</sub>OH, ce qui semble

plutôt cohérent (réaction du TMA avec la phase  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , hydroxylation de surface par les OH de la solution...).

A l'inverse, Nepal et al. [182] observent une nucléation inhomogène dans le cas d'une surface traitée avec HCl : des particules de 10-30nm sont visibles sur la surface (croissance 3D). En revanche, le film est lisse et uniforme dans le cas de traitements piranha ou HF (pour des rugosités du n-GaN équivalentes avant dépôt). De plus, la quantité de charges piégées à l'interface est maximale avec HCl, et minimale avec le piranha (intermédiaire pour HF), ce qui est globalement cohérent avec les observations d'Hossain et al. ( $D_{it}$  minimale pour le traitement piranha, plus élevée pour le HF). Nous verrons dans le prochain paragraphe que les traitements soufrés constituent un cas particulier en termes de nucléation.

- Le cas spécifique des interfaces sulfurées (alumine, et autres diélectriques)

Lors de la section 2.2.2, nous avons souligné l'intérêt de traitements soufrés de stabilisation/passivation de la surface. Toutefois, en raison des réactions chimiques inhérentes aux dépôts ALD, il est possible que la terminaison soufrée de surface évolue, et/ou qu'elle conduise à des mécanismes complexes de nucléation de l'alumine ALD.

Sur InP, la passivation de surface produite par un recuit de sulfuration sous  $\text{H}_2\text{S}$  serait efficace pour inhiber la réoxydation de la surface pendant un dépôt MOCVD d'alumine [160]. Dans le cas d'une interface  $\text{HfO}_2/\text{InP}$  [183], la distribution de soufre à l'interface serait comparable à celle observée avec un prétraitement humide  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , bien que la concentration soit légèrement plus faible. Toutefois, l'avantage du recuit est de pouvoir doser plus facilement la quantité de soufre adsorbée via les conditions de recuits (température, durée, concentration  $\text{H}_2\text{S}$ ...). La force des liaisons soufrées produites (In-S principalement) par voie humide serait plus faible qu'avec la sulfuration thermique  $\text{H}_2\text{S}$ , car des liaisons S-O potentiellement indésirables se formeraient à l'interface (les propriétés électriques de l'interface avec le diélectrique seraient ainsi meilleures avec la sulfuration thermique).

Cela semble plutôt cohérent avec les observations de Sioncke et al. sur germanium [184], [185]. Après une sulfuration thermique avec  $\text{H}_2\text{S}$  (350°C), le dépôt ALD d'une couche d'alumine n'entraîne pas la suppression des liaisons soufrées Ge-S(H) à l'interface, ce qui permettrait l'obtention d'une  $D_{it}$  plus faible. Elles seraient plutôt converties en liaisons Ge-S-Al, mais également S-O (notamment dans le cas d'un dépôt avec précurseur  $\text{O}_3$ ). Ils soulignent également qu'une réoxydation de l'interface se produit à l'air en dessous de 20 cycles TMA/ $\text{H}_2\text{O}$ , car la couche ne serait pas encore totalement continue (et « fermée»). D'ailleurs, dans une autre étude [186], ils observent que la nucléation de l'alumine sur une surface traitée avec  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  est inhibée et se fait par îlots lors des premières phases de croissance. En fait, la réaction du TMA avec les surfaces sulfurées serait réduite dès le second cycle ALD, puis la croissance retrouverait progressivement un régime nominal lors des 20 premiers cycles [187]. Ainsi, l'état initial des surfaces soufrées serait réactif aux précurseurs ALD, mais les espèces chimiques formées lors du premier cycle de dépôt seraient moins réactives que l'état de surface initial, et que l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  « bulk » [188], vraisemblablement en raison de mécanismes chimiques complexes (présence de groupement  $\text{AlCH}_3$  dans des espèces métastables empêchant la chimisorption du TMA lors du second cycle, entre autres).

Des alternatives existent pour pallier cette problématique de nucléation de l'alumine, tout en offrant la possibilité d'une passivation soufrée de l'interface. Il serait par exemple possible d'améliorer la qualité de l'interface par l'ajout d'une bicouche ZnS/ZnO lors de la croissance ALD (précurseur  $\text{H}_2\text{S}$ ) comme montré sur InP [189]. Le ZnS présente l'avantage d'être plus stable thermo-chimiquement que ZnO et son gap est plus grand (environ 3.7eV vs 3.1eV). Cette couche d'interface empêcherait la diffusion d'indium dans le film, ainsi qu'une oxydation additionnelle du semiconducteur (moins de dispersion en fréquence de la caractéristique C-V, i.e. moins d'états d'interface). Une étude confirme d'ailleurs la possibilité de conversion de ZnO en ZnS dans le cas d'un prétraitement  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  d'une surface InGaAs [190]. En effet, lors du dépôt ALD-ZnO, la terminaison soufrée de surface induit la

formation d'une couche d'interface ZnS, qui protège la surface de l'oxydation pendant le reste du dépôt de la couche d'oxyde (la réponse C-V serait nettement améliorée).

Enfin, une étude démontre également la faisabilité de passivation soufrée d'interface par sulfuration thermique à travers un dépôt fin d'alumine (recuit thermique à 500°C sous H<sub>2</sub>S) [191]. La concentration de soufre observée, dans ce cas sur substrat InGaAs, est plus faible que par sulfuration directe. Cependant, la diffusion du soufre à travers la couche d'alumine est démontrée, permettant l'obtention d'un profil de soufre qualitativement comparable à celui obtenu avec un prétraitement humide (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, mais pour des conditions plus faciles à mettre en œuvre en fabrication. En revanche, le procédé serait moins efficace pour supprimer l'oxydation de l'interface que le prétraitement (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S. Une combinaison des deux procédés permettrait d'augmenter la concentration de soufre à l'interface et de générer une interface de meilleure qualité (forte diminution de la D<sub>it</sub>).

## ► AIN

Il est possible d'obtenir une interface de très bonne qualité avec le GaN par dépôt ALD thermique d'AIN TMA/NH<sub>3</sub> (400°C) [192]. Cependant, les procédés PEALD sont plus largement utilisés, d'autant plus que l'utilisation de N<sub>2</sub> comme précurseur plasma conduirait à un film AIN plus dense avec moins d'oxygène comparativement à NH<sub>3</sub> [193]. Le PEALD offre notamment la possibilité pour des prétraitements plasmas de nitrurations déportés in-situ (*Remote Plasma Pretreatment* ou RPP), pour supprimer l'oxydation native avant dépôt. Ainsi, après un RPP NH<sub>3</sub>-Ar-N<sub>2</sub>, le dépôt d'un film AIN en PEALD (N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>/TMA à 300°C) permettrait de supprimer l'oxydation Ga-O de l'interface avec l'AlGaIn ou le GaN, bien que le film soit oxydé en surface [194]–[197]. Une charge positive d'interface apparaîtrait notamment en raison de la polarisation intrinsèque du film AIN, présentant une phase monocristalline sur ces premiers nanomètres (ce dernier suit la cristallinité hexagonale du GaN sur environ 3nm puis serait plutôt de nature polycristalline sur le reste de la couche en raison de contraintes structurelles). Les charges négatives « miroirs » en surface du film pourraient être compensées par l'oxydation native de l'AIN, voire par le dépôt d'un film d'alumine. Ainsi, cette charge positive d'interface aurait pour effet de compenser la charge d'interface associée aux pièges non passivés (comme utilisé pour des transistors HEMT<sup>30</sup> par exemple). Comme les vitesses de dépôt sont lentes en (PE)ALD, il est tout à fait possible de rajouter une couche SiN<sub>x</sub> en PECVD sur l'AIN, pour assurer une bonne isolation [198]. Aussi, l'AIN peut être utilisée comme monocouche d'interface entre de l'alumine et du GaN. Toujours après un RPP NH<sub>3</sub>-Ar-N<sub>2</sub> de nitruration, le dépôt PEALD de la monocouche d'AIN permet d'induire une barrière à l'oxydation pendant le dépôt d'alumine. L'interface est ainsi de qualité cristalline, tout en limitant les niveaux pièges résultant de la présence d'oxygène : la densité d'états d'interface est réduite, et il serait ainsi possible de bénéficier du plus grand gap de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [199], [200].

Aussi, Legallais et al. (CEA-LETI/LTM) [201] appliquent une polarisation additionnelle sur le substrat pendant le plasma du PEALD (N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>/TMA à 300°C), pour contrôler l'énergie des ions qui arrivent sur la surface, et donc le bombardement. Ainsi, la nitruration des surfaces pourrait être facilitée : davantage de liaisons N-Al sont produites dans le film qui se densifie, et devient plus hermétique à l'oxydation. La cristallinité du film, hexagonale de type wurtzite, semble aussi gagner en proportion. Par ailleurs, les propriétés électriques de l'interface avec du Si sont améliorées (réduction du nombre de centres de recombinaisons). Ces améliorations ne varient pas linéairement avec la puissance de la polarisation. Un optimal semble atteint à 5W. Au-delà, notamment au-dessus de 10W, les caractéristiques du film sont détériorées : une compétition se produit entre la nitruration et le bombardement trop énergétique des ions, qui tend d'ailleurs à supprimer les sites réactifs. D'ailleurs, cela conduirait à l'apparition d'une porosité et de vides dans le film, facilitant notamment son oxydation à l'air. La cristallinité est réduite (amorphisation) et la rugosité sévèrement détériorée. De même, pour les propriétés électriques.

---

<sup>30</sup> *High-Electron-Mobility Transistors*

### 2.2.3.3 Recuit post-traitement

Sur silicium, un recuit post-déposition (PDA pour *Post Deposition Annealing*) de la couche diélectrique (PE)ALD permettrait une bonne passivation de l'interface par hydrogénation des liaisons insatisfaites à l'interface. En effet, un simple recuit à 400°C induirait une effusion/diffusion d'espèces hydrogénées vers l'interface (H principalement mais également H<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O), à partir d'espèces OH présentes dans la couche, qui se densifie [202], [203]. On pourra également noter que, sans recuit, une couche Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermique se révèle plus efficace pour passiver la surface Si qu'une couche PEALD : il se peut que les radiations VUV<sup>31</sup> du plasma O<sub>2</sub> induisent des dommages sur la surface [204].

On peut alors s'interroger sur l'évolution de l'interface après recuit dans le cas du GaN. Il se trouve que la densité d'états d'interface entre l'alumine ALD et le n-GaN serait significativement réduite après recuit thermique à haute température. Une  $D_{it}$  aussi faible que  $7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$  serait obtenue après recuit à 800°C ( $10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$  pour la référence), sachant qu'un nettoyage type RCA<sup>32</sup> était effectué avant dépôt [205]. Aussi, comparativement à SiO<sub>2</sub>, la  $D_{it}$  serait globalement divisée par 2 pour une interface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-gaN (pour des couches ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et PECVD-SiO<sub>2</sub> respectivement recuites à 700°C et 800°C) [167]. Il est possible que des états d'interface additionnels résultent d'une diffusion parasite de Ga dans la couche de SiO<sub>2</sub> pendant le recuit, totalement absente dans le cas de l'alumine. Selon l'étude de Duan et al. [206], la quantité de liaisons Ga-O semble inchangée après ce type de recuit à haute température (800°C), alors qu'une réduction de  $D_{it}$  est observée à l'interface ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-GaN. Ils en concluent que le recuit induit une transformation de la phase oxydée désordonnée à l'interface, vraisemblablement vers une phase de type Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plus ordonnée. De manière générale, les intégrations technologiques sont parfois confrontées à des budgets thermiques limités (de l'ordre de 450°C au CEA-LETI). Toutefois, ces études permettent d'évaluer les valeurs de  $D_{it}$  minimales qui pourraient être obtenues à l'interface alumine/GaN.

Pour des températures plus modérées, on pourrait néanmoins s'interroger sur l'effet des espèces hydrogénées ou hydroxyles relâchées par la couche, comme observé pour le système alumine/silicium, et qui pourraient affecter l'état d'oxydation de l'interface (notamment dans le cas d'alliage à base d'indium comme l'InGaN des  $\mu$ LED). Au CEA-LETI, Martinez et al. [207] étudiaient l'effet d'un recuit à 400°C de l'interface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(InGaAs-InAs-InP). Sur InAs, l'oxydation serait sous la forme InO<sub>x</sub>, mais une phase In(OH)<sub>x</sub> additionnelle se formerait pendant le recuit en raison d'une interaction privilégiée avec les hydroxyles dégagés par la couche d'alumine (phase non présente sur les autres matériaux). Cette réaction spécifique à InAs traduirait que, dans le cas de InGaAs ou InP, les atomes Ga et P réagissent préférentiellement avec les hydroxyles pour former leurs oxydes respectifs (via un dégazage de H<sub>2</sub>). L'indium, mais surtout l'arsenic seraient donc passivés par la présence de Ga ou de P du point de vue de l'oxydation.

Remarque : dans les cas des études traitant d'AlN, des recuits post-déposition sont parfois effectués pour améliorer la qualité des interfaces (suppression des liaisons pendantes) [197].

<sup>31</sup> Vacuum Ultra-Violet (120-200nm).

<sup>32</sup> Enchaînement de plusieurs bains utilisé pour le nettoyage du silicium (piranha, NH<sub>4</sub>OH, HCl...).

## 2.3 L'étude de la passivation dans le cadre de cette thèse

---

### 2.3.1 Passivation des $\mu$ LED : synthèse

Une passivation optimale de  $\mu$ LED GaN consistera très certainement en la combinaison de plusieurs procédés (ici post-gravure). Certaines études proposent déjà des solutions qui permettent d'améliorer significativement les propriétés optoélectroniques des  $\mu$ LED. Cependant, le nombre d'études proposant une compréhension plus fine des processus de passivation des  $\mu$ LED est très limité. Notamment pour l'InGaN, assez peu étudié de ce point de vue-là, et qui pourrait constituer un matériau critique des  $\mu$ LED en termes de passivation. C'est d'ailleurs ce que cherchera à apporter cette thèse, puisqu'une optimisation des solutions de passivation devrait passer par une étude approfondie des interfaces. D'autant plus que ce type d'approche pourrait également apporter de la flexibilité, par l'identification de pistes alternatives (par exemple à des procédés efficaces, mais peu industrialisables). Ainsi, dans le cadre de cette thèse, et sur la base de l'analyse détaillée jusqu'à présent, nous avons décidé d'explorer les techniques suivantes :

- Concernant l'étape de finition de gravure pour supprimer les couches de surfaces les plus endommagées (ou d'induire leur reconstruction), la gravure chimique KOH ainsi que le recuit thermique seront implémentés.

Une fois les défauts « majeurs » supprimés, les surfaces devraient être traitées plus finement. L'objectif étant de parvenir à contrôler la qualité de l'interface avec le diélectrique de passivation, qui doit parfaire et stabiliser l'effet de la passivation sur la  $\mu$ LED durablement. Pour cela, l'oxydation à l'interface devrait être maîtrisée.

- Ainsi, concernant le nettoyage et la désoxydation des surfaces, nous privilégierons des traitements chimiques relativement standards comme HCl et  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Une étape de sulfuration pourrait ensuite permettre de réduire davantage l'oxydation, tout en stabilisant momentanément la surface avant dépôt.

- A cet effet, nous étudierons l'effet du sulfure d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Comme les terminaisons soufrées produites par voie humide sont peut-être très sensibles aux conditions de procédé, nous étudierons également des alternatives par voie thermique.

Finalement, le diélectrique de passivation devrait être déposé par les méthodes ALD, tout particulièrement désignées pour la problématique de passivation des flancs de  $\mu$ LED. Appréciée en microélectronique, l'ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  constitue le candidat le plus évident en raison de ses propriétés intrinsèques (grand gap d'environ 7–9 eV, CBO et VBO avec le GaN de l'ordre de 1.5-2eV à minima, grande énergie libre de Gibbs de  $-1582 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , et accessoirement un fort champ de claquage à 8–10  $\text{MV.cm}^{-1}$ ). Bien qu'il s'agisse d'un oxyde, ce diélectrique permettrait de générer des interfaces avec de faibles densités d'états parasites avec le GaN, voire de réduire (maîtriser) l'oxydation grâce au précurseur TMA. De plus, des études suggèrent la possibilité pour contrôler la charge d'interface, et donc la courbure des bandes du semiconducteur (oxydation UV/ $\text{O}_3$ , multicouches  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ...). Le  $\text{SiO}_2$  constitue une alternative possible en raison de ses propriétés intrinsèques, mais certains éléments de la littérature suggèrent que la qualité d'interface serait plus délicate à optimiser (davantage d'oxydation,  $D_{it}$  plus élevée...). L' $\text{AlN}$  constitue également une très bonne alternative (notamment à  $\text{SiN}_x$ ). Il peut être déposé par (PE)ALD, son gap est grand, et sa phase cristalline présente un bon accord avec la maille hexagonale wurtzite du GaN. De plus, en raison de sa polarisation intrinsèque en phase cristalline (comme le GaN), l' $\text{AlN}$  offre un autre moyen pour contrôler la courbure des bandes des

semiconducteurs. Une fine couche d'AlN à l'interface (In)GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pourrait notamment permettre d'optimiser la qualité de l'interface, tout en bénéficiant du plus grand gap de l'alumine.

- Ainsi, nous avons décidé de privilégier l'étude de dépôts (PE)ALD d'alumine (au SiO<sub>2</sub>). L'AlN PEALD sera également étudié en bicouche avec l'alumine. Enfin, des couches AlZnO seront étudiées afin de tester une nouvelle voie pour la sulfuration des interfaces. En raison des contraintes technologiques souvent rencontrées au LETI, nous privilégierons l'étude de recuit PDA à 400°C.

Remarque : La surface supérieure d'une LED (la face p-GaN émissive, selon l'architecture) présentera nécessairement des états de surfaces. Cependant, sa passivation est moins critique que celle des surfaces latérales de la LED, car la concentration en porteurs minoritaires y sera très faible (le taux de recombinaisons SRH devrait y être plus faible). Toutefois, l'état de surface du p-GaN pourra fortement impacter la courbure des bandes dans l'empilement, et donc l'injection électrique (et par conséquent, l'EQE). Cependant, cela ne révèle pas du cadre de la passivation défini dans le contexte de cette thèse, focalisé sur la passivation des flancs de  $\mu$ LED GaN/InGaN.

### 2.3.2 Les méthodologies d'étude de la passivation

Dans le cadre de cette thèse, il faut étudier les traitements et les couches de passivation d'un point de vue physico-chimique, pour appréhender l'interface avec le matériau. D'autre part, il faut évaluer l'effet des passivations sur les performances électro-optiques des LED. L'objectif ultime étant de corréliser ces différentes informations, afin d'identifier les mécanismes clés de la passivation d'une  $\mu$ LED, et ainsi, l'optimiser en conséquence. Cette section a donc pour objectif de présenter les méthodologies mises en place durant cette thèse afin d'adresser ces deux problématiques.

La première problématique concerne plusieurs matériaux distincts, car l'ensemble de l'empilement de l'épitaxie est exposé sur le flanc d'une LED (couches de transports, zone active, EBL...). Toutefois, ces différentes couches ne présentent pas le même besoin de passivation. Selon la caractéristique des niveaux de défauts présents sur les flancs des  $\mu$ LED (position dans le gap, section de capture, état de charge...), plusieurs cas sont possibles à la suite du piégeage d'un porteur :

- Le porteur piégé se recombine avec un porteur de signe opposé par émission radiative, ou non.
- Le porteur est réémis dans sa bande.

Ces deux scénarios sont directement fonctions de la densité des porteurs de signe opposé et/ou de la profondeur du piège dans le gap. Si le recouvrement entre les concentrations de porteurs est important, et que le niveau est suffisamment profond, il peut se comporter comme un centre de recombinaison SRH, pouvant être à l'origine d'une extinction de la luminescence. Le recouvrement dépend du régime de fonctionnement de la LED, mais également de la localisation spatiale du piège. Au contraire, en l'absence de porteurs de signe opposé, et/ou si le niveau est trop peu profond, le premier cas devient peu probable, et le porteur reste piégé, pendant en moyenne le temps de vie du piège, qui varie exponentiellement avec sa position dans le gap (ensuite il est réémis dans sa bande). Selon le type de porteur piégé et l'état de charge du niveau, ce piégeage « momentané » pourrait induire un écrantage des porteurs majoritaires (i.e. une courbure des bandes ascendante dans le n-GaN, ou descendante dans le p-GaN), les repoussant des zones de défauts. C'est plutôt souhaitable du point de vue de la passivation, mais il ne sera pas évident de maîtriser l'état de charge à l'interface entre la couche de passivation (à priori identique pour l'ensemble de l'empilement LED<sup>33</sup>), et tous les semiconducteurs de la LED. De plus, ces niveaux peuvent également assister la thermalisation des porteurs vers des centres SRH plus profonds dans le gap.

<sup>33</sup> A ce titre, nous avons soumis un brevet proposant une technique « multi-passivation », qui permettrait de passiver chaque matériau de l'empilement LED indépendamment.

De même que le taux de recombinaisons SRH dans une ( $\mu$ )LED varie transversalement à la direction de croissance (en raison de la présence des défauts de bords), il varie selon la direction normale, puisque les densités de porteurs dans le composant varient principalement dans cette même direction. Il tendra vraisemblablement à augmenter dans les zones présentant à la fois électrons et trous en fortes concentrations, et sera au contraire plutôt réduit dans les zones de déséquilibres.

A ce titre, la zone active des multi-puits quantiques en InGaN présente les plus fortes concentrations d'électrons et de trous, puisque par principe, l'ingénierie de bandes d'une LED vise à concentrer les porteurs des deux signes dans un même lieu (voir chapitre 1). Idéalement, dans les couches de transports n-GaN et p-GaN, électrons et trous sont respectivement les porteurs majoritaires, et il y a très peu de porteurs minoritaires. En pratique, c'est le cas dans le n-GaN mais moins dans le p-GaN, qui présente en effet un nombre non négligeable de porteurs minoritaires. Le taux de recouvrement entre les concentrations de porteurs est donc intermédiaire entre celui de la zone active et celui du n-GaN. Ainsi, tel qu'illustré par l'exemple de modélisation présenté dans la figure 2-13 ci-dessous, il n'est pas étonnant que le nombre de recombinaisons SRH par unités de volume et de temps soit maximal dans les puits quantiques, plus faible dans les couches dopées p et largement inférieur dans les couches n. La simulation souligne aussi la dépendance à la tension appliquée aux bornes de la LED. En particulier, pour une tension d'environ 2.5V, le nombre de recombinaisons est équivalent dans le p-GaN et dans les puits quantiques. Cela traduit très probablement l'*overflow* électronique dans la LED, et souligne également l'importance de passiver les flancs du p-GaN.

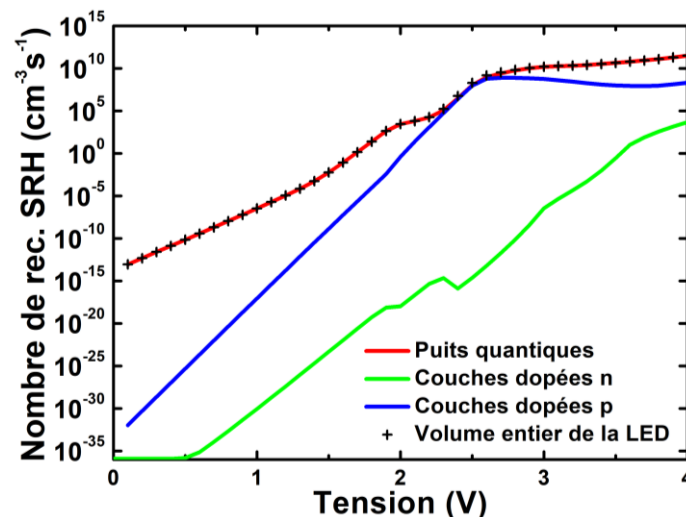


Figure 2-13 : exemple de simulation du nombre de recombinaisons SRH par unités de volume et de temps dans différents volumes d'une LED GaN, en fonction de la tension de polarisation, à l'aide d'ATLAS (Silvaco).

La zone active d'une LED et ses puits quantiques InGaN pourraient donc constituer l'élément le plus critique en termes de recombinaisons SRH. Ce qui suggère que sa passivation devrait être considérée prioritairement. De même, le traitement de la couche p-GaN serait à prioriser par rapport à la couche n-GaN, qui semble présenter peu de recombinaisons SRH comparativement.

Dans un premier temps, il serait donc utile de chercher à appréhender les mécanismes de passivation de l'InGaN, par exemple en étudiant ses propriétés de surfaces après différents procédés de passivation potentiellement efficaces. Par conséquent, dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de caractériser des surfaces InGaN après traitements de passivation, à l'aide de différentes techniques de caractérisation (XPS, TOFSIMS...), comme illustré par la figure 2-14.a. Cela fait l'objet du chapitre 3.

Ensuite, le moyen le plus direct et le plus incontestable pour évaluer l'effet d'une passivation sur les performances de la  $\mu$ LED consisterait en la comparaison de ses caractéristiques IVL et EQE avec et sans traitement. Cependant, cette approche s'avère couteuse en ressources, puisque la réalisation

d'une plaque de ( $\mu$ )LED requiert plusieurs semaines de travail, et ne permet d'accéder qu'à une information macroscopique. En effet, l'extraction du courant SRH et l'analyse de l'IQE, avec par exemple le modèle ABC, ne renseignent pas ou peu sur le comportement électronique spécifique des flancs de la LED. Pour cela, il serait par exemple nécessaire de moduler les dimensions de la ( $\mu$ )LED. Mais, bien que cette thèse ne soit liée à aucun projet, la concomitance d'un contrat industriel nous contraint à ne pas réaliser de LED pour des raisons juridiques et de confidentialité.

Par conséquent, cette thèse présente plutôt une méthodologie visant à traiter séparément les différentes informations :

- Par la réalisation de condensateurs métal/couche de passivation/semiconducteur, nous cherchons à caractériser électriquement l'interface, afin d'identifier les niveaux pièges électriquement actifs. C'est ce qu'illustre la description schématique de la figure 2-14.b, et fait l'objet du chapitre 4.
- En fabricant des mesas de l'empilement de semiconducteurs d'une  $\mu$ LED, nous évaluons l'efficacité de luminescence après passivation en cathodoluminescence (CL) ; cette technique ne nécessite pas la réalisation de contacts électriques (chapitre 5). Des analyses STEM<sup>34</sup> permettent également de faire une caractérisation physico-chimique très fine de l'interface avec la couche de passivation sur les flancs (chapitre 3 & 5).

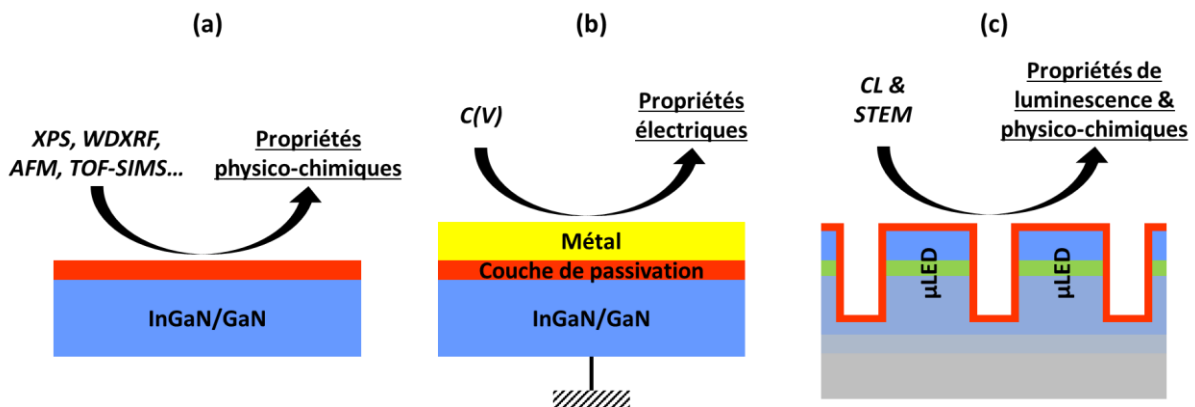


Figure 2-14 : description schématique des trois axes d'étude suivis au cours de cette thèse.

## 2.4 Descriptions des échantillons

Cette dernière section a pour objectif de présenter les différents détails concernant les échantillons discutés dans cette thèse. Après une brève description des différentes épitaxies utilisées pour la réalisation des échantillons, les détails concernant les différents traitements de passivation implémentés au cours de cette thèse seront présentés.

### 2.4.1 Les épitaxies utilisées

#### Épitaxie 1 : plaques InGaN réalisées au CEA (analyses de surfaces)

Les plaques  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (0001) utilisées (polarité Ga) présentent une concentration théorique en indium de l'ordre de 10% par rapport au gallium ( $x=0.1$ ). L'épaisseur théorique de la couche InGaN est de 200nm. Le substrat est en saphir, et la croissance de la couche InGaN s'effectue sur un buffer GaN non intentionnellement dopé d'épaisseur comprise entre 2 et 4 $\mu\text{m}$ .

<sup>34</sup> Il s'agit en fait d'une des seules techniques permettant de caractériser directement la passivation sur les flancs de la  $\mu$ LED.



Épitaxie 2 : plaques p-GaN d'origine commerciale (analyses de surfaces)

Pour les analyses de surfaces présentées dans le chapitre 3, certains échantillons GaN ont également été étudiés. Ils ont été fabriqués à partir d'épitaxie avec une surface GaN (0001) p++ (polarité Ga), sur substrat silicium (111).

Épitaxie 3 : plaques n-GaN d'origine commerciale (analyses de surfaces)

Une autre épitaxie GaN est également utilisée. Il s'agit toujours de GaN (0001) (polarité Ga) mais avec une couche dopée n en surface, toujours sur substrat Si (111).

Épitaxie 4 : épitaxie LED d'origine commerciale (C-V et CL)

Enfin, une épitaxie LED bleue est également utilisée. Il s'agit d'une épitaxie (0001) avec polarité gallium, sur substrat saphir. Une description succincte de l'empilement est illustrée par la coupe transverse schématique suivante, déduite d'un recoupement entre des analyses sur coupes STEM et des mesures de profils de type SIMS (non présentées ici).

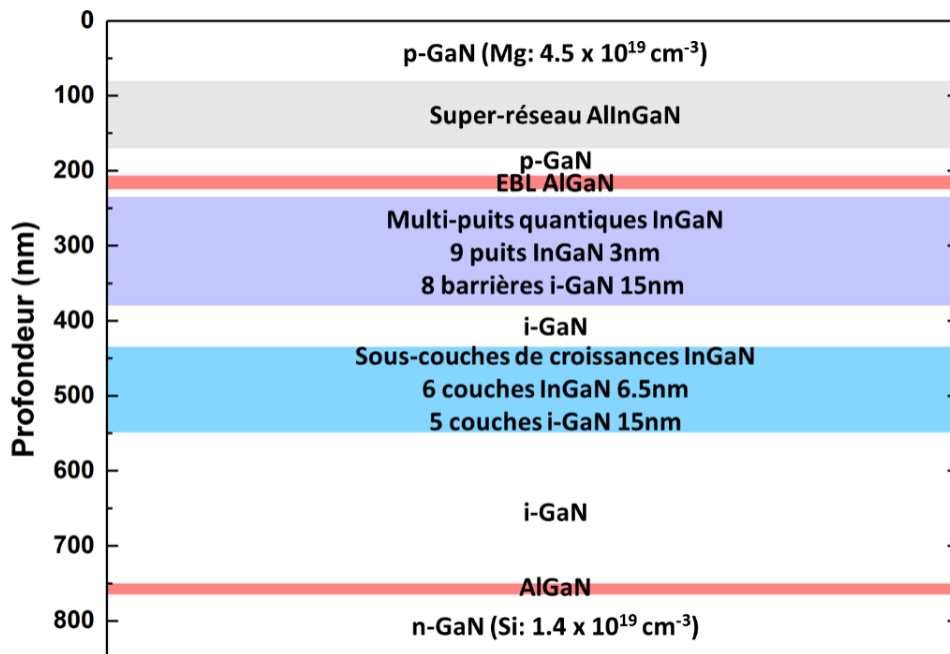


Figure 2-15 : description de l'empilement pour l'épitaxie LED bleue. La composition et l'épaisseur des couches sont estimées grâce à des mesures de profils SIMS et des analyses sur coupe TEM (i-GaN : GaN non intentionnellement dopé).

L'empilement LED présente une couche p-GaN en surface, une couche de blocage à électron (EBL), une zone active avec 9 puits quantiques InGaN d'environ 3nm d'épaisseur, puis une couche n-GaN. On peut également noter la présence d'un super-réseau AlInGaN dans le p-GaN, avant l'EBL, ainsi que de sous-couches de croissance InGaN qui précèdent la zone active. La fonction du super-réseau pourrait être d'optimiser le blocage des électrons procuré par l'EBL (limitant la fuite électronique), et/ou de diminuer l'énergie d'activation du dopant p, afin d'optimiser l'injection des trous dans la zone active de la LED [208]–[210]. Les sous-couches de croissance InGaN permettraient quant à elles d'optimiser l'efficacité de recombinaison radiative dans la zone active effective, vraisemblablement grâce à la suppression de centres non radiatifs dans les puits, qui se retrouverait « enfouis » dans les sous-couches pendant la croissance [211].

Nous n'avons pas la possibilité de déterminer les concentrations absolues en atomes d'aluminium ou d'indium à l'aide des mesures SIMS. Dans le cas des puits InGaN de la zone active (zone violette de la figure 2-15), la concentration en indium est estimée à 14% ( $x=0.14$ , dans  $In_xGa_{1-x}N$ ) par mesures de luminescence (présentées dans le chapitre 5). Sous réserve qu'une telle estimation se révèle valable,

la concentration relative en indium dans les autres couches InGaN est déduite à partir du facteur de proportionnalité (extrait du profil SIMS), et serait très faible (<1%) dans les sous-couches InGaN de croissance (ou dans le super-réseau AlInGaN).

## 2.4.2 Conditions de fabrication générales et équipements utilisés pour la réalisation des couches de passivation

Après clivage manuel (ou découpe mécanique selon les cas), tous les échantillons sont d'abord nettoyés de la pollution organique grossière à l'aide de solvants standards (dans l'ordre d'utilisation) : acétone, éthanol puis isopropanol (IPA). Après cette étape, les échantillons sont au stade référence.

Les détails concernant les solutions utilisées sont détaillés dans le tableau 2-1 ci-après. Tous les traitements de surface humides de cette thèse sont effectués en phase aqueuse et à température ambiante pour des raisons pratiques. Les échantillons sont ensuite rincés avec de l'eau ultrapure déionisée (eau DI), puis séchés avec une soufflette à diazote (N<sub>2</sub>).

Formule	Nom	Concentration initiale (phase aqueuse)	Dilution EDI pour traitement des échantillon (X:EDI)
HCl	Acide chlorhydrique	37%	1:10
NH <sub>4</sub> OH	Ammoniaque	28%	1:10
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	Sulfure d'ammonium	20%	0

Tableau 2-1 : description des solutions utilisées pour les traitements des différents échantillons du chapitre 3.

La majorité des dépôts (PE)ALD de cette thèse sont effectués à l'aide d'un équipement (PE)ALD Fiji 200 de Ultratech. Tous les dépôts sont réalisés à sa température de fonctionnement standard, c'est à dire 250°C. Cet équipement permet de faire des dépôts ALD thermiques, ou assistés par plasma (PEALD). Il y sera fait référence par **(PE)ALD1** dans les prochains tableaux.

Un second équipement est utilisé spécifiquement pour les échantillons ZnO de la section 3.5.1 (pour des raisons pratiques). Il s'agit d'un ALD Savannah200 de Cambridge Nanotech (**ALD2**). La température de fonctionnement de cet équipement était de 150°C.

Enfin, un réacteur (PE)ALD FlexAL de Oxford<sup>35</sup>, désigné par **(PE)ALD3**, permet d'effectuer les dépôts de bicouches AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (chapitre 5, et sections 3.6 du chapitre 3) à une température nominale de 300°C.

Pour les différents recuits thermiques effectués (autres que pour la sulfuration thermique), un RTA Jipelec est utilisé. Il permet de faire des recuits entre 100 et 1000°C, à basse pression (vide primaire), ou à pression atmosphérique, avec ou sans flux d'azote. Dans le cas de notre étude, la température des différents recuits est généralement proche de 400°C par soucis de cohérence avec les technologies (μ)LED du CEA-LETI.

Les recuits de sulfuration sont quant à eux effectués à l'aide d'un four développé au sein du CEA-LETI. La sulfuration est réalisée à 450°C pendant 20 minutes (avec rampe de 20°C/minute jusqu'à 450°C). Deux recettes de sulfuration différant par le gaz porteur sont utilisées pour les variantes du chapitre 3 : Ar avec 4% d'H<sub>2</sub> (sulfuration 1) ou N<sub>2</sub> avec 4% d'H<sub>2</sub> (sulfuration 2). Dans les deux cas, le précurseur soufré est introduit lorsque le palier de température est atteint.

La recette de sulfuration thermique utilisée pour les variantes μLED (chapitre 5, et section 3.5.2 du chapitre 3), et désignée par sulfuration 3, est très similaire à la première recette : sulfuration de 15 minutes à 450°C, avec l'argon comme gaz porteur (20°C/minute jusqu'à 450°C).

<sup>35</sup> L'utilisation de cet équipement s'est faite en collaboration avec le LTM de Grenoble (Itmlab.fr), et les détails concernant le procédé employé sont décrits dans la référence [201].

Pour les échantillons sans couche de passivation, l'enchaînement entre préparation et caractérisation était effectué le plus rapidement possible (entre 5 et 15 minutes selon les cas). Globalement, l'enchaînement entre les différentes étapes était effectué de sorte à minimiser le temps de remise à l'air (quelques minutes entre un traitement de surface et un dépôt ALD). Y compris avec une couche de passivation, les échantillons étaient toujours caractérisés rapidement après la fabrication (délais maximaux : 1 semaine).

Nous avons utilisé les moyens de la « Plateforme Technologique Amont » (PTA) de Grenoble (réseau CNRS Renatech) pour la fabrication de la plupart des échantillons du chapitre 3, et plus généralement pour les différents traitements de passivation. Les moyens de la salle blanche du DOPT au CEA-LETI étaient utilisés pour la fabrication des condensateurs MIS ou des mésas  $\mu$ LED (chapitres 4 & 5).

### 2.4.3 Les différentes variantes à l'étude dans cette thèse

La démarche du chapitre 3 étant relativement exploratoire, les différentes variantes à l'étude seront discutées, résultats à l'appui, au cours du chapitre.

Les conditions de fabrication des différents échantillons sont détaillées dans le tableau suivant, et organisées selon les sections du chapitre 3 :

Section	Surface (épitaxie)	Variante	Traitement de surface	Dépôt ALD	Recuit
3.3.1	p-GaN (2)	p-GaN + abrasion argon	Abrasions argon in-situ	x	x
	In <sub>0.1</sub> Ga <sub>0.9</sub> N (1)	InGaN + abrasion argon	Abrasions argon in-situ	x	x
3.3.2	In <sub>0.1</sub> Ga <sub>0.9</sub> N (1)	HCl	10' HCl	x	x
		NH <sub>4</sub> OH	10' NH <sub>4</sub> OH	x	x
		5' (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	5' (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	x	x
		30' (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	30' (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S (*)	x	x
		30' (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S (Ø rinçage) (B)	30' (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S (**)	x	x
		10' NH <sub>4</sub> OH + 5' (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S (C)	10' NH <sub>4</sub> OH (*) puis 5' (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	x	x
		10' NH <sub>4</sub> OH + 30' (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	10' NH <sub>4</sub> OH (**) puis 30' (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S (*)	x	x
3.3.3	In <sub>0.1</sub> Ga <sub>0.9</sub> N (1)	HCl	10' HCl	x	x
		NH <sub>4</sub> OH	10' NH <sub>4</sub> OH	x	x
		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	10' (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S (*)	x	x
3.3.4	In <sub>0.1</sub> Ga <sub>0.9</sub> N (1)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S (EDI)	30' (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	x	x
		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S (IPA)	30' (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S (*) puis rinçage IPA	x	x
3.3.5	LED (4)	Coupe TEM $\mu$ LED traitée	10' HCl(*) puis 15' (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S (*)	x	x
3.4.1.1	In <sub>0.1</sub> Ga <sub>0.9</sub> N (1)	ALD	x	ALD1-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 30 cycles H <sub>2</sub> O/TMA à 250°C	x
		HCl + ALD	10' HCl		x
		NH <sub>4</sub> OH + ALD	10' NH <sub>4</sub> OH		x
		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S + ALD	30' (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S (*) et (**) pour la mesure SIMS		x
		NH <sub>4</sub> OH + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S + ALD	10' NH <sub>4</sub> OH (**) puis 30' (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S (*)	x	
		PEALD	x	PEALD1-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 33 cycles TMA/plasma O <sub>2</sub> s à 250°C	x
		HCl + PEALD	10' HCl		x
NH <sub>4</sub> OH + PEALD	10' NH <sub>4</sub> OH	x			
3.4.1.2	In <sub>0.1</sub> Ga <sub>0.9</sub> N (1)	ALD + RT	x	ALD1-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 30 cycles H <sub>2</sub> O/TMA à 250°C	15' à 400°C, atmosphère N <sub>2</sub> (pas de flux/pompe)
		PEALD + RT	x	PEALD1-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 33 cycles TMA/plasma O <sub>2</sub> s à 250°C	
3.4.2.2	In <sub>0.1</sub> Ga <sub>0.9</sub> N (1)	HCl (InGaN)	15' HCl		x
		NH <sub>4</sub> OH (InGaN)	15' NH <sub>4</sub> OH		x

	n-GaN (3)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S (InGaN)	15' (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S (*)	ALD1-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1, 3 ou 6 cycles TMA(1er)/H <sub>2</sub> O à 250°C	x
		HCl (GaN)	15' HCl	ALD1-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1 ou 6 cycles TMA(1er)/H <sub>2</sub> O à 250°C	x
		NH <sub>4</sub> OH (GaN)	15' NH <sub>4</sub> OH		x
	p-GaN (2)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S (GaN)	15' (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S (*)	ALD1-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 15 cycles H <sub>2</sub> O/TMA à 250°C	x
		GaN + 15 cycles ALD-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	x		x
		GaN + NH <sub>4</sub> OH + 15 cy. ALD-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10' NH <sub>4</sub> OH	x	
<b>3.5.1</b>	p-GaN (2)	A1	x	ALD2-ZnO: 18 cycles DEZ/H <sub>2</sub> O à 150°C	x
		A2	x	x	Sulfuration 1
		A3	x		Sulfuration 2
	In <sub>0.1</sub> Ga <sub>0.9</sub> N (1)	B1	x	ALD2-ZnO: 18 cycles DEZ/H <sub>2</sub> O à 150°C	x
		B2	x	x	Sulfuration 1
		B3	x		Sulfuration 2

Tableau 2-2 : description des conditions de fabrication utilisées pour les différents échantillons à l'étude dans le chapitre 3. (\*) : le rinçage EDI de l'échantillon après le traitement est rapide (~5s) ; (\*\*): l'échantillon n'est pas du tout rincé après le traitement (il est séché directement avec la soufflette N<sub>2</sub>). L'apostrophe fait référence à « minutes ».

Dans le cadre du chapitre 4, l'importance de l'hydroxylation de la surface avant dépôt d'une couche ALD d'alumine est évaluée électriquement (estimation des densités de pièges électriquement actifs à l'interface diélectrique/n-GaN). Une variante référence (sans aucun prétraitement de surface) est donc comparée avec une variante implémentant un prétraitement NH<sub>4</sub>OH. Une épaisseur de 5nm d'alumine ALD est déposée en guise de couche de passivation, suivie d'environ 23nm déposé en PEALD, pour assurer une bonne isolation électrique et encapsulation. La durée du traitement NH<sub>4</sub>OH est limitée à 1 minute en raison de contraintes imposées par la fabrication des condensateurs MIS. Les autres conditions (concentration, température, rinçage...) sont les mêmes que pour les autres traitements NH<sub>4</sub>OH du chapitre.

Dans le cadre du chapitre 5, les différentes variantes implémentées sur mésas  $\mu$ LED sont élaborées sur la base des analyses de surface et d'interface du chapitre 3, ainsi que de la littérature. Comme pour le chapitre 3, le choix des différentes variantes sera discuté en parallèle de l'étude. L'épaisseur des différentes couches de passivation est limitée à quelques nanomètres pour toutes les variantes (<5nm environ), pour limiter le plus possible les effets parasites lors des caractérisations de cathodoluminescence du chapitre 5 (extraction, injection...).

Des traitements KOH sont implémentés dans le comparatif du chapitre 5, bien que nous n'ayons pas pu caractériser l'effet de cette solution directement dans le cadre des analyses du chapitre 3. Deux variantes sont implémentées à partir de pastilles d'hydroxyde de potassium solides. Ces dernières sont diluées dans de l'eau pour former une solution aqueuse de KOH. Pour l'échantillon D du comparatif, un traitement relativement long de 30 minutes est appliqué, pour une concentration massique de l'ordre du pourcent. Pour l'échantillon V, une alternative à plus forte concentration massique est utilisée (25%), mais pour une durée de bain plus courte (5'). Dans les deux cas, le traitement est réalisé à température ambiante. Le tableau 2-3 donne les détails concernant les variantes étudiées :

Variante	Traitement de surface	Dépôt (PE)ALD	Recuit
<b>B</b>	x	ALD1-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 30 cycles H <sub>2</sub> O/TMA à 250°C	x
<b>C</b>	10' NH <sub>4</sub> OH	ALD1-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 30 cycles H <sub>2</sub> O/TMA à 250°C	x
<b>D</b>	30' KOH (1%)	ALD1-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 30 cycles H <sub>2</sub> O/TMA à 250°C	x
<b>E</b>	10' HCl	ALD1-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 30 cycles H <sub>2</sub> O/TMA à 250°C	x
<b>F</b>	10' HCl (*) puis 20' (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S (**)	ALD1-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 30 cycles H <sub>2</sub> O/TMA à 250°C	x
<b>G</b>	30' (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S (**)	ALD1-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 30 cycles H <sub>2</sub> O/TMA à 250°C	x

H	45' (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S (*)	x	400°C sous flux N <sub>2</sub> 15'
I	Avant RT: 15' HCl. Après RT: 45' (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S (*)	x	400°C sous flux N <sub>2</sub> 15'
J	30' (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S (*)	x	700°C sous flux N <sub>2</sub> 1'
K	Avant RT: 15' HCl. Après RT: 30' (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S (*)	x	700°C sous flux N <sub>2</sub> 1'
L	x	x	Sulfuration 3
M	5' HCl puis 10' NH <sub>4</sub> OH	ALD1-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 15 cycles H <sub>2</sub> O/TMA à 250°C	Sulfuration 3
N		ALD1-ZnO: 13 cycles DEZ/H <sub>2</sub> O à 250°C	Sulfuration 3
O		ALD1-AZO: 1 cy. DEZ/H <sub>2</sub> O + (1cy. TMA/H <sub>2</sub> O +5 cy. DEZ/H <sub>2</sub> O)*2 à 250°C	Sulfuration 3
P		ALD1-AZO: 1 cy. DEZ/H <sub>2</sub> O + (1cy. TMA/H <sub>2</sub> O +3 cy. DEZ/H <sub>2</sub> O)*3 à 250°C	Sulfuration 3
Q		ALD1-AZO: 1 cy. DEZ/H <sub>2</sub> O + (1cy. TMA/H <sub>2</sub> O +2 cy. DEZ/H <sub>2</sub> O)*4 à 250°C	Sulfuration 3
R		ALD1-AZO: 1 cy. TMA/H <sub>2</sub> O + (2cy. DEZ/H <sub>2</sub> O +1 cy. TMA/H <sub>2</sub> O)*4 à 250°C	Sulfuration 3
S		x	(PE)ALD3 : 40 cy. AlN+ 15 cy. H <sub>2</sub> O/TMA à 300°C
T	Traitement plasma N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> in-situ	(PE)ALD3 : 40 cy. AlN 5W + 15 cy. H <sub>2</sub> O/TMA à 300°C	x
U	x	(PE)ALD3 : 40 cy. AlN 5W + 15 cy. H <sub>2</sub> O/TMA à 300°C	x
V	5' KOH (25%)	(PE)ALD3 : 40 cy. AlN 5W + 15 cy. H <sub>2</sub> O/TMA à 300°C	x

Tableau 2-3 : description des conditions de fabrication utilisées pour les différents échantillons à l'étude dans le chapitre 5. (\*) : le rinçage EDI de l'échantillon après le traitement est rapide (~5s) ; (\*\*): l'échantillon n'est pas du tout rincé après le traitement (il est séché directement avec la soufflette N<sub>2</sub>). L'apostrophe fait référence à « minutes ».

## 2.5 Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter les possibilités existantes en termes de passivation de  $\mu$ LED GaN dans la littérature. L'optimisation d'une passivation passera très certainement par un enchaînement de plusieurs procédés ( finition de gravure, nettoyage/désoxydation, stabilisation, dépôt de diélectrique, recuit post-traitement). Comme le soulignait l'étude de littérature plus large proposée dans un second temps, des mécanismes complexes régissent les propriétés des interfaces. Aussi, dans le cas des  $\mu$ LED, il pourrait s'avérer judicieux de chercher à dé-corréler les différentes problématiques à adresser, et c'est ce que cherchera à proposer cette thèse :

- Un premier axe de recherche sera focalisé sur la caractérisation des propriétés physico-chimiques des couches de passivation, notamment pour l'InGaN, le semiconducteur des puits-quantiques.
- Un second aura plutôt pour objectif la caractérisation des interfaces d'un point de vue électrique.
- Pour le dernier, il sera question de tester des traitements de passivations sur structures  $\mu$ LED, afin d'évaluer l'efficacité de cathodoluminescence avant, et après traitement.

L'objectif serait ensuite de corréler les différentes informations, afin de proposer les pistes les plus prometteuses pour passiver efficacement les  $\mu$ LED GaN/InGaN.

---

# Chapitre 3

## Caractérisations physico-chimiques

### 3.1 Introduction

---

Comme nous avons pu le voir dans les chapitres 1 et 2, il nous semble pertinent de considérer que l'InGaN constitue un matériau des  $\mu$ LED critique en matière de passivation. Au cours de ce chapitre, les propriétés de surface de ce semiconducteur seront étudiées après différents procédés de passivation potentiellement utilisables en salle blanche, et choisis selon les éléments de la littérature (chapitre 2). Différentes procédures expérimentales de passivation seront implémentées, impliquant notamment de l'alumine déposée par ALD. L'impact sur les propriétés de surfaces de l'InGaN sera évalué à l'aide de différentes méthodes de caractérisation de surface. L'objectif sera notamment d'évaluer le caractère potentiellement différenciant induit par la présence des atomes d'indium dans l'alliage.

Ainsi, des études en XPS seront présentées, afin de discuter la stœchiométrie de surface ou l'oxydation. Certaines tendances seront identifiées, puis étudiées de manière complémentaire à l'aide d'autres techniques d'analyses comme la PP-TOF-MS. L'effet de passivations soufrées sera notamment évalué en XPS, ainsi qu'en WDXRF, et une technique de sulfuration alternative aux traitements humides sera également discutée.

La nucléation de la couche ALD d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  implémentée dans l'étude sera également évaluée qualitativement, et quantitativement. Effectivement, le dépôt d'une couche de passivation continue et uniforme participe à générer une interface de bonne qualité avec le semiconducteur, ce qui constitue un critère important que doit satisfaire une passivation optimisée.

Les différentes analyses présentées dans ce chapitre ont été effectuées sur des surfaces planes horizontales d'InGaN (plan  $c$  d'une maille GaN wurtzite). En effet, pour des raisons pratiques, il est relativement difficile d'effectuer des analyses de surface directement sur des flancs de  $\mu$ LED. Les plans atomiques étudiés seront donc différents des plans  $m$  généralement révélés sur les flancs gravés (nous n'avons pas non plus la possibilité de travailler avec des épitaxies plans  $m$ ). Cette première approche permettra cependant de procéder à une première différenciation entre les comportements chimiques du gallium et de l'indium, après un traitement de passivation, le tout dans un environnement de surface de type InGaN. Cependant, afin de se placer dans la configuration réelle de la  $\mu$ LED, des analyses TEM, effectuées sur des coupes de mésas  $\mu$ LED seront également présentées. La possibilité pour des passivations en bicouches AlN- $\text{Al}_2\text{O}_3$  sera notamment soulignée en fin de chapitre.

### 3.2 Les techniques de caractérisations

---

Cette première section a pour objectif de présenter brièvement les différentes techniques de caractérisation discutées dans ce chapitre, ainsi que certains des détails expérimentaux associés.

#### 3.2.1 La spectrométrie photoélectronique X (XPS)

La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X, plus généralement désignée par XPS (*X-ray Photoelectron Spectrometry* en anglais), permet de caractériser les propriétés physico-

chimiques de la surface d'un matériau (entre 1 et 10 nm de profondeur). Tous les éléments chimiques peuvent être détectés à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. Une source de photons X permet d'ioniser les atomes, éjectant les électrons de cœur avec une certaine énergie cinétique. L'énergie de la source de photons X étant connue, la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons permet de déduire l'énergie de liaison caractéristique de l'atome d'origine. Selon l'environnement chimique, un décalage d'énergie de liaison peut être observé, impliquant parfois le recouvrement entre deux raies proches. L'identification des différentes espèces chimiques en présence peut cependant s'effectuer par déconvolution des spectres XPS. Une quantification peut alors être faite à partir de l'aire des composantes obtenues. Toutefois, lorsque l'interférence entre deux raies différentes est forte (et la résolution insuffisante), la déconvolution peut se révéler délicate, constituant une difficulté de l'XPS. Pour une quantification juste, un facteur de sensibilité relative (ou RSF pour *Relative Sensibility Factor* en anglais) est utilisé pour compenser les différences d'intensité selon les raies : plus l'énergie de liaison est grande (davantage d'énergie est utilisée pour arracher les électrons), et moins les photoélectrons sont énergétiques. Ils proviennent donc surtout des couches de surface, et l'intensité de la raie diminue. Cette correction dépend également de l'énergie de la source de photons X utilisée.

A l'exception des analyses de la section 3.5.2<sup>36</sup>, j'ai réalisé et traité personnellement toutes les mesures XPS de ce chapitre. Le spectromètre M-XPS de Scienta Omicron installé dans la plateforme de nano-caractérisation du CEA Grenoble (PFNC<sup>37</sup>) était utilisé. Cet équipement offrait la possibilité d'utiliser une source Mg K $\alpha$  ( $h\nu = 1253.6 \text{ eV}$ ), permettant de lever les interférences du pic N1s avec les raies Auger du gallium (contrairement à la source aluminium généralement utilisée). Il s'est finalement avéré que l'utilisation d'une source Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ ) avec monochromateur était préférable, car permettant plus de résolution. Cette source a été utilisée pour l'ensemble des mesures présentées dans ce chapitre.

Les mesures ont toutes été effectuées sous ultravide ( $P = 10^{-9} \text{ mbar}$ ). Les photoélectrons étaient collectés par un analyseur hémisphérique (angle de collecte de  $80^\circ$  par rapport à la surface de l'échantillon) avec une énergie de passage de 15eV, permettant une résolution énergétique globale de 350meV. Une tension d'accélération du faisceau de 15kV avec une puissance de 150W est utilisée pour l'ensemble des mesures. Un canon à électron de 1eV (*flood-gun*) permet de compenser les éventuels effets de charge (l'ionisation des atomes a tendance à charger positivement les surfaces peu conductrices, ce qui entraîne un décalage en énergie des spectres). Dans tous les cas, les spectres étaient systématiquement recalés par rapport au pic C-C de la raie C1s, alors fixé à 284.8eV (n'importe quelle surface réexposée à l'air présente une pollution carbonée).

Les analyses quantitatives ont été effectuées après traitement et déconvolution des spectres avec le logiciel CasaXPS<sup>38</sup>. Une fonction de Voigt avec 30% de fonction lorentzienne était utilisée pour déconvoluer les différentes composantes (GL30 sur CasaXPS), après soustraction d'un fond de type Shirley ou linéaire selon les cas. Les RSF de la base de donnée Scofield disponible dans CasaXPS sont utilisés pour les quantifications. Pour rappel, l'XPS ne permet pas une quantification absolue. Dans ce chapitre, il sera donc toujours question de concentrations atomiques relatives pour l'XPS.

Le nombre de cycles et la durée de collecte des photoélectrons étaient ajustés en fonction de la raie et de l'échantillon pour une résolution optimale (le nombre de photoélectrons émis pour les raies du substrat sera par exemple réduit à travers une couche diélectrique de 3nm). Selon les échantillons, les raies Al2p, C1s, Ga3d, In3d, In4d, N1s, O1s, S2p, S2s ou Zn2p étaient collectées. La séparation des différents doublets, résultant du couplage spin-orbite, est fixée selon la base de données XPS NIST<sup>39</sup>.

<sup>36</sup>Les mesures AR-XPS présentées dans cette section étaient effectuées avec un spectromètre à microsonde X PHI500 VersaProbe II (ULVAC-PHI). Une source de rayon X Al-K $\alpha$  monochromatique était utilisée (1486.6eV). La résolution énergétique totale est de 0.6eV.

<sup>37</sup><https://www.minatec.org/fr/recherche/plates-formes-dediees/plate-forme-nanocaracterisation/>

<sup>38</sup><http://www.casaxps.com/>

<sup>39</sup><https://srdata.nist.gov/xps/>

### 3.2.2 La fluorescence X à dispersion de longueur d'onde (WDXRF)

La WDXRF (*Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence* en anglais) est une technique d'analyse qui permet de quantifier des doses d'atomes avec une très bonne précision. Une source de photons X est utilisée pour irradier l'échantillon, mais à la différence de l'XPS, c'est la fluorescence de l'échantillon qui est mesurée en fonction de l'énergie d'émission, et la profondeur sondée est quasi-infinie. Ceci permet de déterminer la nature des atomes présents et d'estimer leurs concentrations absolues.

Les mesures WDXRF présentées dans ce chapitre ont été réalisées par les experts de la plateforme technologie du CEA-LETI<sup>40</sup>. Elles ont été effectuées dans la chambre à vide primaire d'un équipement Rigaku AZX400. Les échantillons ont été irradiés avec le rayonnement polychromatique d'un tube de rhodium fonctionnant à 30 kV et 100 mA. Ces conditions ont été choisies afin d'augmenter l'intensité des raies L du Rhodium (L $\alpha$  à 2.697 keV), permettant ainsi une sensibilité accrue au soufre (en utilisant la raie S-K $\alpha$ ) et à l'aluminium (avec la raie Al-K $\alpha$ ). Un cristal de Ge (111) (respectivement un cristal de PET) est monté sur un goniomètre à haute résolution pour sélectionner les longueurs d'onde liées à la raie S-K $\alpha$  (respectivement à la raie Al-K $\alpha$ ). Les intensités de fluorescence X sont ensuite enregistrées avec un compteur proportionnel à flux de gaz. L'approche des paramètres fondamentaux [212] est utilisée pour quantifier la masse d'aluminium déposée. Le facteur de sensibilité de l'équipement de WDXRF est déduit d'une mesure sur une cible en aluminium pur.

Après estimation d'une dose massique surfacique en WDXRF, la densité atomique surfacique peut être calculée à titre indicatif selon l'expression suivante :

$$n = \frac{\rho_i N_A}{M_i} \quad (3.1)$$

$\rho_i$  correspond à la densité de masse surfacique de l'espèce  $i$  mesurée ( $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ),  $M_i$  à sa masse molaire ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $N_A$  est le nombre d'Avogadro ( $6.022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ ) et la densité atomique surfacique  $n$  s'exprime en atomes par centimètre carré ( $\text{at}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Dans ce chapitre, cette formule sera utilisée pour l'aluminium ou le soufre, de masses molaires respectives 27 et  $32.1 \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### 3.2.3 Mesures PP-TOF-MS & TOF-SIMS

La technique *Plasma Profiling Time-Of-Flight Mass Spectrometry* (PP-TOF-MS) développée par Horiba permet d'accéder au profil de composition élémentaire d'un échantillon en fonction de la profondeur. L'utilisation de cette technique est par exemple présentée dans la référence [213]. Elle est basée sur la pulvérisation de l'échantillon par un plasma d'argon radio fréquence pulsé. Les espèces pulvérisées sont ionisées dans le plasma puis extraites vers un spectromètre de masse à temps de vol. Les ions sont formés par ionisation Penning dont le rendement varie peu en fonction de l'élément [214]. Ceci permet d'accéder à une information semi-quantitative sans étalonnage, par la méthode de l'*Ion Beam Ratio* (IBR), qui consiste à faire le ratio des courants ioniques pondérés par l'abondance isotopique [215], [216]. Quelques éléments dont l'azote et l'oxygène sont néanmoins plus difficiles à ioniser et seront systématiquement sous évalués par la technique.

La décharge est réalisée en vide primaire de l'ordre de la centaine de Pa. La taille de sonde est définie par la taille du plasma à la surface de l'échantillon, typiquement quelques millimètres. Selon les paramètres expérimentaux (pression d'argon, puissance appliquée et rapport cyclique des pulses) la vitesse de pulvérisation varie de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres par seconde. Les analyses présentées dans ce chapitre ont été réalisées à une pression de 180Pa, et avec une puissance appliquée de 50W en pulses de 200 $\mu\text{s}$  sur des périodes de 2ms.

<sup>40</sup> Nous remercions à ce titre la plateforme technologique du CEA-LETI.



Des mesures TOF-SIMS (*Time Of Flight Secondary-Ion Mass Spectrometry*) ont également été effectuées sur un équipement Ion-ToF (ToF-SIMS V). La pulvérisation était assurée par un faisceau d'ions Cs<sup>+</sup> avec 500eV ou 1keV d'énergie (selon les mesures). L'analyse était effectuée grâce à une source d'ions primaires Bi<sup>+</sup> de 25keV. La taille de cratère était de 300µm<sup>2</sup>, et la zone analysée de 90µm<sup>2</sup>. Les analyses étaient effectuées en polarité négative.

La sensibilité et la résolution en profondeur des mesures TOF-SIMS sont très bonnes. Elles permettent notamment de faire de l'imagerie. Cependant, il s'agit d'analyses complexes, tant sur la réalisation que sur le traitement, et qui ne permettent pas de faire de quantification sans étalonnage. Les analyses présentées dans ce chapitre seront donc purement qualitatives.

Les analyses PP-TOF-MS sont au contraire rapides à réaliser, et permettent d'obtenir des résultats semi-quantitatifs sans étalonnage, pour une sensibilité très bonne, bien qu'inférieure à celle des mesures TOF-SIMS (à l'exception des éléments atmosphériques et halogénés, pour lesquels la sensibilité est faible). La taille de sonde est cependant importante (ce qui ne permet pas les analyses sur échantillons structurés), et la résolution en profondeur moins bonne qu'en TOF-SIMS<sup>41</sup>.

Les mesures PP-TOF-MS ou TOF-SIMS présentées dans ce chapitre ont été réalisées par les experts de la plateforme technologie du CEA-LETI et de la PFNC.

### 3.2.4 Mesures de microscopie à force atomique (AFM) et d'angles de gouttes

Des mesures AFM ont été effectuées pour évaluer les rugosités Rq (RMS pour *Root Mean Square* en anglais) et Pv (*Peak to Valley*), qui correspondent respectivement à la rugosité moyenne quadratique de la surface, et à la profondeur maximale des vallées. Ces mesures ont été effectuées par la PFNC du CEA Grenoble.

J'ai également effectué des mesures d'angles de gouttes pour évaluer la mouillabilité des surfaces. Un équipement relativement basique était utilisé, comprenant une seringue pour générer la goutte d'eau, et une caméra pour acquérir une image optique. L'angle de contact était déterminé automatiquement à l'aide d'un logiciel spécifique.

### 3.2.5 Microscopie électronique en transmission à balayage (STEM)

Les analyses STEM effectuées sur les sections de µLED présentées dans ce chapitre ont été prises en charge par la PFNC du CEA Grenoble. Les échantillons ont été préparés par pulvérisation Ga<sup>+</sup> dans un FIB (*Focused Ion Beam*) FEI Helios 450. Ils ont été recouverts d'une fine couche de feutre puis d'une couche de W déposée dans le FIB afin de préserver la surface de l'échantillon. Une tension de 16kV a été utilisée au début pour l'extraction de la lame, puis une tension de l'ordre de 5 à 8kV a été employée pour l'amincissement final (80nm d'épaisseur environ) afin de réduire l'endommagement de la lame FIB, tout en conservant une lame à faces parallèles. Les images STEM HAADF (*High-Angle Annular Dark-Field Imaging*) et les cartographies EDX (*Energy Dispersive X-ray spectroscopy*, aussi EDS) ont été acquises dans un TEM FEI Titan Themis corrigé en sonde et opérant à 200kV. Ce TEM est équipé du système de détection EDX « Super-X » composé de quatre détecteurs SDD (*Silicon Drift Detector*) sans fenêtre, de surface 30mm<sup>2</sup> placés à un angle d'élévation de 18° et permettant un angle solide total de détection de 0.64±0.06sr. Les cartographies EDX ont été acquises avec un temps de pose par pixel de 50µs. La quantification a été réalisée en utilisant les facteurs Cliff-Lorimer implémentés dans le logiciel Esprit développé par Bruker.

---

<sup>41</sup> La PP-TOF-MS est intéressante pour faire un comparatif large lors d'une phase de fabrication, et les mesures TOF-SIMS permettront de faire des analyses plus poussées sur les échantillons sélectionnés au préalable.

### 3.3 Analyses des propriétés physico-chimiques de surfaces InGaN après traitement

#### 3.3.1 Références GaN & InGaN et XPS in-situ après abrasion

Cette première section a pour objectif de présenter la méthodologie employée pour les analyses XPS de ce chapitre, notamment du point de vue quantitatif. Des exemples de spectres XPS déconvolués pour l'échantillon InGaN de référence sont donnés par la figure 3-1 ci-dessous (les spectres sur GaN se déconvoluent similairement, sans les composantes spécifiques à l'indium).

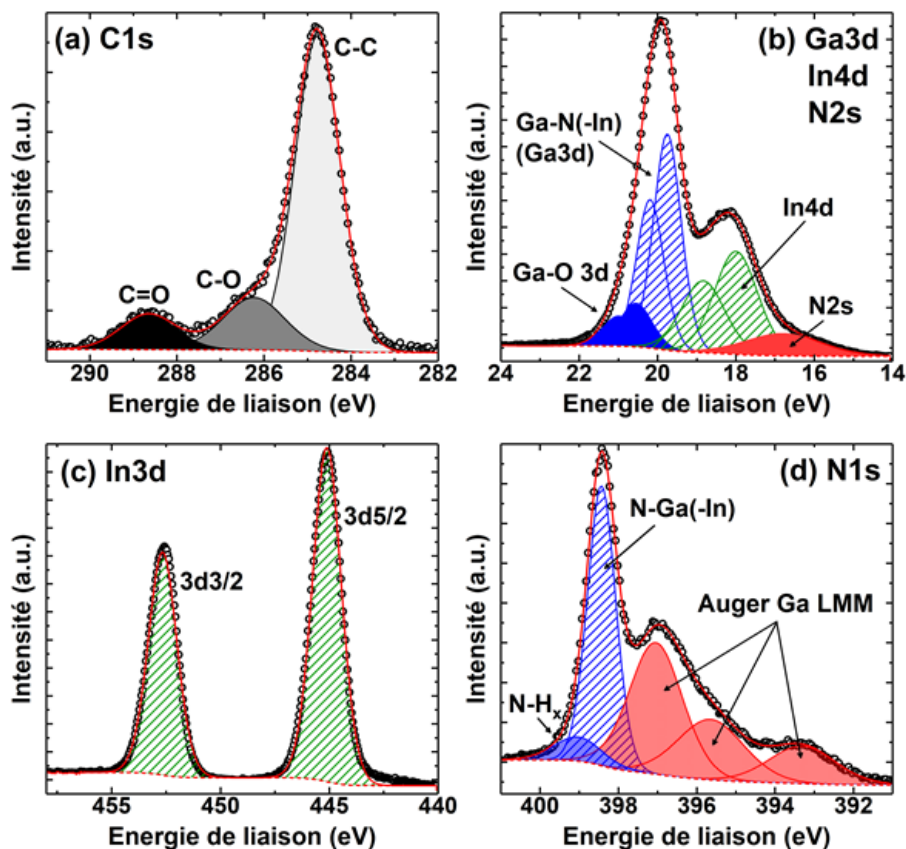


Figure 3-1 : exemples de spectres XPS déconvolués pour une surface InGaN à l'état référence, pour les raies (a) C1s (b) Ga3d-In4d-N2s (c) In3d et (d) N1s.

Pour le GaN et l'InGaN, la raie C1s (fig. 3-1.a) est déconvoluée en 3 composantes représentatives de liaisons C-C ( $284.8 \pm 0.1 \text{ eV}$ ), C-O (ou C-H, à  $286 \pm 0.5 \text{ eV}$ ) et C=O ( $288.5 \pm 0.5 \text{ eV}$ ). Malgré l'interférence avec les raies Auger LMM du gallium, le pic N1s représentatif des liaisons N-Ga(-In) est suffisamment résolu pour pouvoir faire une quantification (fig. 3-1.d). Pour une meilleure déconvolution du spectre, une composante additionnelle d'intensité très faible est rajoutée à plus haute énergie et pourrait être représentative de liaisons N-H<sub>x</sub> [217], [50]. Comme le tracé reste correct sans sa présence, ces deux composantes seront additionnées sans distinction pour la quantification. Dans le cas de l'InGaN, la raie Ga3d interfère avec la raie In4d, tel que l'illustre la figure 3-1.b. En raison du couplage spin-orbite, ces deux raies correspondent aux convolutions de doublets, séparés de  $0.45 \text{ eV}$  pour la raie Ga3d<sup>42</sup>, et de  $0.84 \text{ eV}$  pour la raie In4d<sup>43</sup>. Pour le GaN ou l'InGaN, le doublet principal

<sup>42</sup> La séparation énergétique étant assez faible entre les doublets de la Ga3d, on pourra noter qu'il est relativement équivalent de ne considérer qu'une seule composante moyenne par doublet pour la quantification.

<sup>43</sup> Le couplage spin-orbite impose un rapport d'aire 3d3/2 sur 3d5/2 égal à 2/3, ainsi que des FWHM égales.

de la raie Ga3d est attribué aux liaisons Ga-N(-In). Un doublet additionnel, représentatif de liaisons Ga-O, peut être ajouté à environ +0.8–1eV du premier doublet. Pour le comparatif présenté dans le reste du chapitre, cette composante oxydée sera contrainte à +0.8eV du doublet principal pour simplifier les déconvolutions (les positions des autres pics seront quant à elles bornées sur des gammes d'énergie plus ou moins limitées selon les cas). Une composante additionnelle est également présente aux basses énergies de ces spectres (environ 16.5eV), et correspond à la raie N2s.

Pour la raie In4d, comme pour la raie In3d (fig. 3-1.c), la résolution n'est pas suffisante pour distinguer un éventuel oxyde de ces pics assez étroits (et interférant avec la raie Ga3d pour l'In4d). De plus, l'ajout d'une composante additionnelle ne permet pas de mieux décrire le spectre mesuré, contrairement au cas du gallium (Ga3d), pour lequel l'ajout de la composante oxydée s'avère justifié pour le tracé. L'oxydation de l'indium ne sera donc pas évaluée directement par déconvolution, mais plutôt par déduction comme nous pourrons le voir par la suite. Ainsi, une seule composante (soit un doublet) sera utilisée pour décomposer les raies In3d<sup>44</sup> ou In4d. La raie In4d interfère avec la raie Ga3d, donc la raie In3d sera utilisée préférentiellement pour la quantification de l'indium.

Enfin, la raie oxygène O1s sera utilisée pour évaluer la quantité totale d'oxygène (elle ne sera pas déconvoluée par soucis de simplification).

Afin d'évaluer le comportement des surfaces vis-à-vis d'une gravure, des analyses XPS ont pu être effectuées in-situ après une abrasion avec un faisceau d'ions Argon énergétiques. Le bombardement physique ainsi apporté entraîne la gravure des surfaces sur quelques nanomètres. Cela peut notamment permettre de réduire fortement l'oxydation native, ainsi que la pollution carbonée. Ainsi, le niveau d'endommagement des surfaces après bombardement peut être évalué directement, avec des quantités limitées d'oxydation ou de pollution carbonée parasites.

Le tableau 3-1 ci-après détaille les résultats des analyses quantitatives obtenues pour des surfaces p-GaN et InGaN de référence, avant et après l'abrasion.

	C%	Ga%	In%	O%	N%	CO%	GaO%	GaO:Ga	Ga:N	In:Ga
<b>p-GaN</b>	18	38	-	7	37	5	7	0.20	1.03	-
<b>p-GaN + abras. Ar</b>	2	71	-	3	24	<1	?	-	2.96	-
<b>InGaN</b>	20	32	10	16	23	5	6	0.19	1.38	0.30
<b>InGaN + abras. Ar</b>	2	71	3	5	19	<1	?	-	3.75	0.05

Tableau 3-1 : concentrations atomiques relatives des quantités totales de C (C1s), Ga (Ga3d), In (In3d), O (O1s) et N (N1s) ou des composantes oxydées du carbone et du gallium, et stœchiométries des liaisons Ga-O ou In par rapport au gallium (X:Ga) ou gallium-azote (Ga:N) (« ? » : présence d'une composante GaO peu justifiée pour la déconvolution).

Pour le p-GaN comme pour l'InGaN, la pollution carbonée initiale (~20%<sup>45</sup>) diminue à quelques pourcents après abrasion, confirmant qu'il s'agit majoritairement d'une pollution surfacique (et non de carbone incrusté dans la maille cristalline).

Dans le cas de la référence p-GaN, la quantité d'oxygène totale est initialement estimée à 7%, pour une proportion de liaisons Ga-O équivalente (7%). Puisque 5% du carbone est aussi sous la forme de liaisons avec l'oxygène (C-O ou C=O), la quantité d'oxyde de gallium natif est sans doute surestimée par la déconvolution. Après abrasion du p-GaN, la quantité d'oxygène diminue d'environ 50% et les liaisons C-O/C=O sont supprimées. Cela suggère que les 3% d'oxygène restants sont représentatifs de gallium oxydé (peut-être en extrême surface), même s'il était difficile d'intégrer une composante Ga-O dans la déconvolution de la raie Ga3d. La stœchiométrie Ga:N est également fortement dégradée après abrasion (1 vs 3 environ), vraisemblablement en raison d'une désorption préférentielle de l'azote pendant le bombardement. De plus, la largeur à mi-hauteur FWHM (pour *Full Width at Half Maximum* en anglais) de la raie Ga3d augmente également de 1.6eV à 1.85eV. Ces éléments pourraient suggérer

<sup>44</sup> Le doublet est séparé de 7.55eV pour la raie In3d.

<sup>45</sup> Dans ce chapitre, les quantifications XPS traiteront toujours de concentrations atomiques relatives.

qu'un endommagement significatif de la surface est produit par l'abrasion argon, conduisant à l'apparition d'une surface très riche en défauts et en liaisons pendantes Ga.

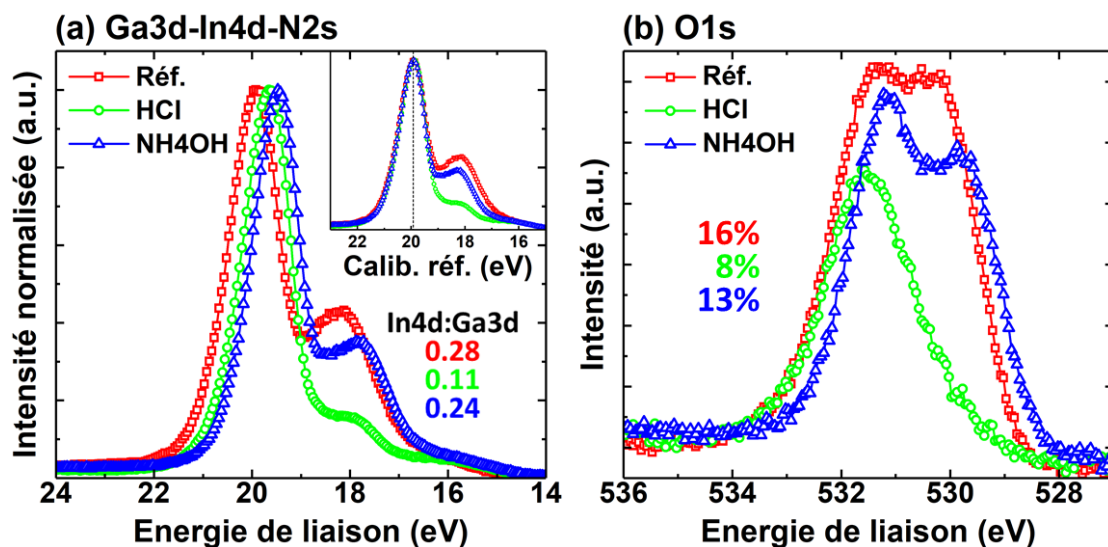
Dans le cas de la surface InGaN, les tendances sont assez similaires après l'abrasion (suppression de la pollution carbonée, réduction de l'oxydation, appauvrissement en azote, élargissement des pics...). On pourra toutefois noter que le niveau d'oxygène est initialement bien supérieur à celui de la surface p-GaN (16% vs 7%). Comme l'oxydation du carbone ou du gallium semble équivalente à celle observée pour le p-GaN (voir le tableau 3-1), il est probable qu'une partie de cette quantité d'oxygène additionnelle résulte d'une oxydation de l'indium. Après l'abrasion, le niveau d'oxygène résiduel (5%), ainsi que la proportion de carbone oxydé (<1%) sont comparables à ceux de la surface p-GaN. La composition de la couche InGaN de surface est dominée par les atomes de gallium (71%), donc il paraît plausible que cet oxygène soit, là encore, représentatif en majeure partie d'une oxydation résiduelle du gallium.

Enfin, on pourra noter que la stœchiométrie In:Ga de la surface native est initialement supérieure à la stœchiométrie théorique ( $\sim 0.3$  vs  $0.1$ , voir les détails du chapitre 2), puis inférieure après abrasion ( $0.05$ ). Cela pourrait suggérer une surconcentration initiale d'indium en extrême surface, suivie d'un appauvrissement après abrasion, peut-être en raison de la pulvérisation préférentielle de l'azote, et de composés InN associés.

Puisque les spectres étaient significativement modifiés par cette étape d'abrasion argon (élargissement des FWHM, modifications significatives des stœchiométries...), nous avons décidé de ne pas implémenter cette étape dans notre étude par souci de simplification (et de temps). Le comparatif qui suivra sera donc effectué en référence aux surfaces p-GaN et InGaN « natives » (i.e. après nettoyage solvant).

### 3.3.2 Etude XPS de surfaces InGaN après des traitements HCl, NH<sub>4</sub>OH ou (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S

Dans cette partie, nous cherchons à évaluer le comportement des surfaces InGaN après différents traitements par voie humide relativement standards, qui pourraient être utilisés pour nettoyer et désoxyder la surface avant dépôt de la couche de passivation. Pour cela, des analyses XPS ont été effectuées pour les différentes variantes, et seront étudiées quantitativement sur la base de la méthodologie présentée dans la section précédente.



	Réf.	HCl	NH <sub>4</sub> OH
C%	20	15	19
O-(CO+GaO)%	4	-3	3
GaO:Ga	0.19	0.20	0.18
O <sub>rés.</sub> :In	0.44	-	0.32
Ga:N	1.38	1.24	1.28
In:Ga	0.30	0.09	0.26

**Concentrations relatives des quantités totales de carbone, ou d'oxygène résiduel après soustraction des composantes oxydées de C et Ga, & analyses stœchiométriques (C1s-Ga3d-In3d-N1s- O1s)**

Figure 3-2 : étude des spectres d'XPS (a) Ga3d-In4d-N2s et (b) O1s de surfaces InGaN après traitements de surface HCl ou NH<sub>4</sub>OH & analyses quantitatives (tableau). Les courbes du graphe (a) sont normalisées entre 0 et 1 pour plus de lisibilité et l'insert donne un tracé des courbes après calibration de l'énergie de liaisons du pic Ga3d sur celle de la référence (19.92eV)

La figure 3-2 présente un comparatif XPS entre la surface InGaN de référence, et des surfaces traitées avec une solution HCl ou NH<sub>4</sub>OH. Malgré l'interférence notable avec la raie Ga3d, une baisse significative de l'intensité du pic In4d est clairement identifiable après traitement, notamment dans le cas d'HCl (figure 3-2.a). Après analyse quantitative, la stœchiométrie In4d:Ga3d passe de 0.28 à 0.11 (0.24), après HCl (NH<sub>4</sub>OH), ce qui est proche du ratio théorique de 0.1. Avec la raie In3d, le ratio est légèrement plus élevé pour la référence ou l'échantillon traité avec NH<sub>4</sub>OH (+0.02), et au contraire légèrement plus faible pour HCl (-0.02), comme l'illustre le tableau de la figure 3-2. Ces résultats sont cohérents avec un effet d'extrême surface (surconcentration d'In ou gravure), exacerbé par la raie à plus haute énergie de liaison<sup>46</sup>. On pourra également noter que la surface, initialement très riche en gallium (vraisemblablement en raison de lacunes d'azote), semble retrouver une stœchiométrie Ga:N plus proche de la valeur théorique après le traitement HCl (1.24 vs 0.9 pour In<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N), ce qui est un peu moins le cas avec NH<sub>4</sub>OH.

Le niveau d'oxygène, initialement à 16% pour la référence, diminue jusqu'à 13% et 8%, respectivement après les traitements NH<sub>4</sub>OH and HCl (fig. 3-2.b). A ce titre, le niveau d'oxydation du gallium est comparable pour les trois échantillons (GaO:Ga~0.19, voir le tableau de la figure 3-2). Les spectres Ga3d-In4d de la figure 3-2.a sont légèrement décalés vers les plus basses énergies de liaisons après les traitements. Puisque ce décalage a été observé pour l'ensemble des raies collectées, il est possible qu'il soit conséquent à une inhomogénéité du matériau, un effet de charge, voire une modification de la courbure des bandes en surface. Lorsque les spectres sont recalés par rapport au pic Ga3d de la référence (insert de la figure 3-2.a), ils se superposent alors très bien au niveau du pic Ga3d. La stabilité de l'état d'oxydation du gallium suggérée par l'analyse quantitative paraît donc cohérente.

Après soustraction des quantités d'oxygène attribuées aux liaisons avec le gallium ou le carbone, la quantité résiduelle d'oxygène<sup>47</sup>  $O_{rés.} = O\% - (CO\% + GaO\%)$  est estimée à 4% pour la référence, et diminue à 3% après NH<sub>4</sub>OH. Cependant, elle devient négative après HCl. Cela n'a pas de sens physique réel, mais traduit que la quantité d'oxygène en liaisons C-O ou Ga-O est surestimée par l'analyse quantitative. Aussi, cela souligne qu'il est alors difficile d'attribuer une partie de la quantité d'oxygène à l'indium. La concentration d'indium (potentiellement oxydé) d'extrême surface diminue plus ou moins après les traitements (et donc nécessairement la quantité d'oxygène associée) mais le ratio O<sub>rés.</sub>:In diminue quand même de 0.44 à 0.32 après NH<sub>4</sub>OH, et tend vers 0 dans le cas de HCl. De plus, la largeur à mi-hauteur de la raie In3d5/2 diminue également d'environ 0.2–0.3eV après les traitements. Ces différents éléments suggèrent une baisse de l'oxydation de l'indium, voire une suppression de cette dernière après HCl.

<sup>46</sup> Les profondeurs sondées sont d'environ 6nm et 9nm, respectivement pour les raies In3d et In4d.

<sup>47</sup> Il s'agit ici d'une évaluation grossière, car il est difficile de décorréliser les liaisons CO/CH, et l'estimation de l'oxydation du gallium est également sujette à une certaine incertitude en raison du manque de résolution.

L'atténuation observée aux plus faibles énergies de liaison du pic O1s après traitement (fig. 3-2.b) pourrait donc traduire cette variation d'oxydation, d'autant plus que les basses énergies de la raie O1s sont généralement représentatives des liaisons metalloïdes-oxygène.

A plus haute énergie de la raie O1s, il est plutôt question d'espèces carbonées ou hydrogénées (liaisons de type O-C ou O-H), et la variation est moins prononcée entre les différents échantillons (fig. 3-2.b). Il est donc difficile de conclure quant à une variation éventuelle de l'hydrolyse de surface (la proportion d'hydroxyles ou OH en surface) induite par ces différentes préparations. D'ailleurs, il n'était pas non plus possible d'identifier clairement une composante type In-OH aux hautes énergies du pic In3d de ces échantillons, contrairement à certains résultats obtenus pour d'autres composés III-V [207]. Sous réserve que les alliages InGaN se comportent similairement, ceci indiquerait que l'indium oxydé n'est pas particulièrement en liaison avec des espèces de types OH, même après le traitement  $\text{NH}_4\text{OH}$  (tout du moins compte tenu de la portée de l'analyse XPS).

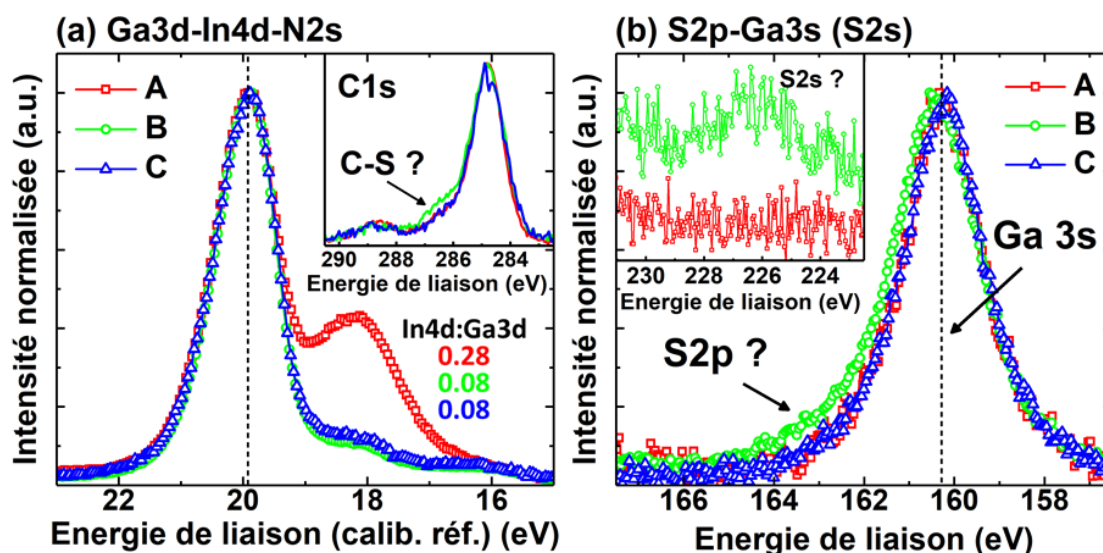
Ces premières analyses suggèrent que l'extrême surface de ces échantillons InGaN présente une stœchiométrie native fortement altérée, avec une surconcentration en indium notable. Cependant, le traitement chimique HCl semble induire une gravure ou une désorption préférentielle significative de l'indium, et permet de restaurer une stœchiométrie plus proche de la valeur théorique. L'état d'oxydation du gallium semble assez stable, et ne semble pas être impacté significativement par ces traitements de surface. Cela pourrait également suggérer que le gallium se ré-oxyde très vite lors de la remise à l'air après traitement, contrairement à l'indium, qui serait peut-être plus stable une fois désoxydé. Comme suggéré par Martinez et al. [207], il n'est pas non plus exclu que le gallium tende à passiver l'indium du point de vue de l'oxydation après traitement (formation préférentielle d'une phase Ga-O à partir d'hydroxyles).

Des expérimentations similaires ont été effectuées après traitement des surfaces avec la solution soufrée  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Comme avec HCl, une diminution importante de l'intensité du pic In4d est observée après traitement (épaulement à basse énergie de la figure 3-3.a ci-après), mais d'amplitude légèrement plus grande (In3d:Ga3d~0.05 vs 0.09 pour HCl). La stœchiométrie Ga:N se rapproche encore davantage de la valeur idéale<sup>48</sup>. L'effet semble peu dépendant de la durée du bain  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , ni d'un premier prétraitement éventuel  $\text{NH}_4\text{OH}$ , comme l'illustrent les analyses quantitatives données par le tableau de la figure 3-3 (les différences de stœchiométrie In:Ga observées entre les variantes seraient surtout représentatives des inhomogénéités du matériau).

Pour les différentes variantes, le niveau d'oxygène diminue globalement à un niveau proche de celui observé après HCl (9–10%), ce qui ne semble pas dépendre en premier lieu du traitement  $\text{NH}_4\text{OH}$  initial (voir le tableau de la figure 3-3).

Ici aussi, il est difficile d'identifier une baisse notable de l'oxydation du gallium (stœchiométrie GaO:Ga du tableau de la figure 3-3). Malgré des légers décalages initiaux, les différents pics Ga3d se superposent très bien après calibration sur la référence, comme l'illustre la figure 3-3.a. En revanche, la valeur  $O_{rés.}$  est négative pour toutes les variantes. De plus, la FWHM de la raie In3d5/2 diminue d'environ 0.4–0.5eV après ces différents traitements, avec un minimum atteint pour l'échantillon B [30 minutes de bain  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  sans rinçage]. Enfin, cela n'est pas montré ici, mais la raie O1s évolue comme suite à un traitement HCl, c'est-à-dire par une atténuation de la composante de type oxydes métalliques aux basses énergies de liaisons. Encore une fois, ces éléments suggèrent que l'indium n'est plus, ou alors très peu oxydé après ces traitements.

<sup>48</sup> La valeur estimée pour l'échantillon B (1.92) est sujette à incertitude, car une incohérence était observée entre la raie Ga3d et la raie Ga3s (Ga3s:N1s=1.33), résultant peut-être d'une anomalie pendant les acquisitions.



	C%	O%	O <sub>rés.</sub> %	GaO:Ga	Ga:N	In:Ga
Réf. InGaN (A)	20	16	4.3	0.19	1.38	0.30
5' (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	17	9	-1.4	0.20	1.20	0.05
30' (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	21	9	-1.8	0.19	1.19	0.04
30' (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S (Ø rinçage) (B)	14	10	-1.9	0.18	1.92	0.04
10' NH <sub>4</sub> OH + 5' (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S (C)	25	12	-0.4	0.21	1.17	0.07
10' NH <sub>4</sub> OH + 30' (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	23	10	-1.6	0.22	1.11	0.06

#### Analyses quantitatives (C1s-Ga3d-In3d-N1s- O1s)

Figure 3-3 : étude des spectres d'XPS (a) Ga3d-In4d-N2s (l'insert donne la raie C1s) et (b) S2p-Ga3s de surfaces InGaN après différents traitements & analyses quantitatives (tableau). Les courbes du graphe (a) sont tracées après calibration de l'énergie de liaison du pic Ga3d sur celle de la référence (19.92eV). Toutes les courbes sont normalisées entre 0 et 1, à part pour l'insert de la figure (b), donnant la raie S2s pour A et B (un décalage vertical a été appliqué manuellement pour la lisibilité).

Ces observations suggèrent que la solution (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S permet une gravure des couches de surface riches en indium, et une désoxydation de ce dernier, similairement à HCl. L'effet est peut-être un peu plus important, car la surface serait légèrement déficitaire en indium après (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S.

Outre cette action sur la stœchiométrie de surface ou l'oxydation, l'intérêt des préparations soufrées peut résider dans la capacité des atomes de soufre à passiver les liaisons Ga pendants de surface, en se substituant à l'oxygène (voir chapitre 2). Dans le cas de l'InGaN, il serait donc possible que le soufre se lie à l'indium, limitant ainsi sa réoxydation éventuelle après traitement. Cependant, il était difficile d'observer des contributions clairement représentatives des raies S2s ou S2p pour la plupart des variantes. C'est d'ailleurs pour cette raison qu'une variante sans rinçage avait été implémentée (échantillon B). Dans ce cas, un signal sort difficilement du niveau de bruit pour la raie S2s, comme l'illustre l'insert de la figure 3-3.b (la quantification donne alors une quantité de soufre proche du pourcent). Le spectre collecté au niveau de la raie Ga3s (environ 160eV) est également légèrement plus large (FWHM fig. 3-3.b : 2 vs 2.34eV), ce qui pourrait traduire une interférence avec la supposée raie S2p à plus haute énergie (+2–3eV). Aussi, l'épaule usuellement associé aux liaisons de type C-O de la raie C1s semble plus marquée que sur la référence, comme l'indique l'insert de la figure 3-3.a. Comme le soufre se substitue à l'oxygène en raison d'une électronégativité similaire, les composantes type X-S et X-O se situent généralement à des positions énergétique comparables, comme rapporté par la littérature pour les composantes oxydées et soufrées du gallium ou de l'indium



[153]. Par conséquent, il n'est pas exclu qu'une partie des liaisons avec l'oxygène (C-O, Ga-O, In-O) ait été remplacée par des liaisons avec le soufre, ce qui pourrait expliquer les déficits d'oxygène résiduel.

A la vue de ces premières analyses, la quantité de soufre adsorbée en surface après traitement est vraisemblablement très faible. Les liaisons chimiques soufrées éventuellement générées sont peut-être très sensibles aux conditions expérimentales. D'ailleurs, la littérature suggère que le rinçage après traitement pourrait supprimer le soufre adsorbé sur des surfaces de GaN [155]. Il n'est pas non plus exclu que la mise sous ultravide pour la mesure d'XPS entraîne une légère désorption du soufre.

### 3.3.3 Analyses quantitatives des profils d'indium en extrême surface

Afin de valider les tendances observées en XPS à propos de la stœchiométrie In:Ga, des analyses complémentaires ont été effectuées en PP-TOF-MS et TOF-SIMS. L'objectif est ici d'estimer les profils de concentration de l'indium et du gallium en extrême surface, après les traitements de surfaces HCl, NH<sub>4</sub>OH ou (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S. Des premières mesures par diffraction de rayons X (XRD) ont d'abord été effectuées sur les différents échantillons pour estimer les concentrations moyennes de l'indium dans toute l'épaisseur de couche InGaN<sup>49</sup>. Cela permet de fixer un facteur de sensibilité relative à l'indium plus précis pour les analyses quantitatives de PP-TOF-MS. La concentration ainsi estimée est donnée par le tableau 3-2 (en fin de paragraphe), et est environ égale à 9.3±1.1% en moyenne (par rapport au gallium). Les profils In/Ga ainsi obtenus en PP-TOF-MS (a) ou TOF-SIMS (b) sont donnés par la figure 3-4 ci-après. Pour les profils PP-TOF-MS, il s'agit initialement de mesures en fonction de la durée de pulvérisation. Afin de tracer les profils en fonction de la profondeur, la durée pour laquelle le signal plateau relatif à l'indium est divisé par deux est associée à la fin de la couche InGaN (et début du buffer GaN), d'épaisseur théorique 200nm. La vitesse de gravure est ensuite supposée constante, afin d'estimer la profondeur par une simple règle de trois. Cette estimation est bien sûr sujette à un certain niveau d'incertitude, mais permet de situer les ordres de grandeur.

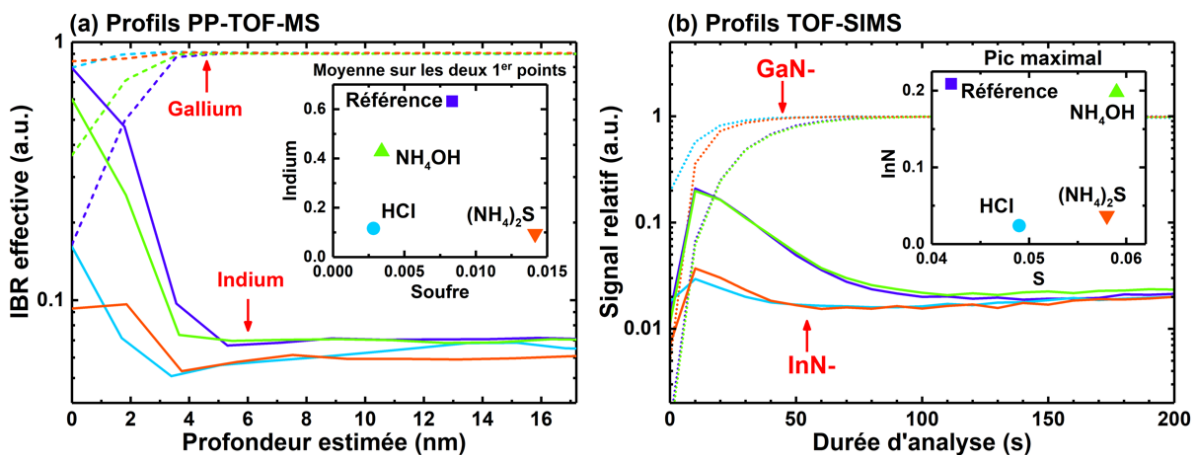


Figure 3-4 : profils (a) PP-TOF-MS et (b) TOF-SIMS de l'indium et du gallium mesurés sur l'échantillon InGaN référence ou après des traitements HCl, NH<sub>4</sub>OH ou (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S; l'insert donne la moyenne sur les deux premiers points ou le maximum du profil d'indium, ainsi que du profil du soufre.

L'information procurée par la PP-TOF-MS est semi quantitative : l'IBR effective de l'indium donne une approximation de la stœchiométrie In:Ga dans la couche. Conformément aux analyses XPS, une surconcentration notable de l'indium est clairement identifiée et confirmée pour la surface InGaN de référence, très riche en indium. La profondeur impactée serait de l'ordre de quelques nanomètres d'après l'estimation qui est faite ici, ce qui paraît cohérent avec l'XPS. La valeur plateau (toujours pour l'indium) de 6.7±0.3% pour les différents échantillons présente un léger écart à la valeur théorique de

<sup>49</sup> L'objectif était d'étudier l'évolution des paramètres cristallographiques, et d'en déduire la concentration d'In.



9.3±1.1%, ce qui résulte très certainement du manque de justesse des analyses. Les profils SIMS sont purement qualitatifs, mais permettent de valider ces différentes tendances.

Il s'agit très certainement d'une problématique résultante de l'épitaxie des couches InGaN de nos échantillons. En effet, la ségrégation de l'indium en surface des alliages InGaN est mentionnée dans la littérature [218]–[222]. L'indium aurait tendance à migrer verticalement le long de la direction de croissance, et latéralement le long du film. Cela pourrait être causé par la plus faible énergie de liaison entre In et N comparativement à Ga et N, et par la plus grande stabilité des liaisons In-In que In-Ga. Il est notamment rapporté qu'une ou plusieurs monocouches d'indium peuvent ainsi se former en surface d'alliages InGaN, conduisant même à l'apparition de nanostructures ou gouttelettes d'indium. De plus, en raison des contraintes structurelles dans la couche, les dislocations peuvent conduire à l'apparition de défauts en V (type *v-pit*), autour desquels la surface serait également plus riche en indium [223]–[225].

Dans le cas des  $\mu$ LED, il faudra donc s'interroger pour savoir s'il existe une ségrégation d'indium dans la direction normale au flanc de gravure et non dans la direction de croissance.

Alors que la solution  $\text{NH}_4\text{OH}$  a une action modérée sur cette surconcentration de surface, les solutions  $\text{HCl}$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  permettent de la réduire fortement (figure 3-4), ce qui est cohérent avec l'XPS. D'ailleurs, par mesures AFM (tableau 3-2), la rugosité de surface semble légèrement réduite pour ces deux échantillons, ce qui semble aussi en accord avec une rugosité causée par cette surconcentration d'indium d'extrême surface (ségrégation, agrégats...).

A titre purement qualitatif, nous avons également tenté une évaluation des concentrations de soufre en extrême surface. D'après les inserts des figures 3-4.a et 3-4.b, il semblerait que le niveau de soufre soit plus élevé après  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  selon l'estimation PP-TOF-MS. Cependant, en TOF-SIMS le niveau de soufre est comparable à celui de la surface traitée avec  $\text{NH}_4\text{OH}$ . La tendance reste donc sujette à incertitude, car l'écart relativement modéré entre les différents échantillons suggère une fois de plus que la concentration surfacique de soufre est certainement assez faible après  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

	Référence InGaN	HCl	$\text{NH}_4\text{OH}$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$
<b>In:Ga (XRD)</b>	0.098	0.079	0.105	0.089
<b><math>\text{RSF}_{\text{In}}</math> PP-TOF-MS</b>	1.336	1.449	1.367	1.468
<b>Rq (nm)</b>	1.87	0.368	1.12	0.447
<b>PV (nm)</b>	22	3.87	6.84	3.76

Tableau 3-2 : estimations XRD des concentrations moyennes de l'indium dans toute la couche InGaN des échantillons étudiés et facteurs de sensibilité relative PP-TOF-MS pour l'indium ainsi déduits ; rugosités Rq et PV évaluées par mesures AFM dans une zone de  $0.626 \times 0.853 \mu\text{m}^2$  sur ces mêmes échantillons.

### 3.3.4 Evaluation WDXRF de la dose de soufre sur les surfaces après $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

L'identification du soufre se révélant difficile en XPS, ou sujette à incertitude en PP-TOF-MS et TOF-SIMS, des analyses complémentaires ont été effectuées en WDXRF après les traitements  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . En effet, la WDXRF permet de détecter des concentrations légèrement plus faibles que par XPS, et contrairement à l'XPS (ou le TOF-SIMS), les mesures ne sont pas effectuées sous ultravide, ce qui limite la désorption éventuelle.

Les surfaces InGaN ont été traitées 30 minutes dans la solution  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  pure (concentrée à 20%) puis rincées à l'eau désionisée (EDI) dans un cas (environ 1 minute) et à l'alcool isopropylique (IPA) dans l'autre (environ 1 minute, après un pré-rinçage de moins de 5s dans l'eau), afin d'identifier d'éventuelles différences liées à une ré-hydroxylation en milieu aqueux. L'enchaînement avec les mesures de WDXRF a ensuite été effectué le plus rapidement possible (de l'ordre de 20 minutes).

Les spectres de WDXRF obtenus après le traitement  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  de 30 minutes sont relativement similaires à la référence, que l'échantillon soit rincé dans l'eau ou dans l'IPA (fig. 3-5.a). En fait, un 4<sup>ème</sup> ordre de diffraction de la raie Ga  $K\alpha$  interfère avec la raie S  $K\alpha$  étudiée, et domine le spectre dans les deux cas. Un échantillon de référence ZnS a donc été utilisé pour calibrer la position de la raie soufre à  $110.8^\circ$  (fig. 3-5.b) et ainsi permettre la déconvolution de la raie gallium (fig. 3-5.c). Après déconvolution, la différence entre les composantes S- $K\alpha$  pour les deux échantillons traités est relativement subtile et la dose de soufre adsorbée sur les surfaces est estimée entre 5 et 20  $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Selon ces résultats, la densité atomique surfacique du soufre serait donc comprise entre  $1 \times 10^{14}$  et  $4 \times 10^{14}$   $\text{at}\cdot\text{cm}^{-2}$  (éq. 3.1, partie 3.2.2). Si une surface d'InGaN présente un ordre de grandeur de  $10^{15}$   $\text{at}\cdot\text{cm}^{-2}$ , alors cela implique que le soufre peut recouvrir près de la moitié de la surface après traitement  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , ce qui n'est finalement pas négligeable. L'ordre de grandeur se situerait donc au niveau de la monocouche atomique de soufre. La précision de ces résultats reste cependant à pondérer, en raison de l'imprécision causée par l'interférence avec la raie du gallium.

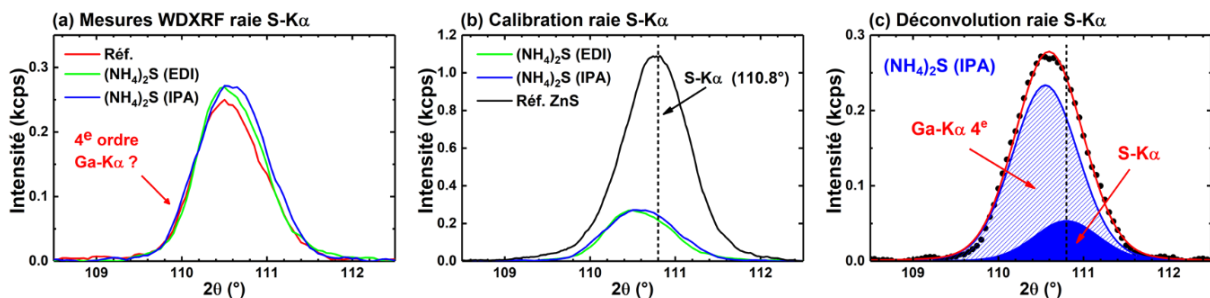


Figure 3-5 : (a) mesures WDXRF des spectres de la raie S  $K\alpha$  pour une surface InGaN avant/après traitement  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  de 30 minutes avec rinçage eau DI (EDI) ou IPA, (b) calibration de la raie S  $K\alpha$  avec un échantillon ZnS/InGaN référence et (c) exemple de déconvolution du spectre entre le 4<sup>e</sup> ordre de diffraction de la raie Ga  $K\alpha$  et la raie S  $K\alpha$ , pour l'échantillon rincé à l'IPA.

### 3.3.5 Analyses STEM de mésas $\mu\text{LED}$ après traitement de surface

Certains traitements de surface spécifiques semblent induire une gravure significative des couches de surfaces riches en indium, dans le cas d'une surconcentration initiale d'extrême surface. Cela soulève différentes problématiques, qu'il s'avère important de considérer dans le cas d'une  $\mu\text{LED}$  :

- Si cette ségrégation de surface se produit souvent dans le cas des alliages InGaN, il reste à savoir si c'est le cas au niveau des plans atomiques exposés sur les flancs de  $\mu\text{LED}$ .
- Si cela n'est pas le cas, il est tout de même souhaitable de savoir si les traitements HCl ou  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  altèrent la concentration en indium des couches de surfaces en bords de  $\mu\text{LED}$ , et si oui, sur quelle profondeur.

C'est relativement primordial dans le cas d'une  $\mu\text{LED}$ , car c'est la concentration en indium qui contrôle la valeur du gap dans les puits quantiques de la zone active. Si une surconcentration en indium est présente dans les puits en bords de pixel, alors le gap sera plus faible, ce qui aura tendance à attirer les porteurs de charges vers les bords, et donc vers les zones de défauts. Auquel cas, les traitements HCl ou  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  peuvent se révéler particulièrement utiles pour rétablir la stœchiométrie In:Ga. Et s'ils permettent de réduire légèrement la concentration d'indium des couches de surfaces, cela peut même participer à passiver les  $\mu\text{LED}$ , puisqu'un effet de champ naturel sera induit par le gap légèrement plus élevé en bords de pixel.

Afin de tenter de répondre à ces problématiques, nous avons décidé de faire des mesures STEM sur des coupes FIB de 80nm d'épaisseur, prélevées sur les mésas  $\mu\text{LED}$  carrées de l'étude de luminescence du chapitre 5. Deux coupes ont été comparées : une référence sans aucun traitement en fin de fabrication, et l'autre après un enchaînement HCl et  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , de sorte à maximiser la désorption éventuelle de l'indium.

De manière générale, aucune zone amorphe n'est observée sur ces coupes STEM, comme l'illustre la figure 3-6 (qu'il s'agisse du centre, de la surface supérieure, ou des flancs). Un défaut majeur, de type v-pit, est observé sur la coupe référence (voir la forme triangulaire qui se détache de la figure 3-6.b). Cependant, on pourra noter que les puits quantiques semblent relativement homogènes et uniformes en épaisseur à travers la méssa. Sur les figures 3-6.b et 3-6.b', il s'agit des 9 traits les plus clairs vers le centre des images, et pour lesquels des exemples d'images zoomées sont donnés par les figures 3-6.c et 3-6.c'. Les traits les plus foncés correspondent aux zones avec de l'aluminium : l'EBL au-dessus des puits (série de 4 couches AlGaIn), et un super-réseau AlInGaIn avant le p-GaN (série de 7 couches).

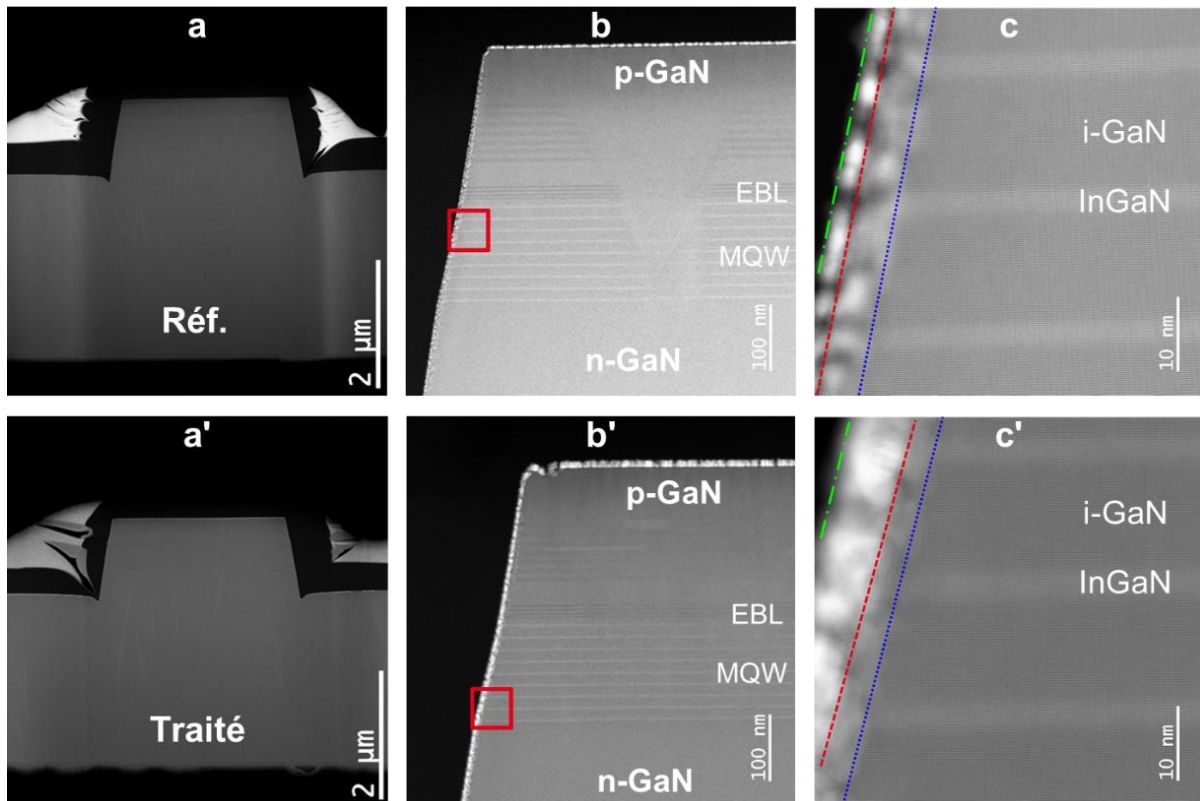


Figure 3-6 : imageries STEM-HAADF sur la méssa référence (en haut) ou sur la méssa traitée (en bas, série prime) ; (a) et (a') vues larges des coupes étudiées, (b) et (b') observations du flanc des méssas (la couche claire qui enveloppe les surfaces correspond au platine de métallisation déposé pour l'évacuation des charges pendant les analyses), les carrés rouges représentent les positions des vues zoomées données par les images (c) et (c').

En plus d'une rugosité basse fréquence observée au MEB (ce n'est pas montré ici, mais pourra être observé dans le chapitre 5), les flancs des méssas semblent présenter une rugosité de fréquence plus élevée (ordre de grandeur : 5nm). C'est ce qui est illustré par les figures 3-6.c et 3-6.c'. En fait, une couche de platine avait dû être déposée sur les échantillons pour éviter les effets de charges pendant les analyses. C'est la couche blanchâtre que l'on distingue plus ou moins bien sur les flancs en raison de cette rugosité :

- En extrême surface, il n'y a que la couche de platine, donc elle est bien visible (zones entre le trait vert en tirets-points et le trait en tirets rouges).
- Lorsque la limite de la méssa est atteinte (limite estimée par les traits en tirets rouges des figures 3-6.c et 3-6.c'), elle devient seulement visible en transmission à travers le semiconducteur, et ce jusqu'à la « fin » de la rugosité dans le volume de semiconducteur (traits en pointillés bleus).

Cette rugosité et la présence de la couche de platine limitent la précision de l'observation, mais les puits quantiques InGaIn semblent globalement cristallins et continus jusque sur les flancs, et ce

pour les deux échantillons. C'est d'ailleurs ce que corroborent les analyses chimiques données par la figure 3-7 suivante.

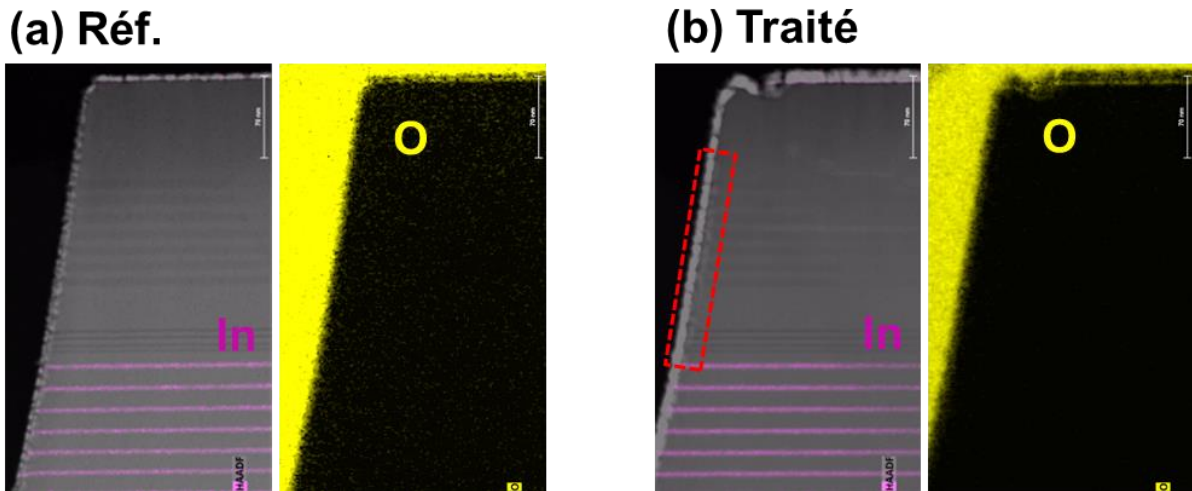


Figure 3-7 : imageries STEM-EDS du signal représentatif de l'indium (In) ou de l'oxygène (O) pour l'échantillon référence (a) et l'échantillon traité avec  $\text{HCl}+(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (b). Pour l'indium, l'image STEM-HAADF et l'image STEM-EDS de l'indium sont superposées.

En effet, après superposition de l'image obtenue en STEM-EDS pour l'indium à l'image STEM-HAADF (figure 3-7.a et .b, parties gauches), il est très difficile d'observer une atténuation de la concentration en indium proche des flancs : pour les deux échantillons, l'indium semble bien présent dans les puits jusqu'à l'interface avec le platine. Il n'était pas non plus possible d'identifier une quelconque surconcentration d'indium sur les flancs, même à l'état référence.

En revanche, la rugosité (qui se traduit par la visibilité du platine en transmission) est peut-être très légèrement différente entre les deux échantillons. Elle varie assez peu sur le flanc de la référence, alors qu'elle semble limitée aux zones avec de l'aluminium pour l'échantillon traité. C'est ce qu'illustre l'encadré rouge de la figure 3-7.b. A l'intérieur de ce dernier, on distingue des zones dont l'aspect est laiteux (le platine en transmission), alors que cela n'est quasi plus le cas sur le reste du flanc. Les traitements de surface ont peut-être participé à réduire la rugosité par gravure légère des couches, mais pas dans les zones avec de l'aluminium, peut-être en raison d'une vitesse de gravure plus limitée. Bien sûr, il est possible que cette observation extrêmement localisée ne soit pas représentative, mais la tendance pourrait s'avérer cohérente avec les précédents éléments de notre étude.

Enfin, l'analyse STEM-EDS de l'oxygène (images de droite des figures 3-7.a et 3-7.b) n'a pas révélée la présence d'oxygène en quantité significative sur les flancs. En effet, en superposant les images HAADF et EDS (ce n'est pas montré ici car peu visuel), on peut réussir à observer que le signal de l'oxygène débute principalement après la couche de platine. Cela suggère que l'oxydation des flancs est globalement limitée. En revanche, un liseré jaune est visible sur la surface supérieure des pixels (il est bien visible sur l'image 3-7.b de l'échantillon traité). Cette fois ci, il est clairement situé sous la couche de platine : il peut s'agir d'un oxyde de gallium, voire d'indium. En effet, la couche p-GaN est certainement dopée à l'indium en extrême surface pour l'injection électrique dans la LED (un liseré violet se distingue au même endroit sur l'image STEM-EDS de l'indium).

Ces différentes analyses ont révélé certaines tendances, parfois surprenantes : il est difficile de distinguer une zone sévèrement endommagée par la gravure (qui serait plutôt amorphe) en bords de pixels, l'oxydation serait limitée sur les flancs, l'effet des traitements de surfaces semble plutôt modéré, et il est difficile d'identifier une quelconque ségrégation en indium en bords de puits quantiques sur les flancs.

En fait, nos échantillons sont à l'état référence à la fin de la fabrication (et après un nettoyage solvant). Or, la dernière étape consistait à retirer le masque dur  $\text{SiO}_2$  de structuration, à l'aide d'une gravure

humide de 10 minutes dans une solution BOE<sup>50</sup>. Il est possible que cette étape puisse avoir une action significative sur les couches atomiques endommagées de surface, et/ou sur l'oxydation. Il aurait donc pu s'avérer souhaitable de faire les analyses avant le retrait du masque dur.

De plus, les analyses STEM-EDS de l'indium sur les flancs sont qualitatives. Elles ne permettent pas de visualiser une baisse modérée de la concentration en indium en bords de pixels.

Dans tous les cas, l'oxydation semble limitée sur les flancs, alors que la remise à l'air était significative entre la fin de fabrication et les mesures (pour la référence). La différence d'oxydation avec la surface supérieure pourrait suggérer que les plans *m*, plutôt exposées sur les flancs, sont plus stables face à l'oxydation que les plans *c*. Cependant, cette différence d'oxydation pourrait également être induite par le dépôt PECVD du masque dur SiO<sub>2</sub> sur la face supérieure. Auquel cas, il s'agirait d'une oxydation résiduelle (c'est d'ailleurs pour cette raison qu'il est souvent préféré de déposer le contact *p* en premier pour la fabrication des LED).

### 3.4 Etude du dépôt d'une couche ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et corrélation avec les traitements de surface

---

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre 2, l'optimisation d'une passivation passera par une phase de traitement(s) post-gravure, suivi du dépôt d'un diélectrique de passivation. L'objectif de cette section sera d'étudier les surfaces après dépôt d'une fine couche (PE)ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, car potentiellement intéressante pour la passivation du GaN et de l'InGaN (voir le chapitre 2). Les propriétés physico-chimiques des interfaces InGaN/alumine seront étudiées en fonction du traitement de surface, ainsi que la nucléation de la couche, toute aussi importante.

#### 3.4.1 Analyses XPS de l'interface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/InGaN : influences du pré- et post-traitement

##### 3.4.1.1 Dépôt d'alumine après traitement : comparatif entre ALD et PEALD

Lorsque la surface est recouverte par une fine couche d'ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30 cycles H<sub>2</sub>O/TMA à 250°C, soit 3nm environ, pour rester compatible avec les mesures XPS) la raie d'énergie O2s interfère avec le spectre de la raie Ga3d (à environ 22-23eV), comme illustré sur la figure 3-8.a. De plus, l'intensité du fond continu inélastique (i.e. le niveau de bruit) augmente significativement pour les raies du matériau « enfoui » à haute énergie de liaison comme la raie In3d, ce qui limite la précision de l'analyse<sup>51</sup>. En revanche, la déconvolution de la raie In3d ne change pas (fig. 3-8.b) : cela reste difficile de justifier l'ajout d'une composante oxydée pour parfaire le tracé. Enfin, la raie O1s est quant à elle fortement dominée par le signal associé à la couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (fig. 3-8.c), ce qui rend l'identification des oxydes métalliques d'autant plus délicate. Une composante additionnelle est présente à plus haute énergie de liaison (fixée à +1.5eV de la composante principale), et pourrait être représentative de liaisons OH-Al [226], en raison des OH résiduels dans la couche ALD, bien qu'il soit également possible que les liaisons O-C/O-CH y contribuent également. D'ailleurs, la raie Al2p (non montrée ici) se déconvolue globalement très bien avec une seule composante (moyenne du doublet 2p<sub>3/2</sub>-2p<sub>1/2</sub>), très certainement représentative des liaisons Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> majoritairement.

---

<sup>50</sup> La fabrication de ces échantillons est décrite en chapitre 5. Le BOE est une solution diluée à base d'acide fluorhydrique (HF), et le masque dur devait être retiré pour les caractérisations de luminescence.

<sup>51</sup> Pour cette raison, la stœchiométrie In:Ga sera ici évaluée à l'aide des raies In4d et Ga3d, d'énergies de liaison comparables.

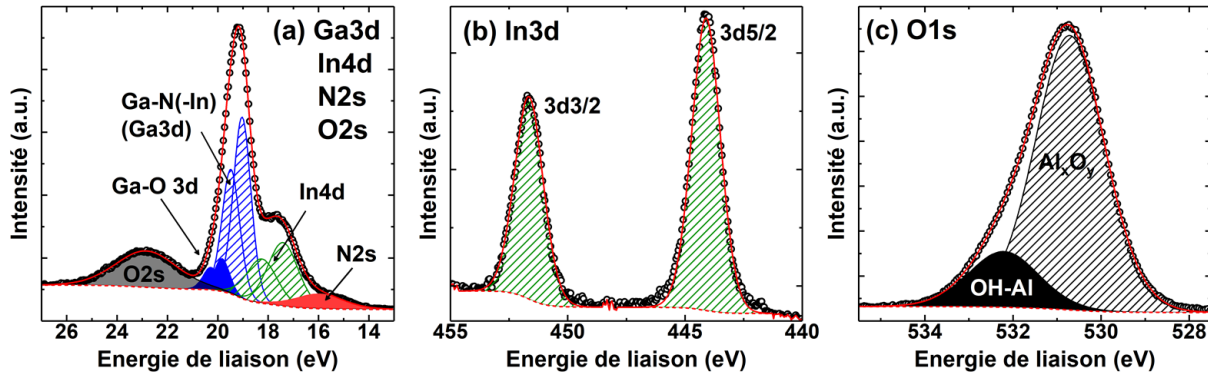


Figure 3-8 : exemples de spectres XPS déconvolués sur InGaN avec le dépôt ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 3nm de référence (pas de prétraitement à l'exception du nettoyage solvant, 30 cycles TMA/H<sub>2</sub>O à 250°C), pour les raies (a) Ga3d-In4d-N2s-O2s (b) In3d et (c) O1s.

Outre ces différentes considérations, le dépôt ALD d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec le précurseur H<sub>2</sub>O (procédé thermique) ne semble pas modifier significativement l'état de la surface InGaN. L'aspect des pics Ga3d est similaire à celui des précédents résultats, obtenus sans la couche d'alumine : le pic reste relativement étroit et asymétrique, comme l'illustre la figure 3-9.a ci-après (FWHM référence InGaN : 1.27eV, avec ALD : 1.27eV, et avec PEALD : 1.21eV). Cela suggère qu'il n'y a pas de modification particulière de l'état d'oxydation du gallium, bien que la quantité de liaisons Ga-O estimée par déconvolution s'avère légèrement plus faible pour l'ensemble des variantes de cette étude (GaO:Ga~0.13–0.15 vs 0.18–0.20 pour les échantillons sans alumine). Il est possible que cela résulte d'une imprécision causée par l'interférence de la raie O2s avec le doublet Ga-O de la raie Ga3d, car les largeurs à mi-hauteur du pic Ga3d restent globalement du même ordre (environ 1.15–1.3eV). Sinon, cela pourrait éventuellement être causé par l'action réductrice du TMA sur l'oxyde natif de surface (voir le chapitre 2, partie 2.2.3.2).

Cette dernière hypothèse serait cohérente avec les variations d'intensité des raies de l'indium observées après les traitements. La tendance générale reste la même (forte réduction de l'intensité dans le cas d'un traitement HCl ou (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, fig. 3-9.a et 3-9.b), mais il semblerait également que le ratio In4d:Ga3d soit légèrement plus faible après le traitement ALD. Si le TMA a une légère action réductrice sur l'oxydation native des surfaces, et notamment celle de l'indium, l'aire associée à l'indium sera légèrement réduite, ce qui pourrait expliquer la baisse de la stœchiométrie In:Ga. De plus, après un dépôt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plasma (procédé PEALD), réputé plus oxydant, la surface ayant subi le traitement NH<sub>4</sub>OH, donc plus riche en indium avant dépôt, présente un ratio In:Ga plus élevé que la surface sans dépôt (figures 3-9.a et 3-9.b). Peut-être que le plasma oxygène tend à oxyder davantage la surface pendant le dépôt (ce qui compense l'action réductrice du TMA). Dans le cas de la référence sans traitement, la surface est oxydée nativement et ne s'oxyde pas davantage. Pour la surface traitée avec HCl, le taux surfacique en indium est fortement réduit, ce qui limitera nécessairement l'amplitude de la ré-oxydation éventuelle. Dans le cas du traitement NH<sub>4</sub>OH, la surface est désoxydée à minima après le bain, mais comme elle reste riche en indium, elle est plus facilement ré-oxydée par le plasma oxygène du PEALD.



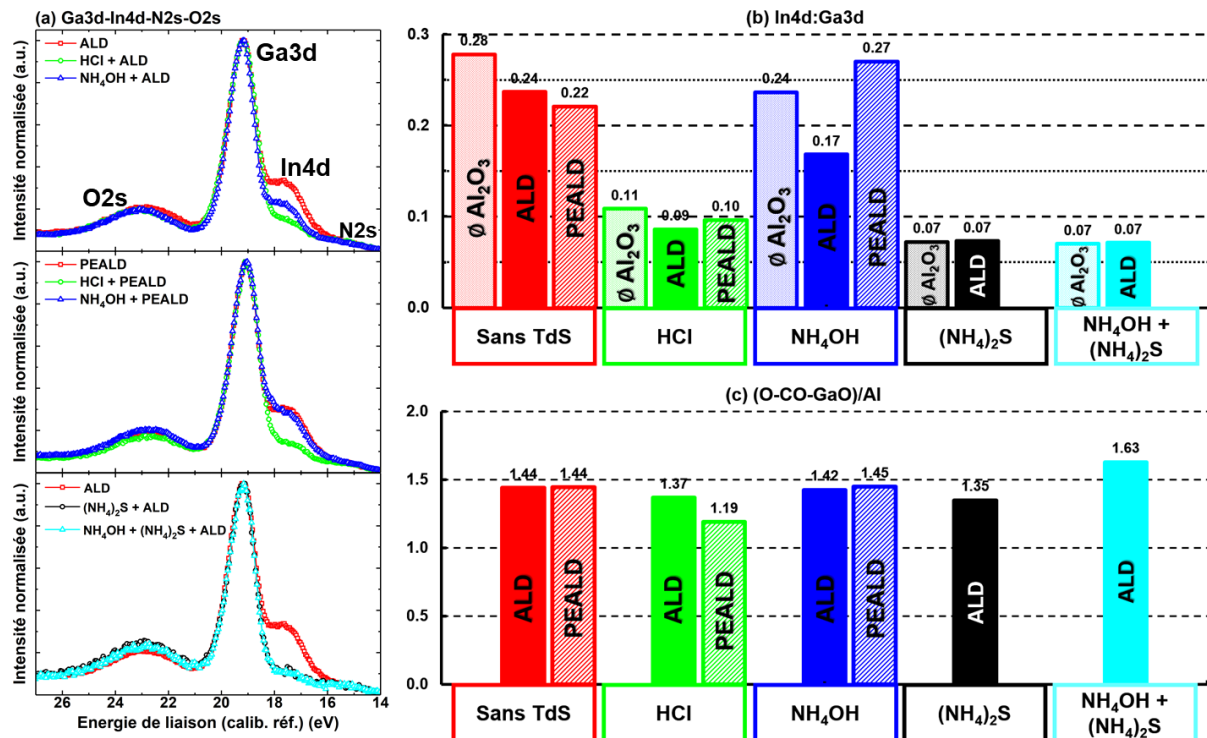


Figure 3-9 : (a) superposition des spectres XPS Ga3d-In4d-N2s-O2s normalisés obtenus sur des surfaces InGaN avec une couche de 3nm d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déposée par ALD ou PEALD, avec ou sans prétraitement HCl, NH<sub>4</sub>OH et/ou (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S (les spectres ont été recalés sur le pic Ga3d du dépôt ALD ou PEALD référence), (b) stœchiométries In4d:Ga3d de ces échantillons comparées avec celles des surfaces traitées sans Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et (c) estimation de la stœchiométrie O<sub>rés</sub>:Al de la couche Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al2p-C1s-Ga3d-In4d-N1s-O1s).

Il ne s'agit ici que d'hypothèses et de pistes de réflexions qu'il est difficile de justifier avec d'autres éléments des analyses XPS<sup>52</sup>. En fait, il est possible que ces variations résultent simplement d'inhomogénéités du matériau entre les échantillons, ou de l'imprécision causée par la présence de la couche d'alumine. Auquel cas, la conclusion générale serait surtout que le dépôt de la couche d'alumine, qu'il se fasse par ALD ou PEALD, modifie vraisemblablement assez peu l'état de surface général produit par le prétraitement, à la vue des variations relativement limitées observées sur les différents spectres XPS.

Enfin, le graphique (c) de la figure 3-9 donne une estimation de la stœchiométrie de la couche d'alumine. Pour cela, la quantité d'oxygène  $O_{rés.} = 0\% - (CO\% + GaO\%)$  est calculée comme pour la section 3.3.2, afin d'estimer la quantité résiduelle d'oxygène représentative de la couche d'alumine (à une quantité d'oxyde InO près). Le ratio  $O_{rés.}:Al$  est ensuite calculé, afin d'évaluer si la valeur est proche de la valeur théorique de 3/2 pour une couche Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Globalement, les couches semblent légèrement déficitaires en oxygène. L'écart à la valeur idéale est maximal dans le cas du traitement HCl, ou (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S. Cela interroge quant à l'impact du traitement de surface sur la nucléation de la couche ALD, notamment si du soufre est présent sur les surfaces après les traitements (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, même en faible proportion. La nucléation de la couche ALD sera donc étudiée plus spécifiquement par la suite.

A ce titre, peut-être que la faible dose de soufre identifiée en WDXRF après les traitements (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S désorbe de la surface pendant les premiers cycles du dépôt ALD à 250°C. Pour évaluer la pertinence de cette hypothèse, un profil TOF-SIMS a été effectué sur un échantillon InGaN traité avec (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S (sans rinçage), avant dépôt de la couche ALD de 3nm d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ce profil est donné par la figure 3-10

<sup>52</sup> Comme expliqué auparavant, l'identification des oxydes de semi-conducteurs est très délicate avec la couche ALD additionnelle : la composante type Ga<sub>x</sub>O<sub>y</sub> interfère avec la raie O2s, il est toujours difficile de justifier l'ajout d'une composante oxydée sur le pic In3d, et la présence des oxydes peut difficilement être validée à l'aide de la raie O1s, qui est dominée par le signal de l'alumine.

suiuante, et illustre une présence claire de soufre à l'interface (courbes rouges). Autrement dit, les liaisons soufrées sur la surface InGaN présentent une certaine stabilité, ce qui pourra avoir un impact sur la nucléation de la couche ALD, comme nous pourrons le voir par la suite.

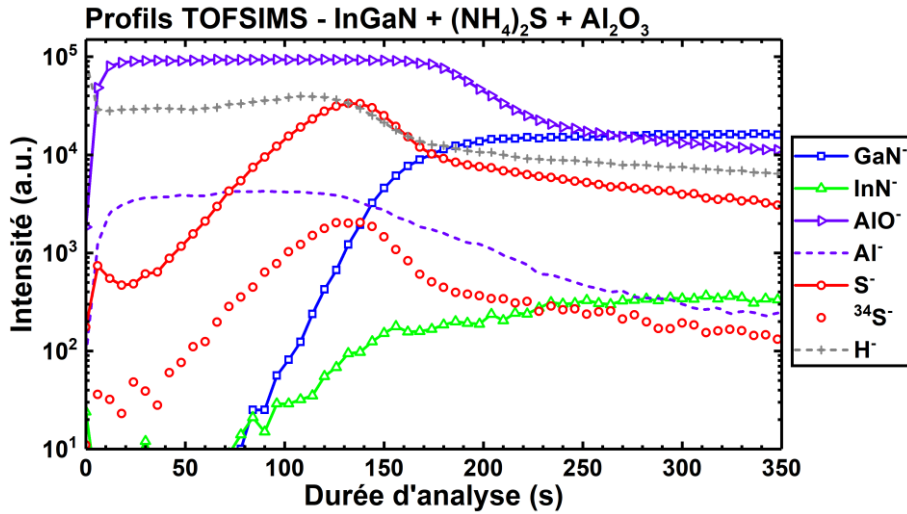


Figure 3-10 : profil TOF-SIMS effectué sur un échantillon InGaN avec 3nm d'ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (H<sub>2</sub>O/TMA 250°C), avec un prétraitement (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S de 30 minutes sans rinçage EDI.

### 3.4.1.2 Recuit thermique

L'impact d'un recuit thermique sur l'interface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/InGaN, ainsi que sur les propriétés structurales de la couche d'alumine va maintenant être discuté. Plusieurs études effectuées sur silicium mentionnent la libération d'espèces hydrogénées depuis la couche Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, typiquement des hydroxyles, pendant des recuits thermiques à 400°C. Cet effet a déjà été documenté qualitativement sur silicium [203], mais ce n'est pas le cas sur InGaN à des température équivalentes. La figure suivante présente différents spectres collectés sur des surfaces PE(ALD)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/InGaN, avant et après recuit thermique (RT) à 400°C (15 minutes).

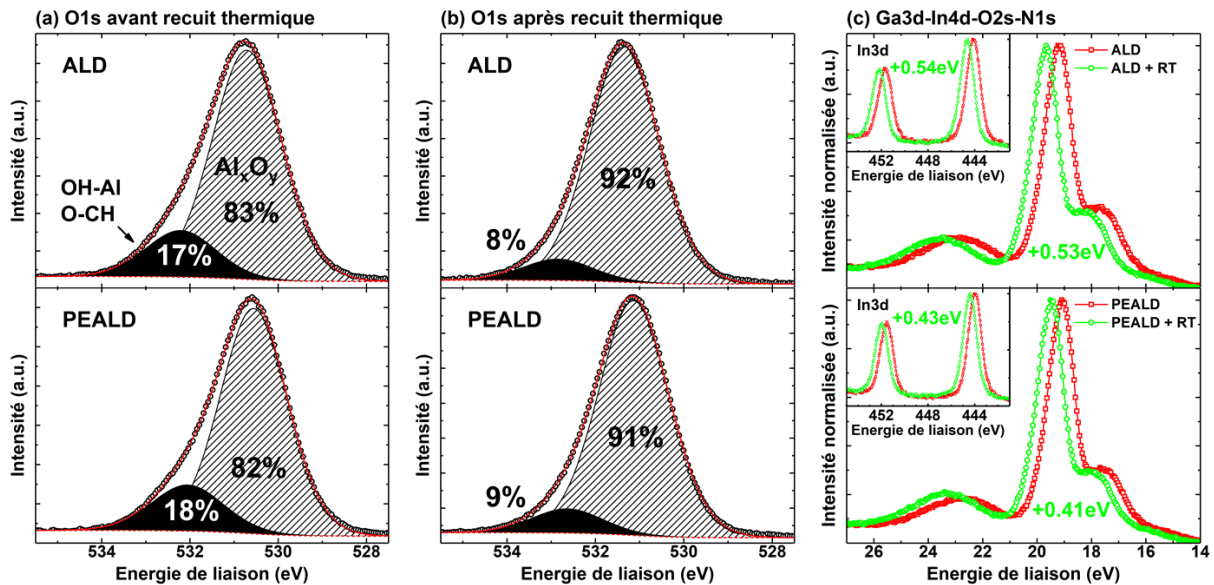


Figure 3-11 : spectres XPS O1s mesurés sur les échantillons (PE)ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/InGaN références avant (a) et après (b) un recuit thermique de 15 minutes à 400°C (la chambre est remplie de N<sub>2</sub> pendant la montée en température), et (c) superposition des spectres XPS Ga3d-In4d(-O2s-N1s) pour les mêmes échantillons (l'insert des figures donne la superposition pour la raie In3d).



Après le recuit thermique, la composante à haute énergie de la raie O1s, représentative des liaisons OH-Al ou O-C(H), est significativement atténuée (proportion divisée par 2 environ). L'effet est similaire qu'il s'agisse de couches déposées par ALD ou PEALD (figures 3-11.a et 3-11.b). Dans les deux cas, un décalage énergétique significatif des spectres XPS est observé (figure 3-11.c), d'environ +0.5eV pour les différentes raies XPS analysées, ce qui ne peut être négligé. Il paraît peu probable qu'il s'agisse d'un effet de charge parasite, car cela a été reproduit sur deux séries d'échantillons identiques. Cela pourrait donc traduire une modification de la courbure des bandes à l'interface après le recuit. Si les spectres Ga3d-In4d(-O2s-N2s) sont recalés manuellement (non montré ici), ils se superposent très bien, à l'exception d'une variation très subtile au niveau de la raie O2s. Les raies In3d se superposent quasi-parfaitement. En premier lieu, cela ne suggère donc pas que le recuit ait causé une oxydation additionnelle significative du gallium ou de l'indium.

Afin de mieux évaluer les variations induites dans la couche, le tableau 3-3 suivant donne des éléments quantitatifs extraits des mesures XPS.

	1.5*Al (%)	O-Al (%)	OH-Al ou O-C(H) (%)	CO (%)	O <sub>rés</sub> :Al	GaO:Ga
ALD-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44	38	8	2.8	1.44	0.13
ALD-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + RT	43	43	4	1.5	1.51	0.14
PEALD-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42	36	8	2.4	1.44	0.14
PEALD-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + RT	44	44	5	1.6	1.54	0.15

Tableau 3-3 : analyses quantitatives XPS (concentrations atomiques relatives calculées à partir des raies Al2p, C1s, Ga3d, N1s, O1s et In3d), et analyses stœchiométriques. CO fait référence à l'ensemble des liaisons C-O(H)/C=O et O<sub>rés</sub> correspond toujours à la quantité totale d'oxygène après soustraction des quantités CO et GaO.

La quantité d'oxygène théorique pour une couche Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de stœchiométrie parfaite est estimée à partir de la concentration relative en aluminium, multipliée par un facteur 3/2. Initialement, et pour les deux couches, un écart est observé entre cette valeur, et la concentration attribuée aux liaisons O-Al estimée à partir de la raie O1s (44% vs 38% pour la couche ALD, et 42% vs 36% pour la couche PEALD). En revanche, après le recuit, cet écart est supprimé (pour les deux couches encore une fois), ce qui pourrait traduire que la stœchiométrie de l'alumine se rapproche de sa valeur théorique. D'ailleurs, le ratio O<sub>rés</sub>:Al se rapproche de 1.5 (O<sub>rés</sub> correspond toujours à la quantité d'oxygène totale à laquelle sont soustraites les quantités attribuées à l'ensemble des liaisons CO et GaO). Même s'il ne s'agit ici que d'estimations, cela permet de souligner une tendance générale (l'estimation de la quantité de GaO est sujette à une incertitude significative, et la quantité d'InO n'est pas prise en compte, car non connue).

L'évolution des proportions entre les deux composantes de la raie O1s peut permettre d'appréhender le mécanisme à l'œuvre pendant le recuit, qui semble entraîner une densification de la couche d'alumine. En effet, la composante à haute énergie, pouvant être associée aux liaisons OH-Al ou O-C(H), voit sa proportion diminuée par deux (environ) pour les deux couches après recuit. En concentration atomique relative sur l'ensemble des raies XPS utilisées pour la quantification, cela correspond à environ 3–4% en moins. Or, la quantité totale d'espèces type CO (l'ensemble des liaisons C-O(H)/C=O) ne diminue que d'1% approximativement. De même, la quantité associée aux liaisons Ga-O ne diminue pas mais augmente très légèrement (bien que les oxydes métalliques apparaissent plutôt aux faibles énergies de liaison de la raie O1s). Autrement dit, le recuit entraîne une légère réduction de l'oxydation de la pollution carbonée, mais il entraîne nécessairement une libération d'hydroxyles dans la couche d'alumine, à l'origine des quelques pourcents de baisse résiduelle observée sur la composante OH-Al/OC.

Il paraît donc plausible que l'énergie thermique apportée par le recuit favorise la formation préférentielle d'espèces de type Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, à partir d'espèces de type Al(OH)<sub>x</sub>, et qu'une diffusion des espèces hydroxyles dans la couche puisse affecter l'interface. La très légère augmentation de la

quantité de GaO serait cohérente avec un tel phénomène, même si sa détermination est sujette à incertitudes. Auquel cas, en considérant les précédents éléments de ce chapitre, il paraît plausible que l'oxydation de l'indium puisse également être modifiée par le recuit (ce qui est difficile à observer directement ici, pour les différentes raisons évoquées au début de la section 3.4.1). Par conséquent, le décalage des spectres observé après recuit résulterait peut-être d'une modification de l'état de charge à l'interface, induite par la densification de l'alumine<sup>53</sup> et/ou par une très légère oxydation de l'interface par les espèces –OH.

#### 3.4.2 Etude de la nucléation de la couche ALD en fonction de l'état de surface initial

Dans le chapitre 2, nous avons pu voir qu'un dépôt de passivation ne doit pas nécessairement être épais, puisqu'il n'a pas pour vocation principale d'isoler électriquement le composant de son environnement. Il peut également s'agir d'un empilement de plusieurs couches très fines. Ainsi, une bonne nucléation lors des premiers cycles ALD est primordiale, d'autant plus que cela participera à générer une interface uniforme, avec une faible densité de défauts<sup>54</sup>. Un dépôt ALD utilise une réaction chimique, et sera donc très dépendant de l'état de surface initial. Un traitement post-gravure de nettoyage peut s'avérer efficace pour désoxyder la surface (par exemple), mais il ne sera peut-être pas favorable à la croissance de la couche de passivation. C'est donc l'objet de cette section, qui visera à appréhender les mécanismes de croissance d'une couche d'alumine par ALD sur InGaN (et GaN), en fonction des différents traitements étudiés jusqu'à présent.

##### 3.4.2.1 Protocole expérimental de mesure et d'analyse

La croissance d'alumine par ALD dépend fortement de la présence d'hydroxyles sur la surface des échantillons (espèces –OH). Par conséquent, le comptage des atomes d'aluminium chimisorbés après un premier pulse TMA peut s'avérer représentatif de l'état d'hydrolyse de surface initial (ou du taux de couverture OH). Dans ce cas précis, la WDXRF présente tout son intérêt, puisque cette méthode permet la mesure précise de la dose massique d'aluminium présent en surface. L'idée est de quantifier en WDXRF la présence de l'aluminium sur les surfaces InGaN après 1 cycle de dépôt ALD, en fonction des précédents traitements de surface [HCl, NH<sub>4</sub>OH ou (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S], afin d'évaluer l'hydroxylation de surface (susceptible de fournir des sites de réaction pour le TMA). Un monocycle ALD a donc été effectué sur les échantillons après traitement, le premier pulse étant spécifiquement du TMA afin de mettre en évidence son interaction avec les groupements OH. Le cycle est complété de manière standard par le second pulse d'eau, afin de stabiliser l'aluminium greffé par oxydation des ligands méthyles (voir figure 3-12). Des analyses ont également été effectuées après 3 et 6 cycles de dépôt ALD (toujours dans l'ordre TMA/H<sub>2</sub>O), afin d'identifier des variations éventuelles du régime de croissance en fonction du prétraitement.

---

<sup>53</sup> Nous pourrions voir dans le prochain chapitre que l'alumine est susceptible de se charger électriquement, très certainement en raison de défauts intrinsèques. Il paraît donc cohérent qu'une modification de stœchiométrie dans la couche induise une variation de l'état de charge de cette dernière.

<sup>54</sup> Un défaut structural à l'interface (ou encore le désordre de cette dernière) conduira à la génération de niveaux d'énergies parasites dans le gap.

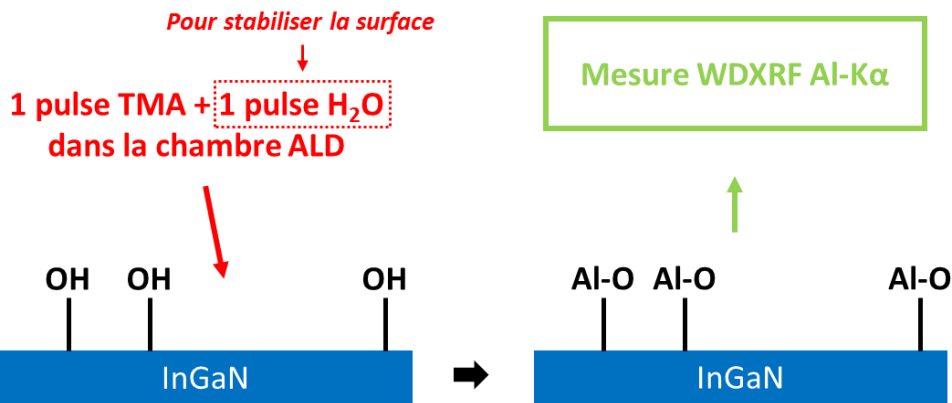


Figure 3-12 : représentation schématique du protocole d'évaluation de l'hydrolyse initiale des surfaces en WDXRF.

Puisque l'aluminium du substrat saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de ces échantillons émettait un léger signal résiduel (la WDXRF sonde une profondeur quasi-infinie de matériau comparativement à l'XPS), l'intensité de la raie Al  $K\alpha$  a été mesurée avec précision sur la référence, quantifiée en dose surfacique, puis soustraite aux autres résultats (sa valeur était estimée à  $4.3 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Ce protocole de mesure peut induire une incertitude puisque le signal résiduel du substrat peut légèrement varier d'un échantillon à l'autre (il s'agissait d'échantillons d'un même substrat, mais nécessairement pas localisés aux mêmes endroits sur la plaque). L'incertitude des mesures WDXRF était quant à elle estimée à environ 1% pour les couches les plus épaisses (6 cycles).

Remarque :

Des essais préliminaires avaient été effectués avec un dépôt ALD DEZ/ $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{ZnO}$ ) à  $150^\circ\text{C}$ , afin de s'affranchir de la problématique du signal résiduel Al du substrat (le DEZ se greffe sur les OH comme le TMA). Lors de ces tests, effectués après les mêmes traitements de surfaces, aucun signal Zn n'était détecté sur les surfaces après les 1 ou 2 cycles effectués, traduisant un retard à la nucléation d'au moins 2 cycles à cette température, quels que soient les traitements.

### 3.4.2.2 Greffage du TMA et régime de croissance d' $\text{Al}_2\text{O}_3$

#### ► Sur InGaN

Comme cela est illustré sur la figure 3-13.a, l'intensité de la raie Al  $K\alpha$  est plus importante que celle de l'échantillon référence lorsqu'un prétraitement  $\text{NH}_4\text{OH}$  est effectué, et ce, après 1, 3 ou 6 cycles TMA/ $\text{H}_2\text{O}$ . En utilisant la formule du paragraphe 3.2.2, la densité surfacique d'aluminium après 1 cycle ALD TMA/ $\text{H}_2\text{O}$  est estimée à  $4.2 \times 10^{14} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$  sans traitement préalable, alors qu'elle est 50% plus élevée ( $6.3 \times 10^{14} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) lorsqu'un traitement  $\text{NH}_4\text{OH}$  est effectué (figure 3-13.b et tableau 3-4). L'écart avec la référence reste ensuite relativement constant à 3 et 6 cycles.

Au contraire, la dose d'aluminium à 1 cycle est comparable à celle de la référence pour les autres traitements, quoique légèrement supérieure pour  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (8% de plus, mais c'est peut-être dans la marge d'erreur). Cependant, elle devient plus faible après 3 et 6 cycles, et est minimale pour  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (respectivement 23% et 25% plus faibles que pour la référence).

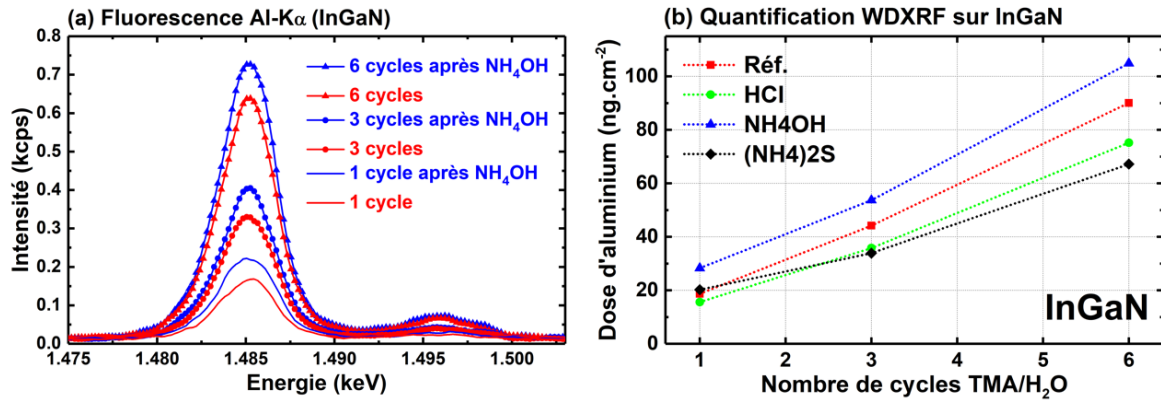


Figure 3-13 : (a) Intensité WDXRF de l'aluminium pour la référence InGaN après dépôt ALD TMA/H<sub>2</sub>O à 250°C et (b) quantification de la dose d'aluminium sur les surfaces après 1, 3 ou 6 cycles TMA(1<sup>er</sup>)/H<sub>2</sub>O ALD sans traitement de surface (réf.), ou avec traitement HCl, NH<sub>4</sub>OH ou (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S.

N <sub>cycles</sub>	Dose Al estimée (ng.cm <sup>-2</sup> ) – Densité atomique surfacique résultante (at.cm <sup>-2</sup> )/10 <sup>15</sup>			
	Référence	NH <sub>4</sub> OH	HCl	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S
0	4.3 –	–	–	–
1	18.7* – 0.42	28.3* – 0.63	15.6* – 0.35	20.2* – 0.45
3	44.2* – 0.99	53.7* – 1.20	35.8* – 0.80	33.9* – 0.75
6	90.1* – 2.01	104.9* – 2.34	75.2* – 1.68	67.2* – 1.50

Tableau 3-4 : dose d'aluminium estimée par quantification WDXRF après soustraction du signal Al résiduel lié au substrat saphir (\*). La densité atomique surfacique associée est calculée à titre indicatif.

Ainsi, alors qu'avec un traitement NH<sub>4</sub>OH le régime de croissance sur 6 cycles est comparable à celui de la référence, mais avec environ 1 cycle d'avance, ce dernier est au contraire réduit lorsqu'un traitement HCl ou (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S est effectué. Cela pourrait suggérer que l'hydrolyse initiale de la surface est plus importante après NH<sub>4</sub>OH. Cependant, un ou plusieurs mécanismes additionnels semblent être à l'origine d'une inhibition du régime de croissance à 3 et 6 cycles, avec les deux autres traitements.

Les premières analyses XPS et PP-TOF-MS avaient permis d'identifier des variations de la concentration surfacique de l'indium, beaucoup plus faible après HCl ou (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, ce qui pourrait avoir un impact sur la nucléation. D'autre part, ces résultats questionnent également quant à la chimisorption du TMA sur les surfaces, et l'impact éventuel d'espèces chlorées ou soufrées. La littérature rapporte qu'un traitement HCl peut induire l'adsorption d'ion Cl<sup>-</sup> sur les surfaces GaN [139], ce que nous avons d'ailleurs validé qualitativement en WDXRF (identification d'une raie Cl-K $\alpha$  pour les échantillons avec HCl). D'ailleurs, Nepal et al. [182] observaient une croissance inhomogène sur GaN après traitement HCl. Il n'est pas non plus exclu que l'hydrolyse de la surface soit simplement réduite après HCl, et impacte la nucléation au premier ordre.

Concernant le soufre, des effets similaires ont été observés sur du germanium sulfuré [227]. La réaction du TMA sur des sites de types –SH serait thermodynamiquement favorable, mais des espèces particulières se formeraient après le premier cycle, et induiraient une inhibition du régime de croissance. Aussi, cela pourrait impliquer que la croissance de la couche n'est pas plane en début de dépôt, mais se fait plutôt par îlots. Le régime reprendrait une cinétique normale après coalescence des îlots, visiblement pas encore atteinte après 6 cycles pour nos échantillons.

A titre complémentaire, des mesures d'angles de gouttes d'eau ont été effectuées, dont les différents clichés sont disponibles sur le tableau 3-5 ci-dessous. La surface InGaN « brute » est plutôt hydrophobe, mais devient hydrophile avec un simple nettoyage solvant. Après les différents traitements de l'étude, la goutte mouille beaucoup plus la surface, et ce même après HCl. L'angle minimal est cependant atteint avec le traitement (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, par ailleurs très proche de NH<sub>4</sub>OH.

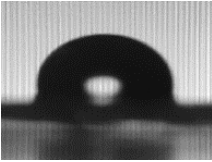
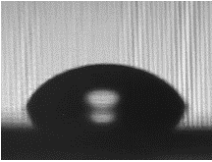
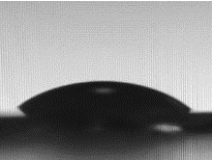


Sans aucun TdS	Réf. après nettoyage solvants	Après TdS HCl	Après TdS NH <sub>4</sub> OH	Après TdS (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S
				
100°	73°	47°	35°	31°

Tableau 3-5 : mesures d'angles de gouttes sur des surfaces InGaN après différents traitements de surface (TdS)

Ainsi, l'hydrolyse de surface semble comparable après NH<sub>4</sub>OH ou (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, malgré les différences de cinétiques de croissance ALD TMA/H<sub>2</sub>O observées. Cela tend à suggérer que la problématique réside bien dans une différence d'espèces formées lors du premier cycle ALD (en raison de la persistance du soufre), et/ou dans une différence d'énergie de liaisons entre les groupements –SH ou –OH. Il peut être intéressant de noter que les tendances sont très similaires pour une mesure effectuée sur une seconde goutte 15 minutes après : l'état de surface serait stable au moins une dizaine de minutes.

Enfin, des mesures AFM ont permis d'identifier des variations de la morphologie de la couche déposée selon le traitement, telles qu'illustrées par les représentations 3D de la figure 3-14 ci-après. Après 6 cycles, les morphologies semblent visuellement similaires, bien que la présence de particules ait été identifiée lors de ces analyses pour la référence, ou l'échantillon traité avec HCl. La rugosité<sup>55</sup> semble également plus importante avec le traitement (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S. Il est possible qu'après seulement 6 cycles, les couches ne soient pas encore très uniformes dans tous les cas, si l'on suppose que la nucléation se fait par îlots (présents en nombre plus ou moins important selon les traitements).

Les différences sont cependant davantage visibles dans le cas d'un dépôt de 30 cycles : alors que le traitement NH<sub>4</sub>OH permet l'obtention d'une couche lisse et uniforme, la couche semble plutôt d'aspect granulaire dans le cas du traitement (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S.

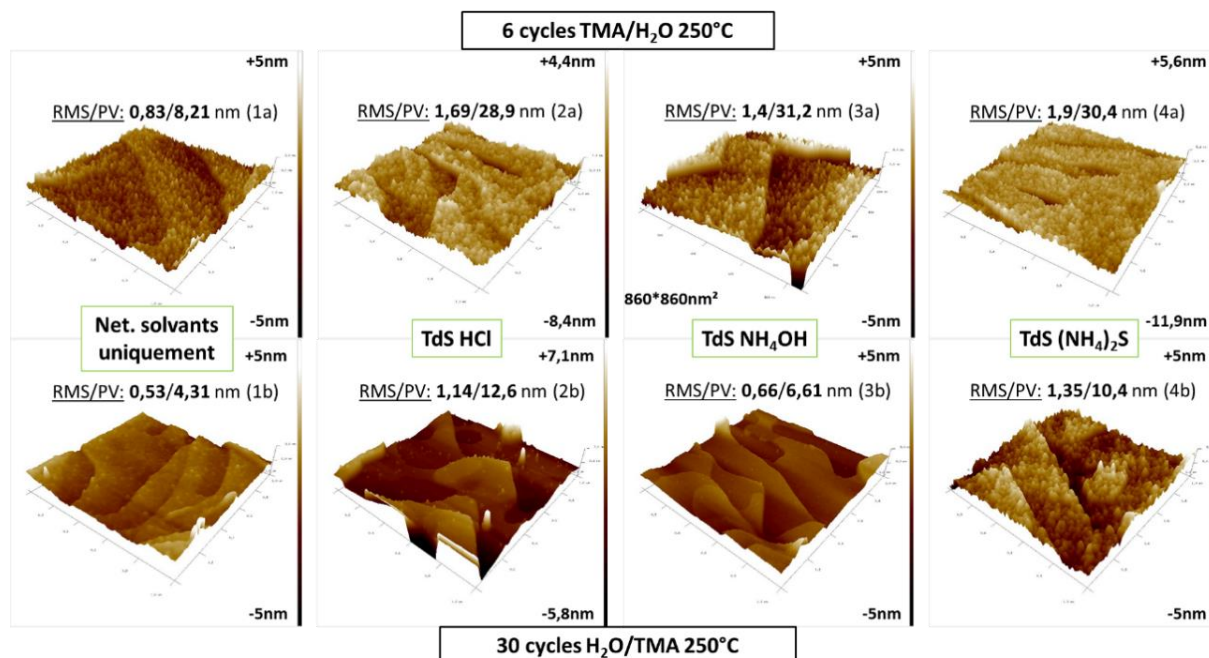


Figure 3-14 : cartographies AFM (1x1µm<sup>2</sup>) en 3 dimensions sur des surfaces InGaN après un dépôt ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec ou sans traitement de surface préliminaire. Elles ont permis l'identification de la présence de terrasses atomiques d'épaisseurs importantes (2-5nm), ainsi que de particules pour l'échantillon référence ou celui avec HCl, ou d'une forte rugosité avec (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S. La présence de particules et la rugosité sont minimales avec NH<sub>4</sub>OH.

<sup>55</sup> Il est cependant important de noter que les valeurs de rugosités RMS (Rq) sont sujettes à des incertitudes en raison de l'épaisseur importante des terrasses atomiques que l'on peut observer sur les images.

Nous avons également pu observer que ces tendances sont peut-être modifiées (ou exacerbées) si les prétraitements sont effectués après une phase de gravure plasma. Dans le cadre de la fabrication des condensateurs MIS du chapitre 4, un suivi MEB des plaques était effectué pendant la fabrication. La figure 3-15 ci-après donne des exemples de clichés MEB de surfaces InGaN après un dépôt d'environ 30nm d'alumine effectué après une phase de gravure plasma du semiconducteur. Alors qu'avec un prétraitement NH<sub>4</sub>OH la surface semble lisse et uniforme, cela n'est pas du tout le cas avec le prétraitement (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S. Il est donc possible que l'étape de gravure tende à exacerber le caractère hydrophobe des surfaces.

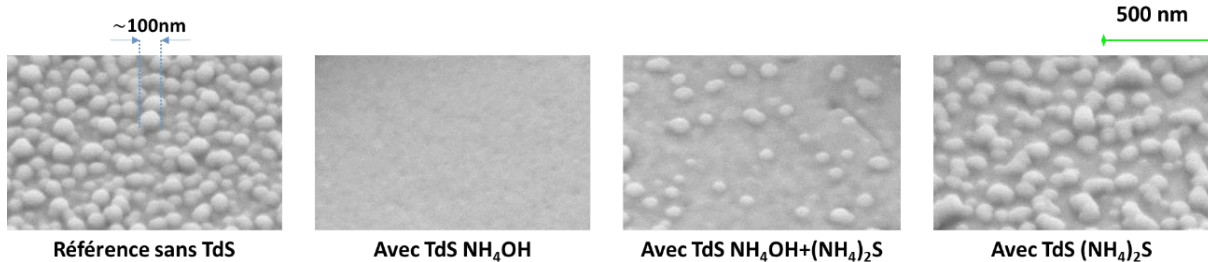


Figure 3-15 : clichés MEB après un dépôt ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'environ 28nm sur des surfaces InGaN (50 cycles H<sub>2</sub>O/TMA, puis 250 cycles PEALD TMA/plasma O<sub>2</sub>, à 250°C), pendant la fabrication de condensateurs MIS, et plus précisément, juste après une étape de gravure ICP au cours de laquelle l'InGaN est surgravé.

#### ► Comparaison avec le GaN

Comme le flanc d'une μLED est principalement constitué de GaN, des expérimentations similaires ont été effectuées sur des surfaces GaN à titre comparatif. Les résultats WDXRF de la figure 3-16 illustrent cette fois-ci une adsorption similaire de l'aluminium pour les différents traitements de surface. En fait, les doses d'aluminium estimées à 1 et 6 cycles sont comparables à celle observées sur InGaN dans le cas des traitements HCl ou (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S. Cela pourrait confirmer que la présence d'indium constitue un élément différenciant :

- Dans le cas du traitement NH<sub>4</sub>OH, la surface reste riche en indium, qui offre peut-être des sites privilégiés aux espèces -OH pendant les pulses oxydants, exacerbant ainsi la croissance de la couche lors des premiers cycles.
- Dans le cas des traitements HCl ou (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, le taux surfacique d'indium est significativement réduit (ou plutôt la surconcentration). D'autre part, ces traitements pourraient induire la présence d'espèces chlorées ou soufrées sur les surfaces, inhibant potentiellement les réactions avec le TMA. Ainsi, le taux de croissance paraît inhibé, et est comparable à celui observé sur GaN pour toutes les variantes (le traitement impacterait la cinétique de croissance au second plan sur GaN).

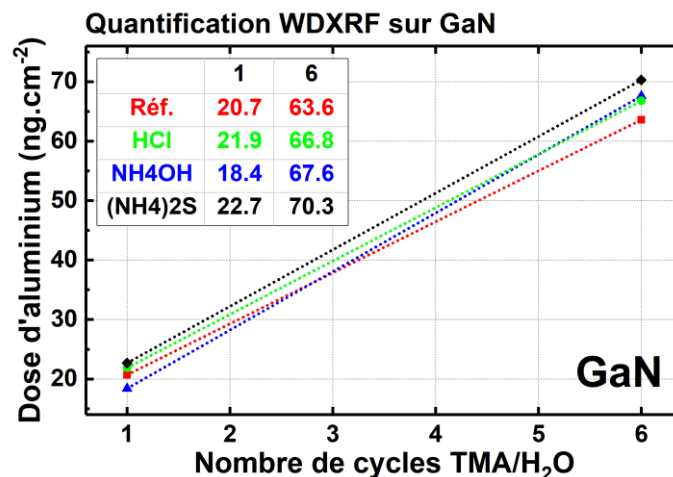


Figure 3-16 : quantification WDXRF de la dose d'aluminium sur des surfaces GaN après 1 ou 6 cycles TMA(1<sup>er</sup>)/H<sub>2</sub>O ALD sans traitement de surface (réf.), ou avec traitement HCl, NH<sub>4</sub>OH ou (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S.



Ce n'est pas montré ici, mais la rugosité  $R_q$  observée après les 6 cycles est très faible et varie peu entre les échantillons (environ 0.35nm, pour une zone de  $0.9 \times 0.9 \mu\text{m}^2$ ). Toutefois, un scan plus grand ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) révélait quand même la présence de particules et des trous sur les terrasses atomiques des différents échantillons, ce qui semblait néanmoins réduit avec le traitement  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Dans le cas d'un autre dépôt de 15 cycles, la couche référence n'est pas homogène, et des particules sont clairement visibles (parfois sous la forme de nano-bâtonnets, voir figure 3-17.b). La surface retrouve par contre un aspect lisse avec le prétraitement  $\text{NH}_4\text{OH}$  (fig. 3-17.c) : les terrasses atomiques sont d'ailleurs visibles comme sur la référence (fig. 3-17.a et 3-17.c).

Cela suggère que malgré des cinétiques de croissance comparable, il peut s'avérer important d'effectuer un prétraitement qui permettrait une croissance lisse et uniforme de la couche ALD, ce qui semble être le cas avec l'ammoniaque.

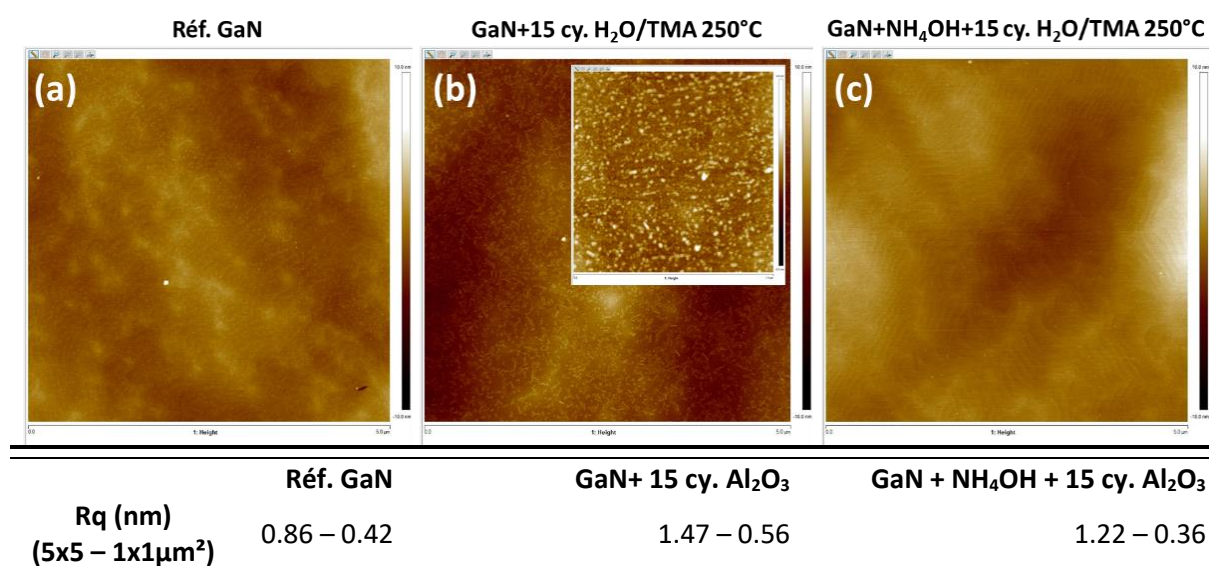


Figure 3-17 : images AFM de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  (échelle +/-10nm) pour (a) la référence GaN, (b) après un dépôt ALD  $\text{H}_2\text{O}/\text{TMA}$  de 15 cycles à  $250^\circ\text{C}$  et (c) idem mais avec prétraitement  $\text{NH}_4\text{OH}$  ; l'insert de l'image (b) donne un scan de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  pour le même échantillon (échelle +/-5nm) ; le tableau donne les valeurs de rugosité  $R_q$  estimées dans les zones de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  ou  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ .

### 3.5 Etude d'une méthode alternative de sulfuration par recuit thermique

Lors de la partie 3.3, nous avons pu voir que le traitement  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  semble avoir une action relativement comparable à un nettoyage standard comme HCl sur la stœchiométrie et l'oxydation de surfaces InGaN. Cependant, d'un point de vue sulfuration, l'efficacité à greffer du soufre avec  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , et donc à stabiliser efficacement la surface, tout en favorisant une nucléation homogène du film ALD d'alumine semble relativement limitée.

Par conséquent, une solution de sulfuration à plus haute température sera étudiée dans cette section. L'idée est de sulfurer la surface (ou l'interface) via une étape de traitement thermique, sous une ambiance soufrée. L'énergie thermique fournie par la montée en température facilite alors les réactions éventuelles du soufre sur les surfaces (dans le cas d'une interface, sous réserve de permettre une diffusion d'espèces soufrées à travers une fine couche diélectrique). Comme nous avons pu le voir lors du chapitre 2, la gamme de température sera comprise entre  $400$  et  $450^\circ\text{C}$ .

#### 3.5.1 Sulfuration de couches ZnO et de surfaces GaN/InGaN références

Nous avons commencé par évaluer les possibilités de sulfuration des interfaces ZnO/InGaN et ZnO/GaN, car la conversion de l'oxyde de zinc ZnO en ZnS est plutôt favorable thermodynamiquement, ce qui permet d'envisager la pénétration de soufre jusqu'à l'interface. Ainsi, après dépôt d'une couche ZnO par ALD (DEZ/H<sub>2</sub>O à 150°C, 3nm d'épaisseur théorique), un recuit de sulfuration a été effectué pendant 20 minutes à 450°C (sulfuration 1 du chapitre 2).

Tout d'abord, il s'est avéré que la croissance de la couche ZnO avait été limitée à cette température (150°C), notamment sur la surface p-GaN. Le tableau 3-6 donne les résultats de l'analyse quantitative XPS pour les différents échantillons à l'étude ici (contrairement aux précédentes sections, la raie N1s n'est pas prise en compte pour la quantification, car elle n'avait pas été collectée pour tous les échantillons de ce comparatif, par soucis de temps). La dose de zinc présente sur la surface après le dépôt semble très faible (environ 3% sur InGaN), notamment dans le cas de la surface p-GaN (~0.5%). C'est peut-être causé par un retard à la nucléation de la couche ZnO sur les surfaces à cette température, qui serait plus marqué sur la surface p-GaN<sup>56</sup>. Encore une fois, la présence de l'indium constitue peut-être l'élément différenciant pour les surfaces InGaN.

En revanche, la sulfuration thermique des couches semble avoir été efficace dans les deux cas, car les doses de soufres sont très largement supérieures aux doses de zinc, ce qui suggèrent une conversion intégrale des couches ZnO en ZnS (4% de soufre sur GaN et 10% sur InGaN).

		O%	S%	Zn%	O:Ga	O:In	S:Ga
<b>A0</b>	Réf. p-GaN	12	-	-	0.20	-	-
<b>A1</b>	ZnO/p-GaN	11	-	0.6	0.19	-	-
<b>A2</b>	ZnO/p-GaN + sulfu. th.	10	4	0.3	0.17	-	0.07
<b>A3</b>	p-GaN + sulfu. th.	6	6	-	0.09	-	0.10
<b>B0</b>	Réf. InGaN	20	-	-	0.49	1.63	-
<b>B1</b>	ZnO/InGaN	25	-	3.3	0.69	2.44	-
<b>B2</b>	ZnO/InGaN + sulfu. th.	9	10	3.4	0.21	0.73	0.24
<b>B3</b>	InGaN + sulfu. th.	6	11	-	0.14	0.66	0.25

Tableau 3-6 : concentrations atomiques relatives des quantités totales d'oxygène, de soufre et de zinc (quantification XPS C1s-Ga3d-In3d-O1s-S2s-Zn2p) et analyses stœchiométriques.

En fait, la sulfuration des surfaces est même plus conséquente sans la couche ZnO, ou pour les échantillons InGaN de manière générale (sans ZnO : S à 6% sur GaN et 11% sur InGaN). En effet, contrairement au cas du traitement (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S de l'étude précédente (voir échantillon B de la section 3.3.2), une raie S2s est clairement identifiée sur GaN (A3) ou InGaN (B3), comme l'illustre la figure 3-18.a ci-après. D'ailleurs, l'insert de cette figure montre qu'après la sulfuration thermique, le signal de la raie O1s s'effondre significativement. L'effet de la sulfuration semble mieux visible sur l'indium, comparativement au gallium : la raie Ga3d évolue peu après le recuit, contrairement aux raies In4d ou In3d (figure 3-18.b). Par déconvolution, il est possible de montrer que la largeur à mi-hauteur du doublet In4d diminue de 1.31eV à 0.94eV, ce qui est directement visible sur la raie In3d donnée en insert de la figure 3-18.b (baisse de 1.54eV à 1.02eV). De plus, le ratio O:Ga ou O:In diminue notablement après le recuit (voir le tableau 3-6), alors que le ratio S:Ga augmente (à 25% pour B3). Ce n'est pas montré dans le tableau, mais le ratio S:In est quant à lui proche de 1.

Il paraît donc cohérent que la baisse du ratio In:Ga observée sur l'échantillon B3 (0.21 avec la raie In3d et 0.19 avec la raie In4d) résulte principalement de la baisse de FWHM, suite à une sulfuration efficace de l'indium, qui tend à limiter fortement son oxydation. Les liaisons Ga-S et Ga-O ayant des positions énergétiques proches, il n'est pas non plus exclu qu'une partie du gallium soit en liaison avec du soufre (le ratio S:Ga étant tout de même à 0.25).

<sup>56</sup> Dans le cas de l'InGaN, un retard d'au moins deux cycles avait été clairement identifié en WDXRF (mesures préliminaires de la section 3.4.2.2).



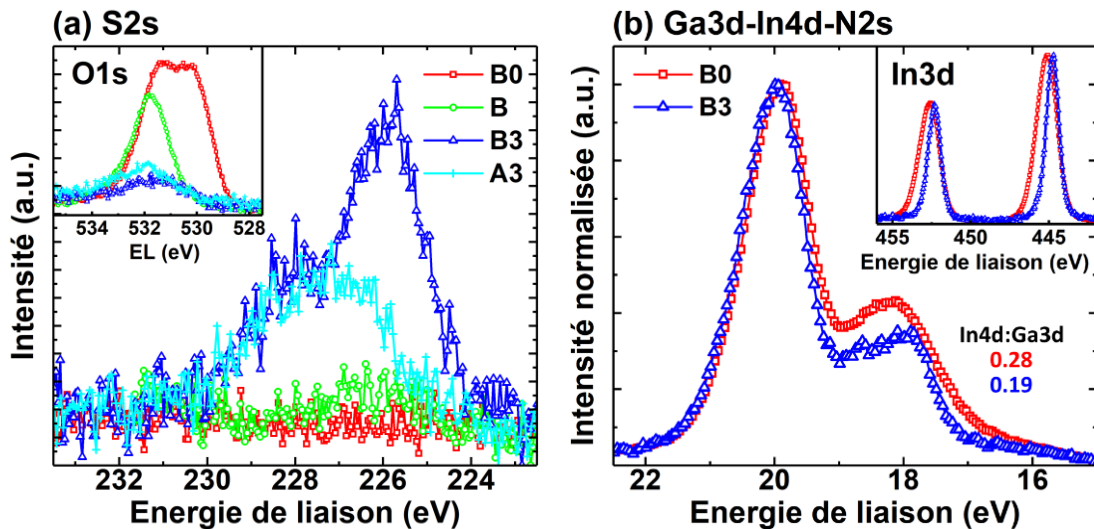


Figure 3-18 : spectres XPS pour certains des échantillons à l'étude (a) de la raie S2s, avec en insert la raie O1s et (b) des raies Ga3d-In4d(-N2s), avec en insert la raie In3d ; pour rappel, l'échantillon B correspond à un traitement  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  de 30 minutes sans rinçage d'une surface InGaN (voir partie 3.3.2). La légende des autres échantillons est donnée dans le tableau 3-6.

Sur la figure 3-18.a, deux composantes semblent convoluées sur la raie S2s collectée pour l'InGaN après sulfuration thermique (B3). Il est possible que cela soit le cas sur GaN (A3), mais que la composante à haute énergie soit atténuée. Cela pourrait être cohérent avec l'observation des raies S2p, donnée par la figure 3-19 ci-après. La raie S2p interfère plus ou moins avec la raie Ga3s. Sur p-GaN, l'énergie de liaisons observée sur la raie Ga3d est beaucoup plus faible que sur l'échantillon InGaN, vraisemblablement en raison du dopage p (niveau de Fermi plus proche de la bande de valence). Cela pourrait expliquer l'écart énergétique plus important entre les raies Ga3s et S2p sur p-GaN, facilitant la déconvolution. Ainsi, pour les deux surfaces, le spectre a pu être déconvolué selon la raie Ga3s, et deux composantes associées à la raie S2p (deux doublets, dont les composantes S2p<sub>3/2</sub> et S2p<sub>1/2</sub> sont séparées de 1.2eV). En cohérence avec la raie S2s, la composante S2p à plus faible énergie de liaison (environ 162eV) serait d'intensité plus élevée sur InGaN. Il pourrait s'agir des liaisons sulfurées avec des métalloïdes (Ga, In, Zn), en proportion légèrement plus grande sur l'InGaN. la référence [148] suggère notamment que ces liaisons peuvent être associés à des composés mono- ou disulfures. La composante à haute énergie (environ 164eV) pourrait être représentative des thiols ou des espèces types R-SH, où R est un composé organique (voire de soufre élémentaire). Il n'est pas exclu qu'une partie de ces liaisons soient aussi de type Ga-O-S ou In-O-S.

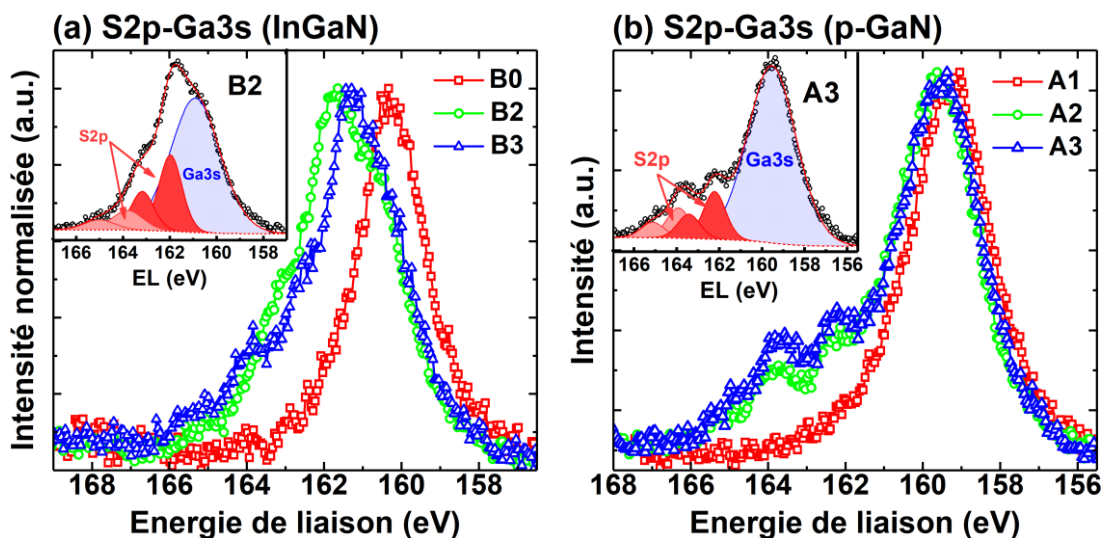


Figure 3-19 : spectres XPS pour certains des échantillons à l'étude pour la raie S2p-Ga3s sur (a) InGaN ou sur (b) p-GaN ; les inserts des figures proposent une déconvolution des raies Ga3s et S2p pour les échantillons B2 et A3.

### 3.5.2 Sulfuration de couches ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> & AZO

Comme la sulfuration des couches ZnO, et des surfaces InGaN et GaN s'est révélée plutôt favorable, nous avons ensuite décidé d'implémenter de l'aluminium dans les couches ALD. L'objectif serait de réussir à sulfurer l'interface à travers une fine couche d'alumine (passivation des liaisons pendantes à l'interface, des lacunes, suppression de l'oxydation éventuelle de l'interface intervenue au début du dépôt ALD...), tout en bénéficiant du grand gap de ce diélectrique. Cette démarche présente également l'intérêt de pouvoir optimiser la nucléation de la couche ALD indépendamment. A la différence de ZnO, la conversion des liaisons Al-O en liaisons Al-S est peu favorable thermodynamiquement, donc la seule limitation est la diffusivité des espèces soufrées à travers la couche Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jusqu'à l'interface. Comme le ZnO se converti bien en ZnS, un alliage AZO (AlZnO) pourrait offrir le compromis nécessaire pour sulfurer la couche jusqu'à l'interface.

Différentes variantes ont donc été implémentées pour cette dernière étude de sulfuration, dont le détail est donné dans le chapitre 2. L'épaisseur du dépôt ALD des différentes couches était limitée à 1.5nm<sup>57</sup> (avec NH<sub>4</sub>OH avant dépôt pour la nucléation), afin de maximiser les chances de sulfuration des couches (et de l'interface), et la température était de 250°C pour toutes les variantes (contrairement aux 150°C du premier dépôt ZnO).

Comme l'étude de luminescence sur structures µLED se déroulait en même temps, ces variantes ont été implémentées directement pour le comparatif du chapitre 5, avec fabrication de témoins sur des surfaces GaN non structurées en parallèle.

Afin de fournir une base de compréhension pour les résultats du chapitre 5, cette section présentera les résultats d'analyses de surfaces effectuées sur certaines de ces variantes (toutes les variantes n'ont pas pu être caractérisées par contrainte de temps), et obtenus par mesures SIMS ou AR-XPS (XPS résolu en angle)<sup>58</sup>. Les analyses SIMS ont pu être effectuées directement sur les échantillons LED (dans les zones non structurées du masque, ou sur la surface supérieure des mésas les plus gros). Par soucis pratique, les mesures XPS ont été effectuées sur les échantillons témoins. L'analyse quantitative qui a pu être effectuée à partir des mesures XPS est donnée par le tableau 3-7 suivant.

		Al%	C%	Ga%	N%	O%	S%	Zn%
<b>O</b>	AZO 1 (~15% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) +sulfu. th.	2	23	25	24	9	5	12
<b>Q'</b>	AZO 3 (~30% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	4	18	27	23	21	-	8
<b>Q</b>	AZO 3 (~30% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) +sulfu. th.	4	22	25	21	16	4	8
<b>M</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +sulfu. th.	8	15	26	20	31	<0.1	-

Tableau 3-7 : concentrations atomiques relatives des raies XPS Al2p, C1s, Ga3d, N1s, O1s, S2s et Zn2p (avec un angle de 90°)

La proportion de soufre détectée dans la couche d'alumine seule est proche de zéro. En revanche une quantité plus importante de soufre est détectée pour les couches AZO. D'ailleurs, cette fois-ci, une quantité plus significative de zinc est détectée, vraisemblablement grâce à une meilleure réactivité du précurseur de Zinc sur la surface GaN à 250°C. Il est difficile d'évaluer la stœchiométrie des couches, mais il semble cependant que leur sulfuration n'est pas intégrale, vu la différence entre les quantités d'oxygène et de soufre.

<sup>57</sup> A titre de comparaison, la référence [191] présentait une sulfuration d'une couche ALD d'alumine de 3nm, par recuit à 500°C pendant 30 secondes sous H<sub>2</sub>S.

<sup>58</sup> Contrairement aux autres analyses XPS du chapitre que j'ai prises en charge intégralement, ces mesures ont été effectuées et traitées par la PFNC du CEA-LETI Grenoble.

Afin d'évaluer la proportion de soufre qui a pu diffuser jusqu'à l'interface, il peut être utile d'étudier les profils SIMS obtenus, donnés par la figure 3-20. Afin d'être plus représentatifs, ces profils ont été mesurés directement sur les échantillons LED O, Q et M du chapitre 5. D'après les graphiques (a) et (b) de cette figure, il semblerait que le soufre ait diffusé significativement à travers les couches AZO, puisque le recouvrement entre le profil du soufre et ceux des espèces ZnO ou AlO est significatif. Il est d'ailleurs un peu moins marqué pour l'échantillon Q, ce qui est cohérent avec la quantification d'XPS, et la quantité accrue d'aluminium dans l'alliage AZO. Dans les deux cas, un signal significatif associé à des espèces GaS est détecté, ce qui pourrait traduire une sulfuration de l'interface.

En revanche, ce recouvrement est beaucoup moins marqué dans le cas de l'échantillon M. Le profil du soufre suggère d'ailleurs une présence surfacique de ce dernier, mais pas, ou peu dans la couche ou à l'interface. C'est d'ailleurs plutôt cohérent avec les analyses XPS résolues en angle : une quantité de soufre de l'ordre de 1% est estimée sur l'échantillon M pour l'angle le plus rasant (20°), c'est-à-dire lorsque l'XPS sonde l'extrême surface (pas détaillé dans le tableau 3-7). Pour tous les autres angles, la profondeur sondée est plus importante et le signal du soufre devient négligeable, contrairement au cas des échantillons O et Q.

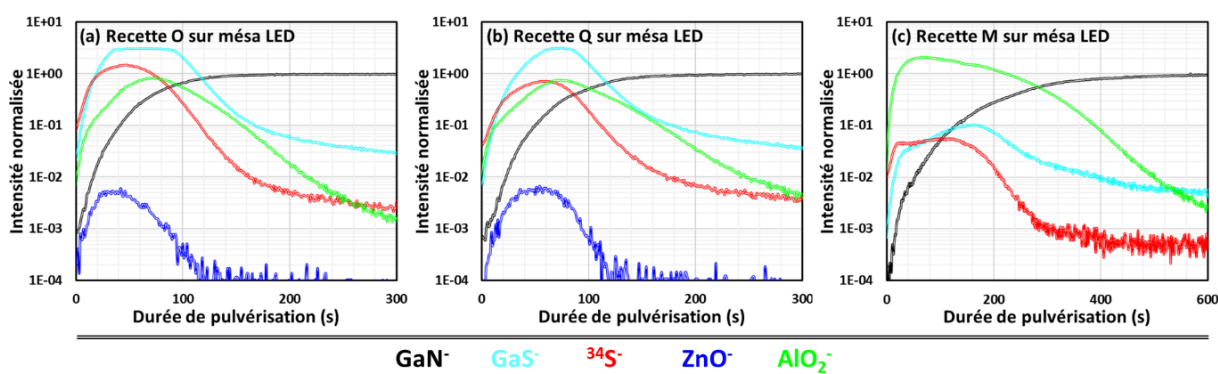


Figure 3-20 : profils TOF-SIMS acquis sur le haut de grandes méso LED après différents dépôts (il s'agit donc d'une surface  $p$ -GaN). Il s'agit des échantillons O, Q et M du chapitre 5.

### 3.6 Analyse STEM de méso $\mu$ LED : dépôt bicouche AlN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

A la fin de cette thèse, nous avons eu l'opportunité de tester une passivation en bicouche AlN- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , grâce à une collaboration avec le Laboratoire des Technologies de la Microélectronique<sup>59</sup> de Grenoble. Comme nous avons pu le voir à travers le chapitre 2, l'AlN pourrait s'avérer très intéressant pour la problématique des  $\mu$ LED : à l'interface avec un III-N comme le GaN, ce nitrure pourrait permettre de générer une interface de haute qualité. De plus, il est possible d'ajouter une couche ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (de plus grand gap), qui oxydera peu le semiconducteur grâce à la couche AlN d'interface, et encapsulera cette dernière, très sensible à l'oxydation à l'air.

Puisque cette opportunité s'est présentée assez tardivement pendant la thèse, ce dépôt bicouche de passivation a été implémenté directement dans le cadre du comparatif de luminescence du chapitre 5, sans caractérisation préalable. Cependant, une dernière coupe STEM a permis de caractériser finement l'interface générée en bordure de méso  $\mu$ LED. Il s'agit des mêmes structures  $\mu$ LED que pour les premières analyses. Plus précisément, c'est l'échantillon U du comparatif présenté dans le chapitre 5 qui a été utilisé, après les caractérisations de cathodoluminescence (la coupe TEM a bien sûr été prélevée dans une autre zone). Une fois à l'état référence, un dépôt PEALD-AlN d'environ

<sup>59</sup><https://ltmlab.fr/>

4nm était effectué, suivi du dépôt d'une couche de 1.5nm d'alumine ALD<sup>60</sup>. L'échantillon choisi n'a pas subi de prétraitement, car l'objectif est avant tout de caractériser l'interface  $\mu$ LED/AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> « native ». Et de toute évidence, la qualité de l'interface GaN/AlN, c'est-à-dire une structure potentiellement proche d'une épitaxie III-N, susceptible de contenir peu d'états d'interface, va certainement dépendre du résiduel d'oxydation en surface ou sur les flancs de  $\mu$ LED (et bien entendu, des défauts de gravure).

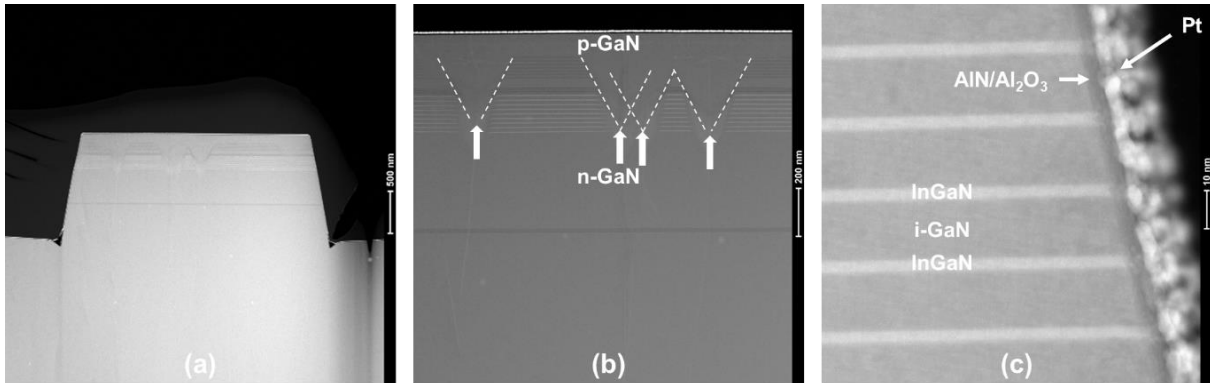


Figure 3-21 : imagerie STEM-HAADF en vue plus ou moins large de la coupe étudiée, prélevée sur une méso de 3 $\mu$ m.

La figure 3-21.a donne une vue large de la coupe ainsi réalisée. Plusieurs défauts types *v-pits* causés par les dislocations peuvent y être distingués, comme l'illustre la vue agrandie de la figure 3-21.b. Une analyse de l'image 3-21.a permet de compter 5 *v-pits* (dont 2 coalescés), voire peut-être 6, ce qui suggère une densité non négligeable de défauts pour ces épitaxies. Au niveau du premier puit quantique côté p-GaN, la largeur impactée varie entre 150 et 200nm, voire 270nm dans le cas des deux *v-pits* coalescés visibles sur la figure 3-21.b.

Outre ces défauts, les constats restent les mêmes que pour les premières observations : les puits sont nets et uniformes en épaisseur, et il est difficile d'identifier clairement des zones de défauts sur les flancs, causées par la gravure (mais la problématique de la gravure BOE pour le retrait du masque dur reste la même). C'est ce qu'illustre la figure 3-21.c, donnant une vue agrandie du flanc droit de l'échantillon. Comme pour les précédentes coupes TEM, les couches les plus claires à l'intérieur de la méso correspondent aux puits InGaN, et le reste correspond aux couches barrières de GaN non intentionnellement dopé (i-GaN). Sur le flanc, la couche AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se distingue par une couleur plus foncée que le reste, et la couche blanchâtre d'extrême surface (sur laquelle on distingue des grains) correspond au platine de métallisation pour l'évacuation des charges.

Les images de la figure 3-22 ci-après illustrent ensuite des vues agrandies de l'interface au niveau des flancs de la méso.

<sup>60</sup> Une couche d'alumine plus épaisse aurait été souhaitable pour ces mesures STEM (en raison de la couche de platine), mais ce choix avait été effectué pour parasiter le moins possible les analyses de CL (injection, extraction).

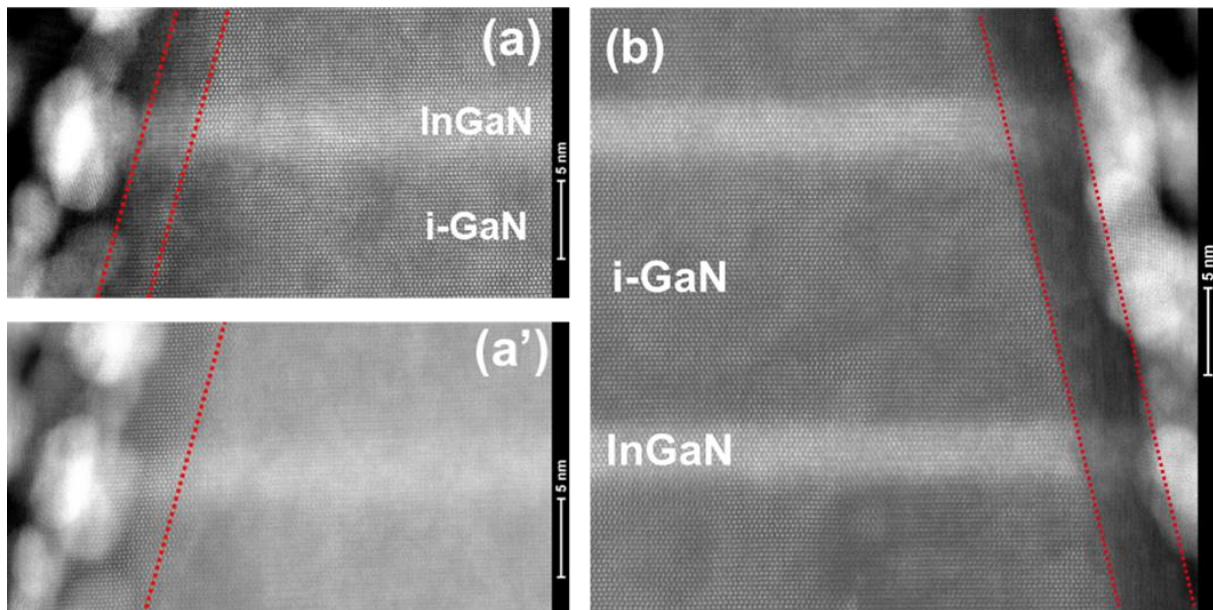


Figure 3-22 : imagerie STEM-HAADF de l'interface entre un premier puit quantique et le bicouche  $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , focalisée sur le « volume » (a) ou sur l'interface (a') ; l'image (b) donne un exemple d'une vue au niveau du flanc droit ; les traits en pointillés rouges donnent une estimation de la position de l'interface (et de la couche diélectrique).

Sur le flanc gauche, l'identification de l'interface était plus délicate, vraisemblablement en raison d'une rugosité accrue. Sur l'image 3-22.a, l'interface avec l'AlN se situe certainement dans la zone plus foncée entre les traits en tirets rouges : la couche  $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$  est visible en transmission en raison de la rugosité de surface, comme discuté pour les premières analyses. L'interface semble très nette et d'aspect cristallin. C'est d'ailleurs ce que corrobore l'image 3-22.a', acquise avec une focalisation différente. Dans le premier cas (fig. 3-22.a), la focalisation est « standard », c'est-à-dire effectuée sur la partie *bulk*. En revanche, en extrême surface du flanc de la méso, il est possible que l'épaisseur de lame, et donc la hauteur, fluctue très légèrement en raison de la rugosité. Une nouvelle hauteur de focalisation était donc recherchée afin de mettre au point sur l'extrême surface spécifiquement. L'image ainsi obtenue (fig. 3-22.a') illustre le caractère cristallin de l'interface, car les plans atomiques se distinguent très bien jusqu'en bordure de méso.

Sur le flanc droit (fig. 3-22.b), la couche  $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$  se distingue mieux. Il s'agit de la couche plus foncée entre les traits en tirets rouges, dont l'épaisseur d'environ 5nm correspond bien à l'épaisseur théorique. Là encore, les plans atomiques se distinguent très bien jusqu'à l'interface, révélant le caractère cristallin en bord de pixel.

Enfin, les dernières figures de cette section illustrent les profils de concentrations des différents atomes sur le haut de la méso, ou sur les flancs, estimés par mesures STEM-EDX. Sur la surface plane supérieure de la méso, le profil peut être moyenné sur une zone plus large, donc le signal est moins bruité, contrairement aux flancs (c'est d'ailleurs la raison pour laquelle il n'était pas possible de faire un profil directement au niveau d'un puit InGaN). On pourra noter qu'il s'agit de la seule technique permettant de caractériser physico-chimiquement la couche de passivation directement à l'interface avec les flancs d'une  $\mu\text{LED}$ .



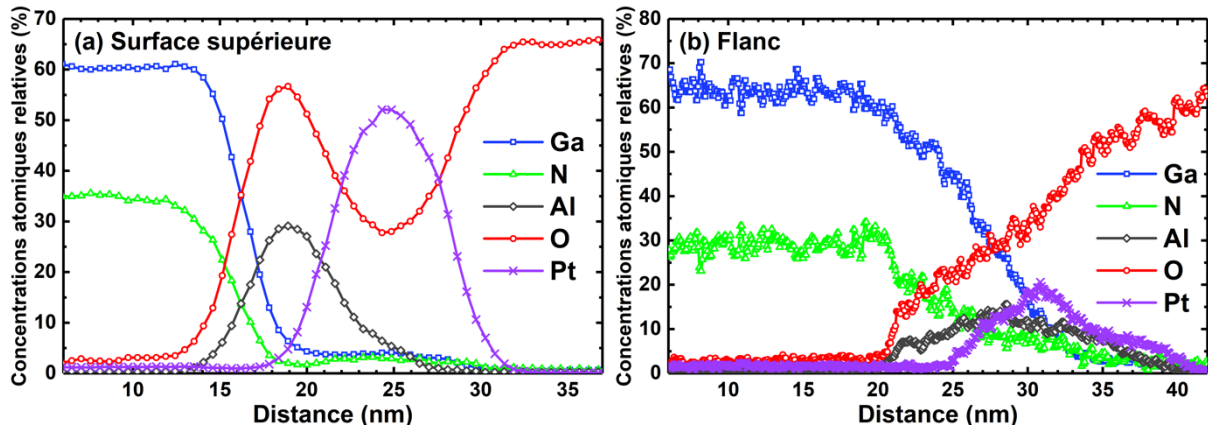


Figure 3-23 : profils de concentrations des différents atomes d'intérêt effectués à l'aide d'une imagerie STEM-EDS (a) sur le haut de la méso et (b) sur le flanc à l'interface avec une zone GaN.

Sur le haut de la méso (figure 3-23.a), le profil de concentration de l'azote chute légèrement avant celui du gallium. Ils se recoupent tous deux en premier avec le début du profil de l'oxygène. Ces éléments suggèrent la présence d'une couche d'oxyde natif (en cohérence avec les premières analyses STEM de la section 3.3.5). La possibilité d'un oxyde InO ne peut être exclue, comme évoquée par les premières analyses (dopage In de l'extrême surface du p-GaN pour l'injection), mais le signal de l'indium sortait ici difficilement du niveau de bruit. Il paraît donc plus probable qu'il s'agisse principalement d'un oxyde de gallium. Le décalage entre les profils Ga et N suggère une épaisseur d'oxyde de l'ordre de 1 à 2 nm.

Le signal de l'aluminium débute après celui de l'oxygène, et se recouvre modérément avec la fin du profil de l'azote. Autrement dit, la couche d'AlN est déposée sur une fine couche d'oxyde natif, et est, in-fine, oxydée intégralement. Il est donc possible qu'une partie de cette oxydation soit causée par les 15 cycles du dépôt ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ultérieur, mais qu'en parallèle la couche d'AlN réduise l'oxyde natif de GaN(-In), et s'oxyde en début de dépôt (« TMA cleaning effect »).

Sur le flanc de la méso, les profils de concentrations du gallium et de l'azote chutent approximativement à la même position, et le recouvrement avec l'oxygène est plus limité. Il est donc plus difficile d'identifier la présence d'un oxyde natif à l'interface.

Les profils de l'aluminium et de l'oxygène sont toujours superposés, mais le recouvrement de l'aluminium avec l'azote est plus marqué que pour le haut de la méso. L'oxydation de la couche d'AlN est donc peut-être plus limitée comparativement à la surface supérieure de la méso. Cela pourrait confirmer que la présence de l'oxyde natif sur le haut de la méso est peut-être à l'origine d'une oxydation accrue de l'AlN et/ou que l'oxydation par l'alumine est plus limitée sur le flanc de la  $\mu$ LED.

Autrement dit :

- Sur la face supérieure de la  $\mu$ LED (p-GaN), il serait question d'une structure de type GaN/Ga<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/AlON/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'oxyde natif d'interface serait épais d'1 ou 2 nm, et la couche AlN certainement oxydée en intégralité (phase AlON).
- Sur le flanc, il serait plutôt question d'une structure (In-)GaN/AlN/AlON/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, avec une couche AlN d'interface vraisemblablement très fine (le recouvrement des profils N et O reste significatif).

### 3.7 Conclusions et limitations

---

La surface de nos échantillons InGaN présente une surconcentration notable en indium, identifiée en XPS, et validée par d'autres techniques comme la PP-TOF-MS ou la TOF-SIMS, conformément à ce que rapporte la littérature scientifique. Alors que certains traitements humides comme  $\text{NH}_4\text{OH}$  ne semblent pas avoir beaucoup d'effet sur cette surconcentration, les traitements HCl ou  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  permettent au contraire de la supprimer significativement, voire d'induire une légère déplétion d'indium en extrême surface dans le cas de la préparation soufrée. Comme la concentration en indium gouverne la valeur du gap des puits quantiques InGaN des ( $\mu$ )LED, il s'agit d'une problématique importante. Cependant, les analyses TEM effectuées à cet effet n'ont pas permis l'identification de telles variations pour les plans atomiques exposés sur les flancs de  $\mu$ LED (au niveau de puits quantiques).

De manière générale, le niveau d'oxydation du gallium estimé par XPS semble stable, et peu modifié par les traitements effectués dans cette étude par voie humide. Cela serait moins le cas de l'indium, dont l'oxydation native semble plus à même d'être supprimée avec un traitement HCl, ou soufré. Comme ces analyses étaient effectuées sur plans *c*, il est possible que la tendance soit légèrement différente sur des flancs de  $\mu$ LED, comme suggéré par les analyses TEM. En effet, ces analyses très résolues ont permis l'observation de flancs de mésas  $\mu$ LED natifs sans zone amorphe significative (résultant des dommages de gravure), et sans oxydation notable. Bien sûr, il est possible que la gravure BOE (solution à base de HF) en fin de fabrication (retrait du masque dur) se soit révélée efficace pour supprimer les éventuelles zones amorphes générées par la gravure en bord de pixel, ou encore l'oxydation native.

En ce qui concerne l'étape de dépôt ALD effectuée après le traitement de surface, le dépôt d'une couche d'alumine par ALD ne semble pas modifier significativement l'état d'oxydation de la surface InGaN produit par les différentes préparations. Une attention particulière devrait cependant être accordée à une oxydation légère éventuelle par des dépôts assistés par plasma (PEALD), ou encore par une montée en température, pouvant induire la diffusion d'hydroxyles vers l'interface.

Par ailleurs, la qualité de nucléation de la couche ALD est dépendante des traitements, et semble inhibée par la présence de soufre sur les surfaces, même en faible proportion. A ce titre, nous proposons également une méthode de sulfuration alternative par recuit thermique. La sulfuration des surfaces a été clairement identifiée en XPS, contrairement aux effets moins contrastés des traitements plus « standards » par voie humide. Cette voie offre la possibilité de sulfurer l'interface à travers de fines couches AZO après dépôt. Cette approche permettrait potentiellement de passiver les liaisons insatisfaites à l'interface, et également d'optimiser la nucléation de la couche ALD indépendamment, au préalable avec la préparation de surface la plus favorable à la croissance d'un dépôt continu.

Enfin, une dernière possibilité de passivation est présentée, basée sur l'utilisation d'une bicouche AlN- $\text{Al}_2\text{O}_3$  déposée par une méthode PEALD optimisée. Les analyses TEM effectuées sur mésa  $\mu$ LED ont révélé une interface de grande qualité cristalline avec l'AlN, avec une présence d'oxygène extrêmement limitée, ce qui offre une perspective prometteuse pour passiver les surfaces nitrures des  $\mu$ LED GaN/InGaN.

---

# Chapitre 4

## Caractérisations électriques d'interfaces diélectrique-semiconducteur

### 4.1 Introduction

---

Lors du précédent chapitre, nous avons pu évaluer l'impact d'une passivation sur les propriétés de surface de l'InGaN d'un point de vue physico-chimique. Un traitement de surface avant le dépôt de la couche ALD de passivation peut se révéler décisif pour la stœchiométrie de surface (suppression d'une ségrégation en indium, désoxydation...), mais également pour la nucléation de la couche ALD en elle-même. Cependant, ce type de caractérisation ne permet pas d'évaluer le comportement électrique de l'interface entre la couche de passivation et le, ou les semiconducteurs d'intérêt. Il faut maintenant chercher à évaluer comment les différentes tendances observées précédemment se traduisent d'un point de vue électrique, puisque dans le cas de la passivation de  $\mu$ LED, c'est la densité d'états d'énergies parasites à l'interface qui aura toute son importance sur les recombinaisons parasites de porteurs.

Dans cette optique, nous avons choisi de faire des mesures de capacité-tension C-V afin de sonder électriquement l'interface entre le semiconducteur et la couche de passivation. Les mesures C-V permettent l'extraction d'une quantité d'informations importante et ne nécessitent pas de bancs de caractérisation nécessairement complexes. Elles peuvent notamment permettre d'estimer une charge d'interface, voire d'évaluer la densité et la signature énergétique des niveaux de défauts.

Ainsi, après une première partie qui présentera la caractéristique C-V théorique idéale, ce chapitre décrira la fabrication de condensateurs métal-isolant-semiconducteur (MIS) sur n-GaN (fig. 4-1), avant de décrire les résultats C-V expérimentaux obtenus, puis de conclure quant aux limitations imposées par ce type de méthodologie. Le but sera d'évaluer l'effet du traitement de surface avant dépôt de la couche ALD.

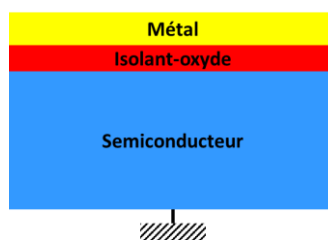


Figure 4-1 : représentation schématique d'une structure MIS ou MOS.

### 4.2 Description théorique du condensateur MIS pour un semiconducteur de type n

---

#### 4.2.1 Les différents régimes d'un condensateur MIS

La capacité électrique (en Farad, ou  $F/m^2$  par soucis de normalisation) se définit comme la quantité de charges électriques portée par un accumulateur, un condensateur ou un conducteur pour une tension donnée. Dans le cas d'un condensateur MIS (ou MOS pour les oxydes), une capacité



dynamique apparaît dans le semiconducteur ( $C_{SC}$ ) et dépend de sa déplétion de surface en fonction de la polarisation. Le calcul détaillé en annexe B.1 pour un semiconducteur de type n permet de déterminer  $Q_{SC}$ , la charge totale par unité de surface dans la zone de charge d'espace (ZCE) du semiconducteur, en fonction du potentiel de surface  $\psi_s$  (courbures des bandes en surface). Différents régimes se distinguent (avec  $\beta = q/k_B T$ , et  $q\psi_{n_i} = E_{F_i} - E_F < 0$  l'écart entre le niveau de Fermi et le niveau de Fermi intrinsèque) :

- (a)  $\psi_s > 0$  :  $Q_{SC} \propto \sqrt{e\beta\psi_s} < 0$ . Les électrons s'accumulent à l'interface diélectrique-semiconducteur et le condensateur MIS est en régime d'accumulation (la ZCE n'existe pas).
- (b)  $\psi_s = 0$  : le potentiel de surface est nul, c'est la condition de bandes plates et  $Q_{SC} = 0$ .
- (c)  $2\psi_{n_i} \leq \psi_s < 0$  : les électrons sont repoussés vers le volume du semiconducteur en raison du potentiel négatif de surface. Il s'agit d'un régime de déplétion puisqu'une ZCE apparaît en surface. La charge  $Q_{SC}$  est alors positive et  $Q_{SC} \propto \sqrt{-\beta\psi_s}$ .
- (d)  $\psi_s < 2\psi_{n_i}$  : le seuil de l'inversion est dépassé pour  $\psi_s = 2\psi_{n_i}$ , lorsque le niveau de Fermi de surface devient plus proche de la bande de valence que de la bande de conduction (comme pour un semiconducteur dopé positivement). Des porteurs minoritaires (trous) peuvent être générés thermiquement dans la bande de valence, jusqu'à induire l'apparition d'un gaz 2D de trous. La charge positive dans le semiconducteur varie ici selon :  $Q_{SC} \propto \sqrt{e\beta(2\psi_{n_i} - \psi_s)}$ .

A l'équilibre thermodynamique, le régime d'inversion ne peut être atteint qu'après un temps caractéristique  $\tau_{inv}$  requis pour que des porteurs minoritaires soient générés par émission d'électrons depuis la bande de valence vers la bande de conduction. En considérant le cas favorable d'une génération de trous assistée par un piège situé au milieu de la bande interdite du semiconducteur, ce temps caractéristique s'écrit :

$$\tau_{inv} = \frac{2}{v_{th}\sigma N_v} e^{E_g/2k_B T} \quad (4.1)$$

Dans cette formule,  $v_{th} = \sqrt{3k_B T/m_v}$  correspond à la vitesse thermique des porteurs et  $\sigma$  la section de capture du niveau piège au milieu du gap. Le gap du GaN est estimé à 3.426eV<sup>61</sup>,  $m_v = 1.5m_e$  [228], soit  $N_v \sim 4.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  pour le GaN à 300K, et avec une section de capture typiquement de l'ordre de  $10^{-16} \text{ cm}^2$ , il est possible d'estimer  $\tau_{inv} \sim 10^{10}$  années. Ainsi, et plus généralement pour les matériaux à grand gap (GaN, AlN, diamant...), le régime d'inversion n'est pas atteint dans des conditions normales de mesures [229]. Pour ce type de semiconducteur, la capacité reste en régime de déplétion sans limitation de sa largeur  $W_d$  (par la génération de porteurs minoritaires), et ce, même pour  $\psi_s < 2\psi_{n_i}$ . La déplétion est alors qualifiée de profonde.

#### 4.2.2 Modélisation de la caractéristique C-V idéale d'un condensateur MIS Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-GaN

La capacité totale  $C_t$  du composant MIS peut être décrite par la mise en série de deux capacités différentes, représentatives des chutes de la tension dans l'oxyde ( $C_{ox}$ ) et dans le semiconducteur ( $C_{SC}$ ) respectivement :

<sup>61</sup> D'après les spectres de luminescence du chapitre 5.

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{SC}} \quad (4.2)$$

Avec  $C_{ox}$  la capacité par unité de surface de la couche d'oxyde d'épaisseur  $t_{ox}$  et d'indice diélectrique  $\epsilon_0\epsilon_{ox}$ , définie par :

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_0\epsilon_{ox}}{t_{ox}} \quad (4.3)$$

Cette capacité est de valeur constante et correspond à la valeur maximale atteinte par le composant en régime d'accumulation : la forte densité d'électrons attirés en surface par le potentiel positif implique que  $C_{SC} \gg C_{ox}$ , d'où  $C_{t,acc} \sim C_{ox}$ .

Pour obtenir la caractéristique  $C_t(V_G)$  théorique, il faut partir de l'équation au potentiel pour calculer  $V_G$  [230]:

$$V_G = V_{ox} + \psi_s + \phi_{mSC} \quad (4.4)$$

Avec  $V_{ox} = -Q_{SC}/C_{ox}$  la chute de potentiel à travers la couche diélectrique, et  $\phi_{mSC}$  la différence entre le travail de sortie du métal de grille et celui du semiconducteur. Ainsi, après avoir calculé  $Q_{SC}$  au préalable (annexe B.1), il est possible d'obtenir la caractéristique type  $\psi_s(V_G)$  en déduisant  $V_G$  (n'étant pas la variable indépendante pour ce calcul). Finalement, après calcul de la caractéristique  $C_t(\psi_s)$  à partir de l'équation 4.2 ( $C_{SC}$  étant explicitée en annexe B.1), la caractéristique  $C_t(V_G)$  théorique peut être modélisée (à 300K) :

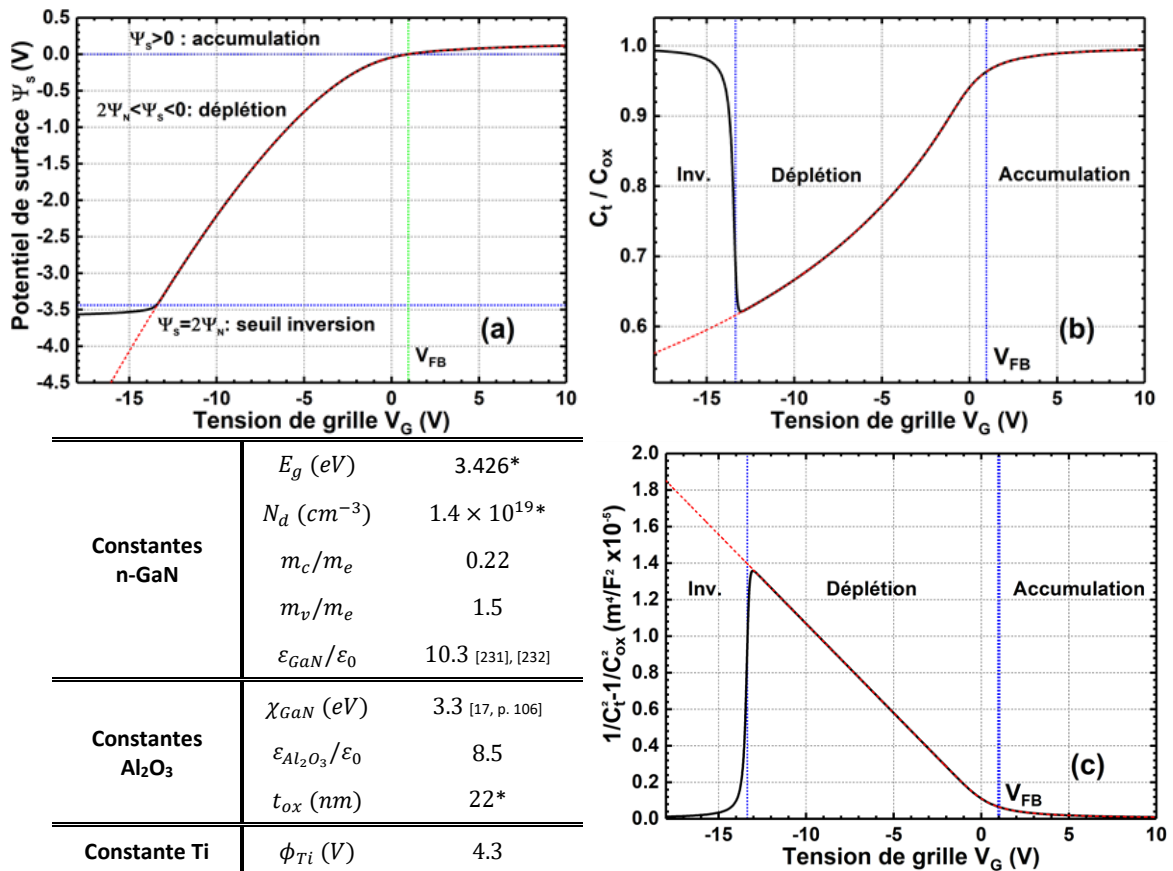


Figure 4-2 : modélisation de (a) la variation du potentiel de surface  $\psi_s$ , (b) la courbe  $C_t/C_{ox}$  idéale et (c) la courbe  $1/C_t^2 - 1/C_{ox}^2$  idéale, en fonction de la tension de grille  $V_G$ ; les pointillés rouges donnent les courbes sans inversion pour le GaN. Le tableau donne les constantes utilisées (\* = estimation expérimentale).

Pour  $V_G = V_{FB}$  (en référence à l'anglais *Flat-Band voltage*), la courbure des bandes du semiconducteur est supprimée, soit  $\psi_s = 0$ . Sans aucun piégeage de charges (dans l'oxyde ou à l'interface), cette tension correspondra simplement à la différence entre le travail de sortie du métal et du semiconducteur ( $\phi_{mSC}$ ) :

$$V_{FB} = \phi_{mSC} = \phi_m - \phi_{SC} = \phi_m - \chi_{SC} - \frac{k_B T}{q} \ln\left(\frac{n_0}{N_c}\right) \quad (4.5)$$

A 300K, toujours pour les mêmes paramètres<sup>62</sup>, l'estimation théorique donne  $V_{FB} \sim 0.96V$ . Un développement limité en 0 de l'expression de  $C_{SC}(\psi_s)$  donnée en annexe B.1 peut permettre d'estimer la capacité dans le semiconducteur à  $V_{FB}$  :

$$C_{SC}(V_{FB}) = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{SC}}{L_D} \quad (4.6)$$

Avec  $\varepsilon_{SC}$  la permittivité relative du semiconducteur, et  $L_D$  la longueur de Debye pour les électrons<sup>63</sup>. La capacité totale  $C_{t,FB}$  peut donc être déduite de l'équation 4.2 donnée en début de partie.

Enfin, à partir des approximations qu'il est possible de faire en régime de déplétion (voir annexe B.1), on peut noter différentes considérations :

- Pour  $\psi_s = 2\psi_{n_i}$ , le seuil de l'inversion est dépassé et la largeur de la zone de charge d'espace atteint son maximum théorique pour (ici  $n_0 \sim N_d$ ) :

$$W_{d,max} \approx \sqrt{\frac{4k_B T \varepsilon_0 \varepsilon_{SC}}{q^2 N_d} \ln\left(\frac{N_d}{n_i}\right)} \quad (4.7)$$

Toujours dans le cas de n-GaN avec un fort dopage Si tel que  $N_d \sim 10^{19} cm^{-3}$ , cette grandeur est de l'ordre de 20nm (à 300K), ce qui est relativement faible, d'autant plus que la tension de grille théorique associée est de l'ordre de -14V. Autrement dit, même si le GaN n'atteint pas l'inversion et qu'il subit une déplétion profonde, il est raisonnable de considérer que la ZCE n'existe que sous la grille dans le cas d'un condensateur MIS Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-GaN.

- Le régime de déplétion d'une caractéristique C-V mesurée permet d'extraire la valeur du dopage effectif (portion linéaire du tracé en  $1/C_t^2$ , voir fig. 4-2.c). En effet, il est possible de montrer que :

$$\frac{d}{dV} \left( \frac{1}{C_t^2} \right) = \frac{-2}{\varepsilon_0 \varepsilon_{SC} q N_d} \quad (4.8)$$

- En traçant la caractéristique  $1/C_t^2 - 1/C_{ox}^2$  en fonction de  $V_G$  (figure 4-2.c), la tension de bandes plates  $V_{FB}$  correspond simplement à l'ordonnée à l'origine de la pente du régime linéaire.

### 4.2.3 Fréquence de mesure, charge piégée et densité d'états d'interface

Dans la réalité, la présence de charges parasites va altérer la caractéristique C-V idéale. Il peut globalement s'agir de charges dans le diélectrique, ou à l'interface. Dans le premier cas, la couche

<sup>62</sup> Avec  $n_0 \sim N_d$  et  $N_c \approx 4.3 \times 10^{14} T^{3/2} cm^{-3}$  (densité équivalente d'états dans la bande de conduction).

<sup>63</sup>  $L_D = \sqrt{\frac{k_B T \varepsilon_0 \varepsilon_{SC}}{q^2 n_0}}$

diélectrique peut se charger en raison de défauts intrinsèques conduisant à l'apparition de charges ponctuelles de différentes natures : fixes, mobiles de type ioniques ou piégées (pouvant être dépiégées). Contrairement au cas des charges d'interface, les charges dans le diélectrique vont très peu dépendre de la tension appliquée et induisent donc un décalage de la caractéristique C-V parallèle à l'axe des abscisses. Autrement dit, la tension de bandes plates  $V_{FB}$  se décale :

$$V_{FB} = \phi_{mSC} + \Delta V = \phi_{mSC} - \frac{Q_{eff}}{C_{ox}} \quad (4.9)$$

Avec  $Q_{eff}$  la charge totale effective piégée dans l'oxyde.

Pour le second cas, l'interface entre le diélectrique et le semiconducteur va nécessairement conduire à l'apparition de niveaux d'énergies parasites dans le gap (voir chapitres 1 et 2). Il peut aussi bien s'agir de niveaux donneurs ou accepteurs, qui seront globalement tous occupés par un électron sous le niveau de Fermi, et inversement. Autrement dit, les niveaux donneurs ayant émis leurs électrons génèrent une charge positive au-dessus du niveau de Fermi, alors que les accepteurs remplis sous le niveau de Fermi induisent une charge négative. L'oscillation de la position du niveau de Fermi avec le signal alternatif va faire varier la charge totale d'interface proportionnellement à la densité de niveaux parasites pour l'énergie associée. Ainsi, la somme de l'ensemble des pièges donneurs ou accepteurs pour une énergie donnée correspond à la densité équivalente d'états d'interface  $D_{it}$  s'exprimant en  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$  (voir l'annexe B.2 pour plus de détails) :

$$D_{it} = \frac{C_{ox}}{q^2} \left[ \left( \frac{d\psi_s}{dV_G} \right)^{-1} - 1 \right] - \frac{C_{SC}}{q^2} \quad (4.10)$$

Pour calculer la  $D_{it}$ , il est possible de passer par une estimation de la conductance [233], mais de simples mesures C-V peuvent déjà permettre une évaluation rapide du décalage en tension et de la charge totale piégée. En effet, pour une tension fixée, une certaine quantité de charges servira au remplissage des états d'interface. Cela aura pour effet d'induire une modification du potentiel de surface  $\psi_s$ , et donc de la capacité dans le semiconducteur  $C_{SC}$ . Ainsi, même si pour les hautes fréquences le circuit équivalent ne contient pas  $C_{it}$  (la capacité associée aux pièges d'interface, voir l'annexe B.2), la capacité totale sera tout de même impactée indirectement par les états d'interfaces, via un écart de  $C_{SC}$  à sa valeur théorique. C'est l'idée de la méthode proposée par Terman en 1962 [234], puisque l'intérêt de travailler à haute fréquence, c'est qu'il est possible d'accéder directement à  $C_{SC}$ . La densité d'états d'interface peut alors être estimée en suivant la procédure suivante (employée pour le calcul de  $D_{it}$  du chapitre, bien que des approximations soient possibles, comme vu en annexe B.2) :

- Les relations théoriques  $C_{SC}(\psi_s)$  et  $\psi_s(V_G)$  sont calculées dans le cas idéal (voir l'annexe B.1).
- La courbe  $C_{t,mes}(V_G)$  obtenue à haute fréquence permet d'accéder directement à  $C_{SC,mes}(V_G)$ .
- Le potentiel de surface est déterminé par correspondance avec la caractéristique  $C_{SC}(\psi_s)$  idéale.
- La caractéristique  $C_{SC,mes}(\psi_s)$  ainsi obtenue permet de connaître la variation de la courbure de bandes en fonction de la tension de grille, soit  $\psi_{s,mes}(V_G)$ .
- La variation  $d\psi_s/dV_G$  est ainsi déduite, et la  $D_{it}$  peut être calculée à partir de l'équation 4.10.

## 4.3 Fabrication des condensateurs MIS & expérimentations

### 4.3.1 Description du masque et des composants

Le masque de photolithographie qui a été utilisé pour la fabrication des condensateurs MIS en salle blanche présente quatre niveaux différents, superposés sur la figure 4-3 ci-dessous :

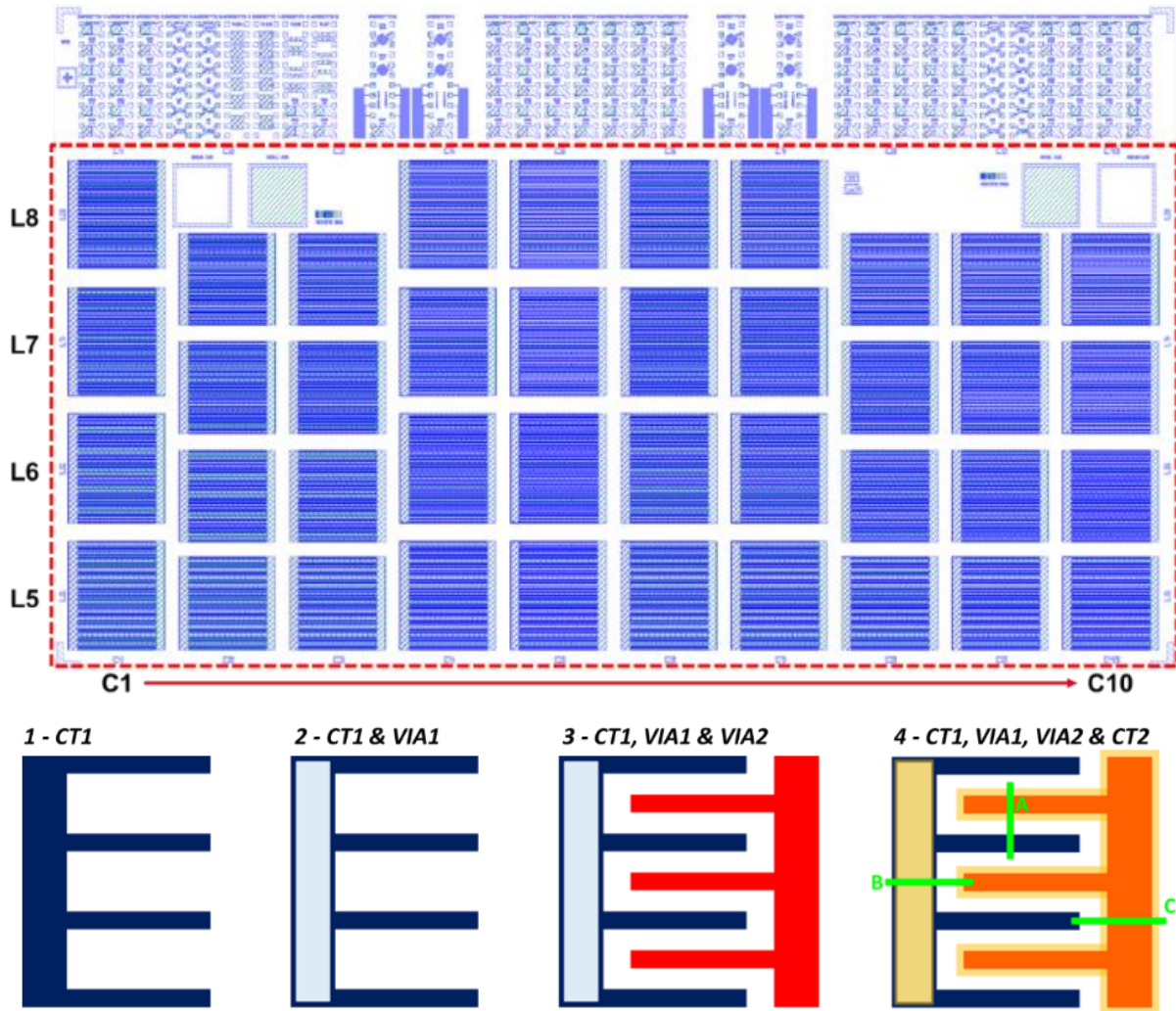


Figure 4-3 : (partie supérieure) capture d'écran du fichier type « gds » associé au masque de photolithographie utilisé pour la fabrication des composants (les 4 niveaux différents du masque sont superposés), et (partie inférieure) représentation schématique des 4 niveaux de masque permettant la fabrication d'un condensateur MIS de type peignes interdigités (les lettres A, B et C de la partie 4 seront utilisées pour repérer des coupes transversales lors des descriptions ultérieures).

Ce masque ayant été conçu pour répondre à différentes problématiques, il est possible de l'utiliser pour fabriquer des composants de différentes natures, mais par voie de conséquence, il ne répond pas parfaitement à tous les objectifs. Dans le cas de cette étude, les composants d'intérêt sont les 40 condensateurs MIS de type peignes interdigités, répartis sur 4 lignes et 10 colonnes (encadré rouge de la figure 4-3) et modulés selon différents paramètres.

Certaines dimensions sont fixes pour toutes les variantes :

- Largeur du pad rectangulaire de contact du niveau CT1 :  $160\mu\text{m}$
- Ouverture du pad CT1 (niveau VIA1) :  $140\mu\text{m}$  de large (rectangle bleu-gris de la figure 4-3.2)
- Largeur et longueur des doigts :  $15\mu\text{m}$  et  $1340\mu\text{m}$
- Largeur du pad rectangulaire de contact du VIA2 :  $140\mu\text{m}$  (sans la garde du niveau CT2)

Les autres paramètres sont modulés sur les différentes variantes du champ :

- Nombre de doigts
- Distance inter-doigts
- Largeur de garde du niveau CT2

En suivant le procédé de fabrication décrit ultérieurement en partie 4.3.2, il est possible de réaliser des composants MIS dont l'architecture est décrite schématiquement sur la figure 4-4 ci-dessous.

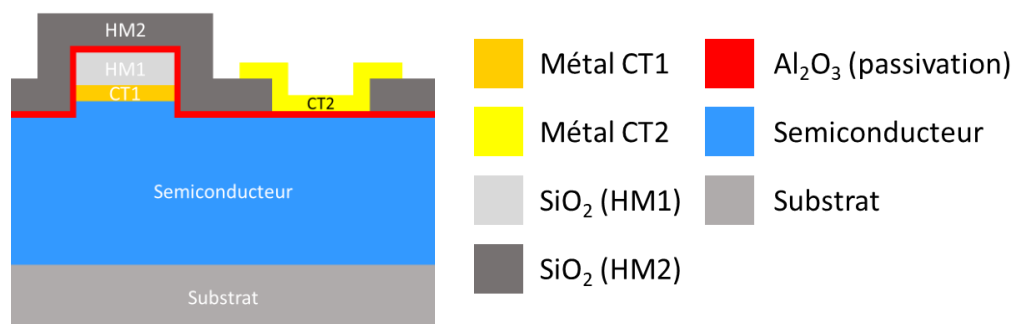


Figure 4-4 : vue en coupe du condensateur MIS (selon la coupe A de la figure 4-3.4), et code couleur utilisé pour la description des différentes couches.

Le condensateur MIS est ici réalisé au niveau du métal CT2, le métal CT1 faisant office de contre-électrode. Il est important de noter qu'en raison de la garde métallique du contact CT2 sur le masque dur HM2 (en référence à l'anglais *Hard Mask*), deux capacités seront présentes en parallèle :

- $C_1$  : au niveau de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  uniquement (sans HM2), d'aire  $A_0$  (partie rouge de la figure 4-5)
- $C_2$  : au niveau de l'empilement  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (partie orangée de la figure 4-5), d'aire  $A_1$

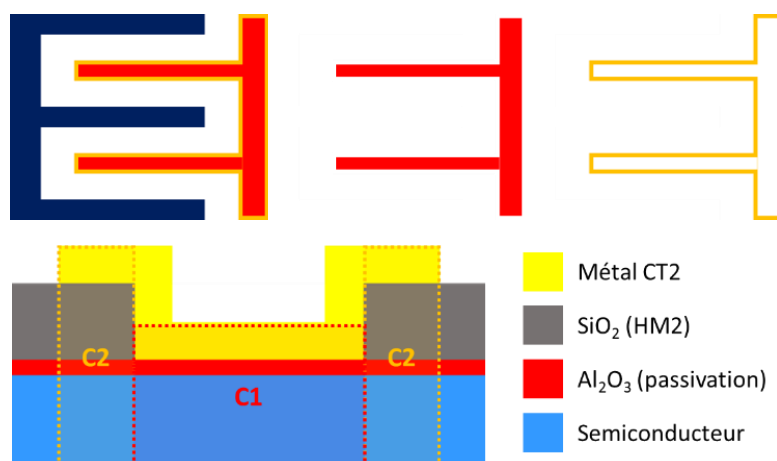


Figure 4-5 : représentation schématique des capacités  $C_1$  et  $C_2$ , vue de dessus en haut, et vue en coupe en bas.

La capacité parasite  $C_2$  est conséquente aux contraintes imposées par la fabrication. Cependant, les épaisseurs totales d'oxydes sont très différentes entre  $C_1$  et  $C_2$  (500nm pour les masques durs  $\text{SiO}_2$  vs 25nm d'alumine). La théorie prévoit que la chute de potentiel à travers l'oxyde est proportionnelle à l'épaisseur de la couche d'oxyde. Si l'épaisseur d'oxyde est très grande, le potentiel de surface variera donc très peu avec la tension de grille, tout comme la capacité dans le semiconducteur. La capacité totale sera alors fortement dominée par la valeur de  $C_{ox}$ , qui pour rappel sera également très faible si l'épaisseur d'oxyde est grande. Dans un souci de simplification, l'approximation  $C_{mes} \approx C_1$  sera donc faite pour les différentes analyses, et l'aire utilisée pour normaliser les valeurs de capacité correspondra à l'aire de la capacité sur l'alumine uniquement ( $A_0$ ).

### 4.3.2 Fabrication en salle blanche

Dans le but d'évaluer l'effet d'un traitement de surface avant dépôt ALD d'alumine sur les caractéristiques C-V des composants MIS, nous traiterons dans ce chapitre des résultats obtenus pour deux plaques de 100mm réalisées sur surfaces n-GaN<sup>64</sup>, dont la description est donnée ci-après :

- P1 : plaque référence sans traitement de surface
- P2 : traitement  $\text{NH}_4\text{OH}$

<sup>64</sup> Le n-GaN a été choisi pour se placer dans la configuration la plus simplifiée (sur du p-GaN, le contact métallique CT1 sera très certainement Schottky, comme sur InGaN non dopé).

La même recette de dépôt ALD-PEALD d'alumine a été effectuée à 250°C (équipement Ultratech Fiji) :

- 1) Couche d'interface : 50 cycles d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD thermique H<sub>2</sub>O/TMA (épaisseur théorique de 5nm, d'après la calibration équipement du régime de croissance)
- 2) Couche d'isolation/encapsulation : 250 cycles d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PEALD TMA/plasma O<sub>2</sub> (23nm)

Les deux niveaux de métal (par ordre de déposition) et les masques durs sont les suivants :

- CT1 : Al (100nm) / Ti (10nm) / TiN (20nm)
- CT2 : Ti (30nm) / Pt (100nm) / Au (200nm)
- HM1/HM2 : 500nm de SiO<sub>2</sub> PECVD

Cette étude avait aussi pour objectif de me former aux technologies de la salle blanche (évaporateur, dépôt, photolithographie, gravure, métrologie...) et j'ai donc pris en charge toutes les étapes de la fabrication (idem pour les caractérisations et les analyses C-V). L'enchaînement des briques de procédés (ou *process-flow* en langue anglaise) utilisant les techniques de photolithographie standards est décrit ci-après [(X) = étape X]. Il pourra être suivi à l'aide des figures 4-7 et 4-10, décrivant les vues en coupe à 3 endroits du composant, repérées par A, B et C (selon la description de la figure 4-6). Le code couleur est le même que celui de la figure 4-4.

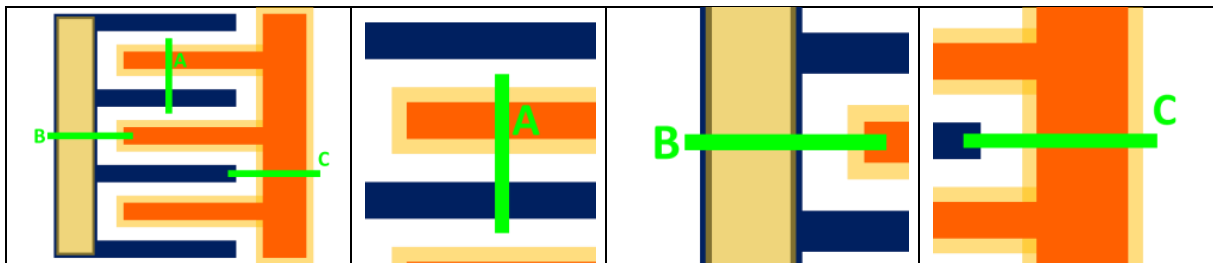


Figure 4-6 : représentation schématique des différentes vues en coupe utilisées pour la description du procédé de fabrication des condensateurs MIS.

- (1) L'épitaxie LED utilisée (cf. épitaxie 4 du chapitre 2) pour la fabrication de ces condensateurs MIS subit une gravure ICP-RIE chlorée jusqu'à exposer la couche de n-GaN de l'épitaxie (environ 1µm).
- (2) Le premier contact CT1 est déposé par pulvérisation plasma (Evatec) sur toute la plaque après une désoxydation NH<sub>4</sub>OH, suivie du dépôt PECVD du premier masque dur HM1.

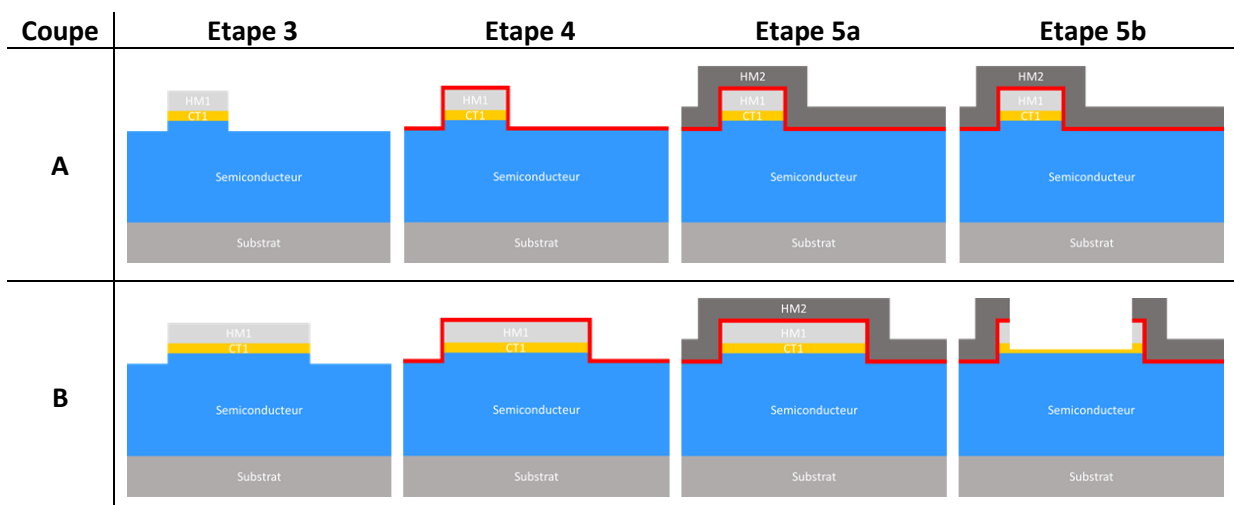
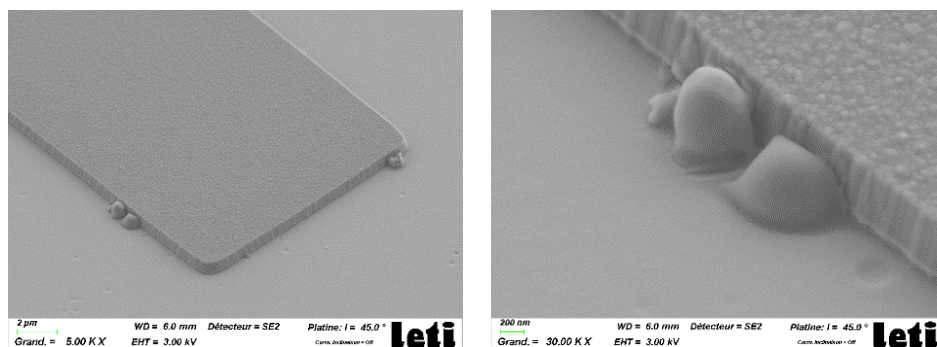


Figure 4-7 : étapes 3-5 du procédé de fabrication.

- (3) La singularisation du contact CT1 est ensuite effectuée par gravures ICP successives de l'oxyde et du métal en chimies fluorée et chlorée, respectivement. Une sur-gravure dans le semiconducteur



est ici souhaitable pour éviter les courts-circuits éventuels du CT1. Nous avons observé l'apparition de résidus (probablement liés à la corrosion de l'aluminium) :



Figures 4-8 : images MEB capturées après l'étape de singularisation du contact CT1.

Les analyses MEB n'ont pas suggéré que leur taille était de l'ordre de la distance inter-doigts, mais cela reste une possibilité. Une gravure alternative, par exemple par voie humide, pourrait être plus adaptée pour ce type d'étape.

- (4) L'étape de passivation est effectuée, ce qui comprend l'enchaînement entre le traitement de surface et le dépôt ALD de la couche d'alumine (commun pour P1 et P2). Une légère gravure du contact aluminium CT1 par infiltration de  $\text{NH}_4\text{OH}$  a été observée pour P2, ce qui n'est pas surprenant (figure 4-9). Tant qu'elle reste modérée, ce n'est pas problématique, puisqu'il ne s'agit pas de l'électrode de grille du condensateur, mais simplement de la contre-électrode.

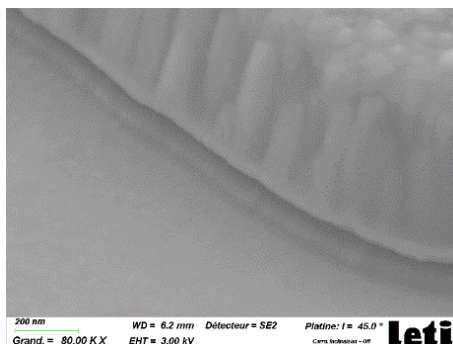
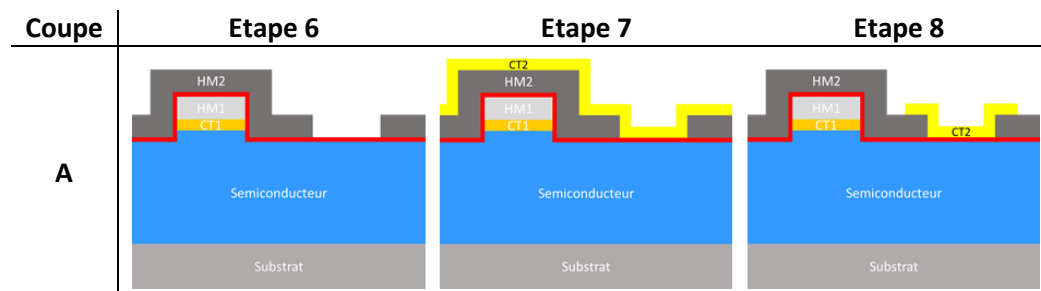


Figure 4-9 : observation MEB de la gravure du contact Al par infiltration de  $\text{NH}_4\text{OH}$  pour la plaque P2.

- (5) Le second masque dur HM2 est déposé (5a), puis ouvert sur le pad du CT1 selon le niveau VIA1 (5b). Il est alors possible de graver la couche d'alumine (ICP, chimie chlorée) puis HM1 pour la reprise de contact sur le niveau métal CT1.





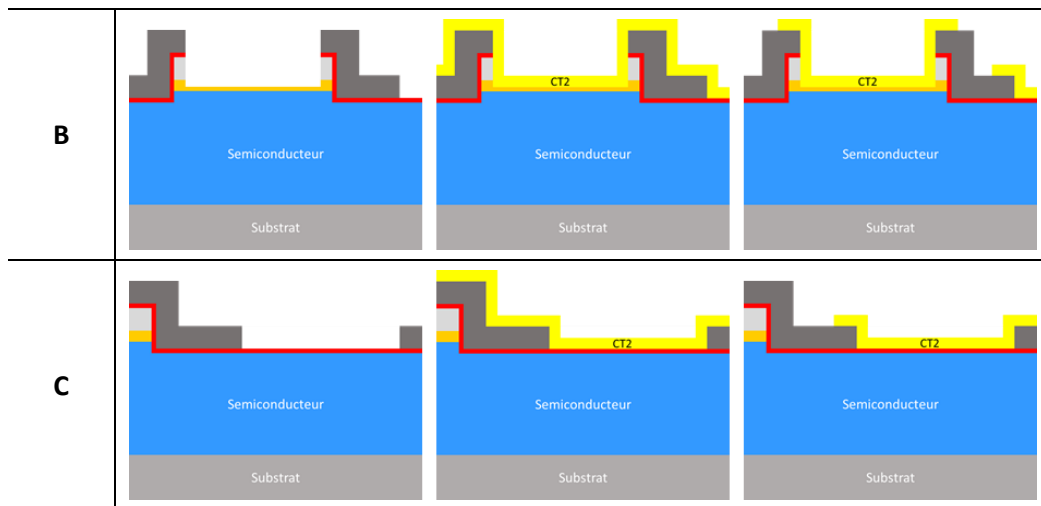
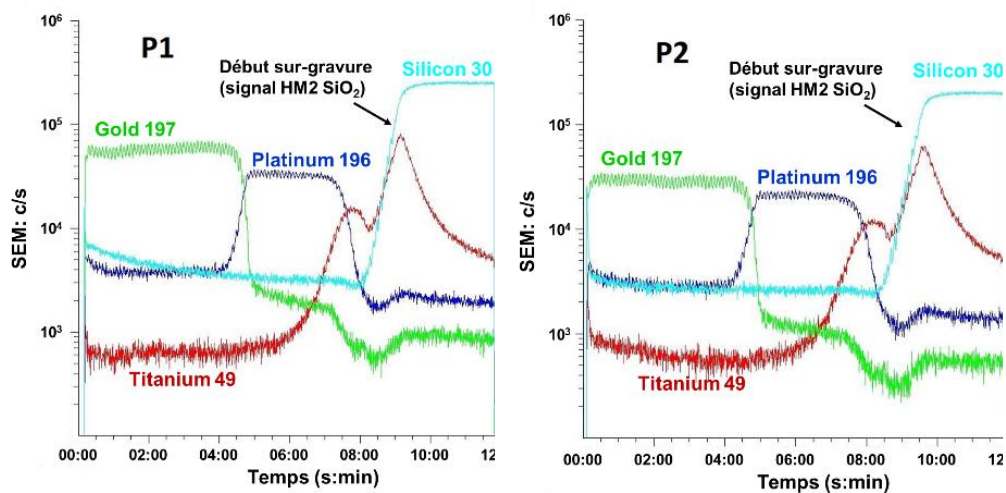


Figure 4-10 : étapes 6-8 du procédé de fabrication.

- (6) Le masque dur HM2 est ouvert selon le niveau de masque VIA2, jusqu'à s'arrêter sur la couche d'alumine sur laquelle sera réalisé le condensateur MIS. La chimie de gravure fluorée du  $\text{SiO}_2$  présente normalement une sélectivité importante par rapport à l'alumine. Cependant, l'épaisseur d'alumine en fin de fabrication ( $t_{ox}$ ) a été estimée à 22nm par interférométrie, ce qui est relativement éloigné de l'épaisseur théorique de 28nm, suggérant une sur-gravure.
- (7) Le niveau de métal CT2 (et contact de grille) est déposé pleine plaque.
- (8) Enfin, le métal CT2 est singularisé selon le niveau de masque CT2 pour générer le contact de grille sur les MIS, ainsi que pour faire une reprise de contact sur le pad du VIA1

Comme l'or du niveau CT2 est difficile à graver, nous employons une gravure IBE argon (*Ion Beam Etching* en langue anglaise), consistant en un bombardement ionique significatif. La sur-gravure illustrée par les mesures in-situ de type SIMS de la figures 4-11 est plutôt souhaitable pour éviter les courts-circuits entre les deux parties des peignes interdigités (le signal signature du masque dur  $\text{SiO}_2$  apparaît et atteint une valeur constante).



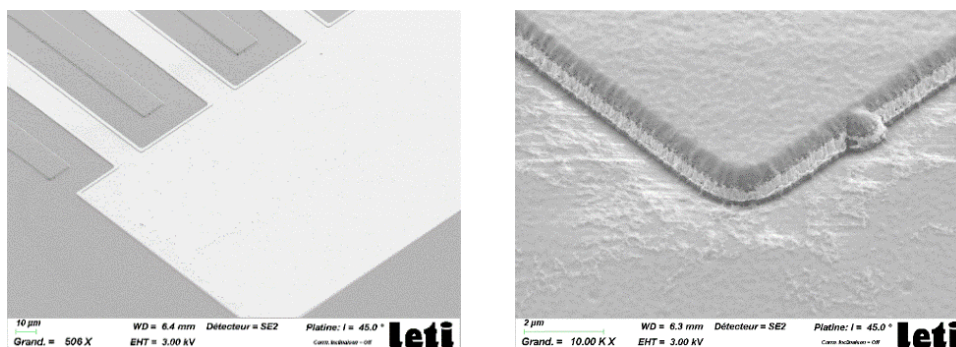


Figure 4-11 : en haut, suivi SIMS in-situ de la gravure de singularisation du contact CT2 ; en bas, images MEB capturées sur P1 en fin de fabrication.

Des résidus vraisemblablement de type métallique ont néanmoins été observés sur les plaques comme le montre la partie inférieure droite de la figure 4-11 ci-dessus. Ils semblent localisés principalement sur les flancs du masque dur au niveau du VIA1, ou en proportion plus limitée entre les doigts du CT1 et ceux du VIA2. D'après nos analyses, il paraît peu probable qu'ils soient présents en quantité suffisante pour relier et court-circuiter le pad VIA1 du CT1 et le métal du VIA2.

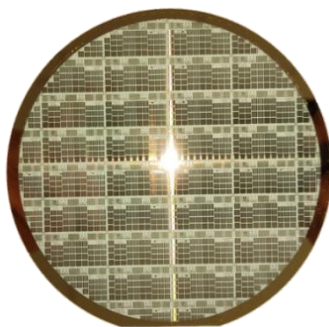


Figure 4-12 : photo de la plaque P1 en fin de fabrication.

### 4.3.3 Protocole expérimental de mesure

#### 4.3.3.1 Description des propriétés de la couche d'alumine

Pour étudier des grandeurs spécifiques par mesures C-V, telles qu'une densité d'états d'interface par exemple, il est important de limiter le nombre d'inconnues et notamment de déterminer la valeur de  $C_{ox}$  avec précision<sup>65</sup>. De même, la gamme de tension doit être choisie en regard du champ de claquage<sup>66</sup> du diélectrique utilisé. La réalisation de capacités MIM (métal-isolant-métal) permet généralement une bonne caractérisation du diélectrique. Il est également possible de faire des mesures via une goutte de mercure pour un substrat conducteur. Cependant, notre *process-flow* n'ayant pas permis de mettre en place ce type de caractérisation, la valeur de  $C_{ox}$  est ici calculée théoriquement.

Comme expliqué précédemment, l'épaisseur de la couche d'alumine a été estimée par interférométrie pendant la fabrication :  $t_{ox} \sim 22nm$  (pour P1 et P2). L'indice diélectrique de l'alumine a été fixé à 8.5 selon la littérature, pour lequel les valeurs sont généralement autour de 8-9. La valeur calculée à partir de l'équation 4.3 de la partie 4.2 donne  $C_{ox} \sim 342 nF/cm^2$ .

<sup>65</sup> Pour rappel, le signal C-V mesuré correspond, dans le cas de mesures à haute fréquence, à la mise en série de  $C_{ox}$  et de la capacité  $C_{SC}$  dans le semiconducteur.

<sup>66</sup> Le champ de claquage d'un diélectrique est le champ électrique maximal que pourra supporter la couche avant de subir des détériorations irréversibles (apparition de canaux de conduction).

L'alumine est réputée pour supporter des champs électriques importants, typiquement de l'ordre de 9-10 MV/cm. Pour donner un point de référence, dans le cas de l'épaisseur  $t_{ox}$  estimée (22nm), le champ électrique à 10V est de 4.54 MV/cm. Cependant, c'est une grandeur qui pourrait fortement varier selon les propriétés de la couche d'alumine (cristallinité, densité de défauts...), et donc selon les conditions de dépôt. A la vue de nos analyses préliminaires, il semblerait que nos composants subissent des dommages irréversibles autour de 5-6V, ce qui signifierait un champ de claquage plutôt de l'ordre de 2.5 MV/cm, donc bien plus faible que la littérature. Il est donc possible que d'autres effets soient à l'origine de l'instabilité de nos composants.

#### 4.3.3.2 Mesures courant-tension

Afin d'identifier rapidement les composants sur lesquels concentrer nos analyses C-V (1200 condensateurs par plaque), des mesures courant-tension ont d'abord été effectuées à l'aide d'un banc de mesure automatique. Elles ont été effectuées entre -4V et +4V pour la sécurité des composants et ont révélé la présence de courants de fuite relativement élevés sur de nombreux composants (non souhaitable pour un condensateur MIS). La proportion de composants fuyants s'avère plus grande pour la plaque P2, bien que le niveau moyen des courants de fuite soit plus faible (un tableau bilan est disponible en annexe B.3). Cela pourrait suggérer que les fuites résultent de courts-circuits majeurs lors de la fabrication, mais dépendent aussi de l'interface semiconducteur-diélectrique (en supposant que la qualité de l'interface est améliorée avec le traitement  $NH_4OH$ ).

La dispersion des fuites sur les deux plaques semble relativement aléatoire. Par conséquent, l'origine de ces fuites n'est pas liée au premier ordre à l'inhomogénéité spatiale d'une étape de fabrication. Une corrélation claire avec l'architecture des condensateurs n'a pas non pu être établie. Il est donc plausible que le procédé de fabrication ou l'une de ses étapes soit intrinsèquement à l'origine du caractère fuyant des dispositifs : corrosion du contact Al, ouverture du second masque dur (HM2) sur la couche d' $Al_2O_3$ , résidus CT2... (voir bilan 4.3.2). Il suffit par exemple que la couche d'alumine soit gravée (ouverte) extrêmement localement en raison d'une zone de défauts et le composant devient résistif. Par conséquent, seuls les motifs présentant une valeur absolue de courant moyen inférieure à un seuil fixé arbitrairement à  $10^{-4}A$  sont sélectionnés pour les analyses C-V.

#### 4.3.3.3 Mesures C-V

Les mesures C-V ont été effectuées à l'aide d'un impédancemètre piloté avec un programme de type « Labview ». Une compensation électrique est d'abord effectuée pour limiter les éventuels effets parasites causés par la chaîne de mesure. Ensuite, une tension positive continue de +4V est appliquée sur l'électrode de grille du composant, modulée à une fréquence de 500kHz avec 500mV d'amplitude. La valeur de la tension diminue ensuite jusqu'à -4V par pas de 0.2V, avec 200ms de temps d'acquisition par pas. Enfin, la tension est ramenée à +4V similairement. Le programme de pilotage permet la conversion de l'impédance mesurée en capacité via l'utilisation d'un circuit RC parallèle équivalent. Pour une impédance  $Z = Z_1 + jZ_2$ , les valeurs de capacité et conductance parallèles  $C_p$  et  $G_p$  équivalentes sont données par :

$$C_p = \frac{Z_2}{Z_1^2 + Z_2^2} \frac{1}{\omega} \quad (4.11)$$

$$G_p = \frac{1}{R_p} = \frac{Z_1}{Z_1^2 + Z_2^2} \quad (4.12)$$

Avec  $\omega = 2\pi f$ , la pulsation de fréquence  $f$ . La capacité  $C_p$  obtenue est ici équivalente à la capacité totale de la MIS ( $C_t$  de la partie 4.2).

## 4.4 Etude de l'interface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-GaN par mesures CV

### 4.4.1 Présentation des courbes C-V expérimentales

Les graphiques de la figure 4-13 ci-après illustrent quelques résultats CV obtenus à 500kHz pour les plaques P1 (référence : alumine déposée sans aucun traitement de surface préliminaire) et P2 (prétraitement NH<sub>4</sub>OH effectué avant le dépôt de la couche ALD-alumine). Les mesures ont également été normalisées par l'aire respective des différents condensateurs afin de calculer une moyenne à l'échelle de la plaque.

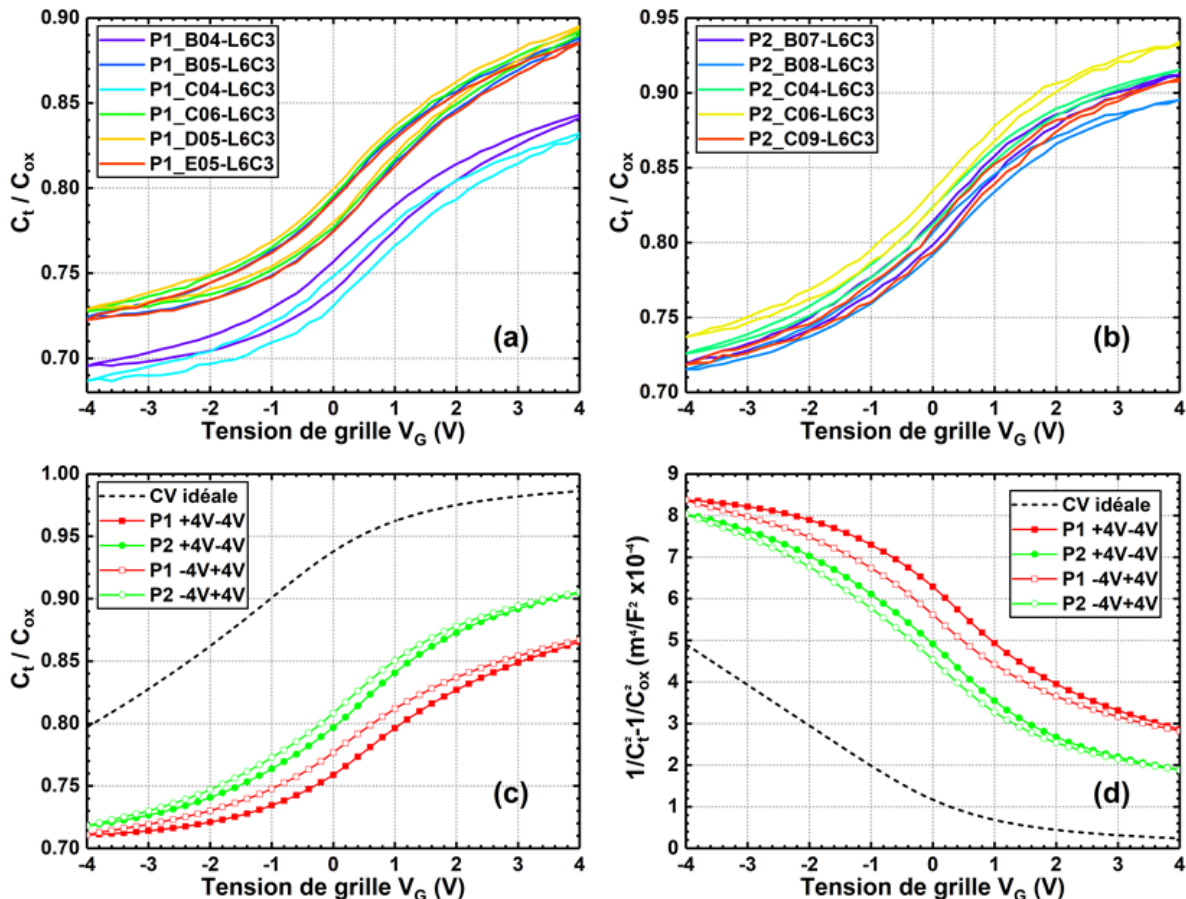


Figure 4-13 : exemples d'hystérésis C-V pour les condensateurs L6C3 sur (a) P1 et (b) P2 ; moyennes de l'ensemble des mesures C-V normalisées (c) tracées en  $C_t/C_{ox}$  et (d) tracées en  $1/C_t^2 - 1/C_{ox}^2$  en fonction de  $V_G$ .

Les mesures se distinguent principalement par l'écart à la courbe idéale, l'hystérésis C-V et la différence entre les deux plaques :

- (1) En régime d'accumulation (+4V), la capacité ne tend pas vers un maximum constant et reste très inférieure au ratio  $C_t/C_{ox}$  idéal, proche de 1. Une acquisition entre -10V et +8V, par exemple, aurait peut-être permis d'obtenir l'ensemble de la caractéristique C-V<sup>67</sup>. Cependant, si une caractéristique C-V n'atteint pas la valeur de  $C_{ox}$  en régime d'accumulation, cela peut également traduire la présence d'effets parasites liés à une forte densité d'états d'interface, une résistance série, ou la présence d'un courant de fuite dans l'oxyde [229]. Le décalage vertical de la caractéristique C-V observé pour des composants identiques d'une même plaque (figures 4-13.a

<sup>67</sup> Pour rappel, ces analyses avaient été effectuées sur une gamme de tension réduite, afin de minimiser les risques de claquage des composants.

et 4-13.b) peut donc être représentatif d'une variation de l'état de la surface de n-GaN sur la plaque, vraisemblablement liée à la fabrication. D'autre part, la caractéristique C-V est fortement aplatie parallèlement aux abscisses comparativement à la courbe théorique, ce qui serait cohérent avec une forte densité d'états d'interface (c'est sur ce postulat qu'est basée la méthode de Terman). Enfin, il paraît surprenant de voir la capacité tendre vers une valeur constante en régime de déplétion. Une déplétion profonde du GaN devrait être observée avec l'augmentation de la polarisation négative, comme l'illustre la courbe théorique. Cependant, il est possible que la capacité ne puisse descendre en dessous d'une certaine valeur en raison d'un dépiégeage significatif de charges sous l'action du potentiel négatif à -4V.

(2) La capacité mesurée lors du balayage en tension retour (de -4V à +4V) est toujours supérieure à celle de la caractéristique C-V initiale (de +4V à -4V), bien que l'écart  $\Delta C(V)$  tende vers zéro aux deux extrémités de la gamme de tension appliquée : la capacité varie avec la tension en décrivant une hystérésis. Cela n'est pas directement montré ici, mais cette tendance a été observée pour l'ensemble des acquisitions obtenues sur P1 et P2. Il est raisonnable de supposer que la plupart des niveaux pièges suffisamment profonds dans le gap du semiconducteur ne répondent plus en raison de la fréquence élevée des analyses (500kHz). Autrement dit, en considérant les éléments de théorie de la partie 4.2, la capacité mesurée est approximativement équivalente à la mise en série de la capacité de l'oxyde (constante) et de celle du semiconducteur. L'augmentation de la capacité observée au retour, pour une tension continue identique, signifierait donc une diminution de la capacité dans le semiconducteur  $C_{SC}$ , et donc un potentiel de surface différent, ce qui serait cohérent avec un piégeage de charges (voir partie 4.2). Les tendances observées ici suggèreraient que la charge piégée (en valeur absolue) est légèrement plus faible au retour. On peut supposer que la dynamique s'effectue de la manière suivante (voir figure 4-14) [182] :

- I. A +4V, de nombreux électrons s'accumulent en surface du semiconducteur, dont une partie est utilisée pour le remplissage des pièges (peu importe leur nature : dans le gap, dans l'oxyde...). La densité de charges piégées est maximale.
- II. Lorsque la tension de grille diminue, certains de ces pièges vont libérer leurs électrons, alors que d'autres porteurs restent piégés (fréquence élevée et temps d'émission très long) : la caractéristique C-V se décale en tension.
- III. Lorsque le potentiel est fortement négatif, une partie de la charge est libérée (il s'agit vraisemblablement de pièges peu profonds ou d'une charge dans l'oxyde).
- IV. Lorsque le potentiel augmente à nouveau, les pièges vides vont peu se remplir tant que le potentiel de surface n'est pas proche de s'inverser ( $V_G = V_{FB}$ ). Ainsi, la quantité de charge piégée est légèrement plus faible pendant la remontée, et le décalage de tension réduit.

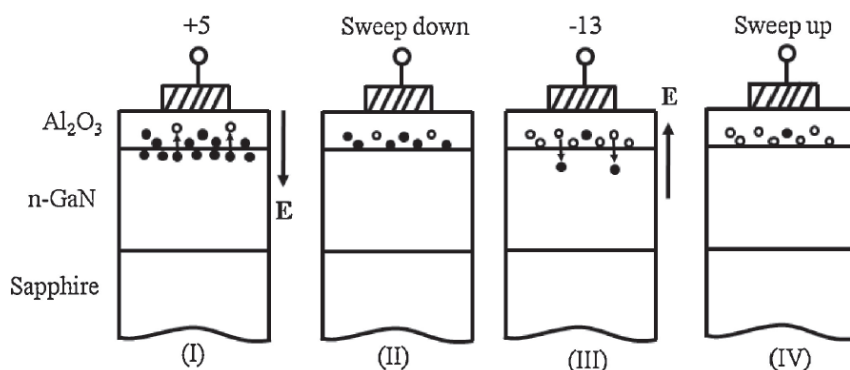


Figure 4-14 : exemple d'une dynamique possible lors de l'hystérésis C-V, d'après la référence [182].

(3) Visuellement, l'écart à la courbe idéale et l'amplitude d'hystérésis semblent moins marqués pour P2. La densité de charges piégées lors du premier balayage en tension (+4V à -4V) est vraisemblablement plus importante pour P1 comparativement à P2 (dans l'oxyde, à l'interface et/ou dans le semiconducteur).

#### 4.4.2 Etude paramétrique des interfaces Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-GaN

L'objet de cette partie est maintenant de présenter une comparaison d'ordre quantitatif entre les plaques P1 et P2. L'objectif ultime étant d'estimer une densité d'états d'interface entre le diélectrique et le semi-conducteur. Afin d'évaluer l'impact de l'architecture des composants, des moyennes sont calculées en fonction des différents paramètres modulant les peignes interdigités (nombre de doigts, largeur de garde et distance inter-doigts). Pour les différents graphiques des figures à suivre, les grandeurs à l'étude sont donc moyennées en groupant les mesures par paramètres de conception identiques. La mention «  $\langle \sigma \rangle$  » sur les graphes correspond à la moyenne des écarts-types pour la courbe de couleur associée (entre parenthèses pour la courbe pointillée). Les différents tableaux rapportent quant à eux les moyennes sur l'ensemble des composants étudiés sans distinction (la valeur spécifiée après le «  $\pm$  » correspond à une fois l'écart-type). La statistique est effectuée pour les condensateurs sélectionnés d'après les I-V, soit 127 condensateurs pour P1, et 39 pour P2 (avec à minima 12 mesures par catégorie pour P1 ; la statistique sera cependant plus limitée pour P2 en raison du nombre de mesures plus faible).

##### 4.4.2.1 Dopage effectif $N_d - N_a$

La partie linéaire du tracé en  $1/C_t^2 - 1/C_{ox}^2$  est représentative du régime de déplétion. Sa pente permet d'estimer la densité nette de donneurs ( $N_d - N_a$ )  $\sim N_d$  (n-GaN fortement dopé)<sup>68</sup> :

$$N_d = \frac{-2}{\epsilon_0 \epsilon_{sc} q} \frac{d}{dV} \left( \frac{1}{C_t^2} \right) \quad (4.13)$$

Comme, les courbes expérimentales présentent une partie linéaire relativement limitée (voir figure 4-13), les tangentes ont été calculées pour une gamme de tension d'environ 1V seulement.

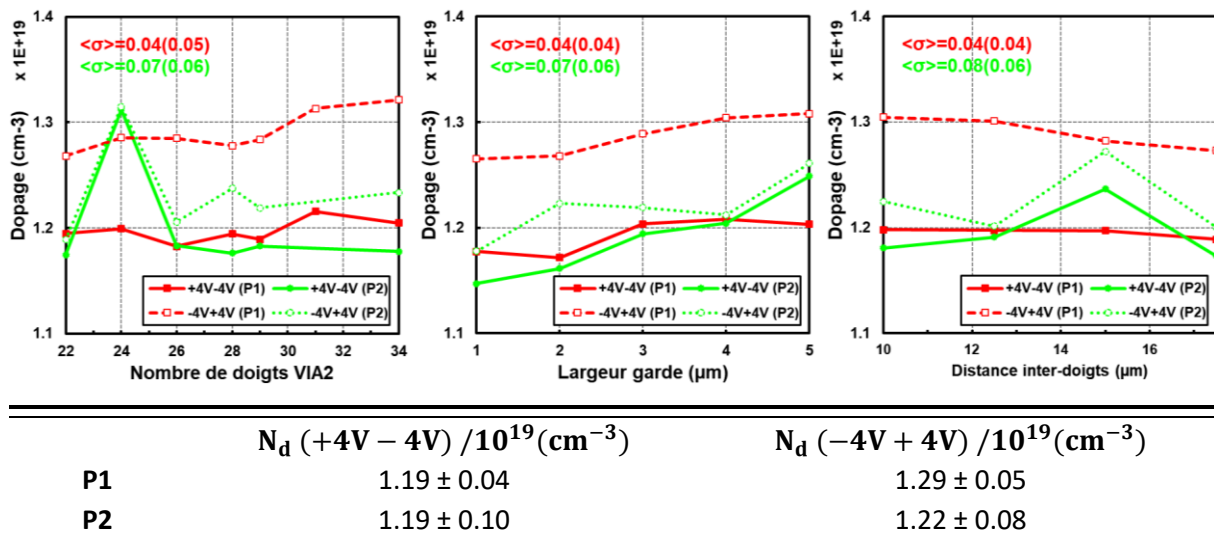


Figure 4-15 : moyenne du dopage effectif  $N_d$  en fonction des différents paramètres des peignes interdigités ; le tableau donne la moyenne du dopage sur l'ensemble des mesures C-V fonctionnelles des plaques P1 et P2.

Le dopage étant une caractéristique intrinsèque du semiconducteur, il n'est pas supposé présenter de dépendance à la conception du composant. Les tendances observées sur la figure 4-15

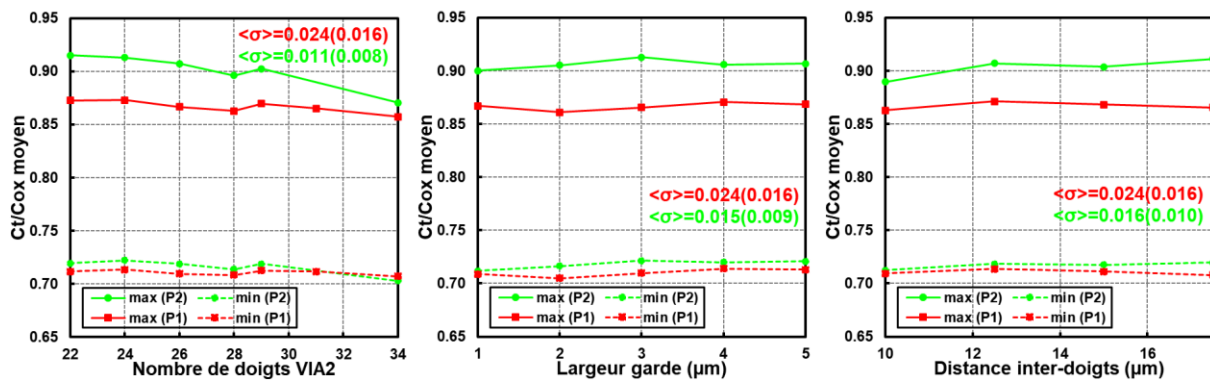
<sup>68</sup> On suppose ici que tous les dopants Si sont ionisés à température ambiante donc  $N_d^+ = N_d$ .



sont donc cohérentes, puisque la valeur semble relativement stable autour de  $1.2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  et cohérente avec la concentration en atomes de Si du n-GaN estimée à  $1.4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  (cf. chapitre 2). En revanche, la charge résultante de l'hystérésis C-V peut impacter les variations du potentiel de surface avec la tension de grille (et donc la caractéristique C-V). La valeur de dopage estimée pour l'aller de l'hystérésis C-V (+4V à -4V) est donc toujours légèrement différente de celle estimée pour le retour (-4V à +4V). Il est d'ailleurs cohérent d'observer une différence plus marquée pour P1. Enfin, il semble difficile de corrélérer ces variations avec l'architecture du condensateur MIS, ce qui pourrait confirmer au moins que le condensateur parasite  $C_2$  est bien négligeable (cf. 4.3.1).

#### 4.4.2.2 Ratio $C/C_{ox}$

Cette partie illustre les variations du ratio  $C/C_{ox}$  pour les deux plaques, toujours en fonction de l'architecture des condensateurs.



	$C_{t,max}/C_{ox}$	$(C_{t,max} - C_{t,min})/C_{ox}$
<b>P1</b>	$0.867 \pm 0.024$	$0.156 \pm 0.009$
<b>P2</b>	$0.905 \pm 0.016$	$0.188 \pm 0.008$

Figure 4-16 : moyenne du ratio  $C_t/C_{ox}$  en fonction des différents paramètres des peignes interdigités ; le tableau donne la moyenne du ratio  $C_t/C_{ox}$  sur l'ensemble des mesures C-V fonctionnelles des plaques P1 et P2.

Encore une fois, les variations modérées observées sur ces graphes suggèrent que la capacité parasite liée à la garde métallique a peu d'impact. L'augmentation du nombre de doigts impliquerait peut-être l'apparition d'effets parasites (baisse du ratio  $C_t/C_{ox}$ ), mais le manque de statistique sur P2 est limitant (uniquement 2 mesures moyennées pour les condensateurs à 34 doigts).

La valeur de capacité minimale mesurée sur P1 et P2 est très similaire. En revanche, le régime d'accumulation semble poussé à un niveau plus haut pour la plaque P2 à tension de grille équivalente (ratio  $C_{t,max}/C_{ox}$  plus élevé). Puisqu'il s'agit de mesures à haute fréquence, les capacités de l'oxyde et du substrat semiconducteur sont mesurées en série. Autrement dit, à tension équivalente, la capacité dans le semiconducteur est différente entre P1 et P2, et par conséquent, le potentiel de surface également. L'étirement du potentiel de surface avec la tension de grille étant relatif à la densité d'états d'interface, cela traduit d'ores et déjà que cette dernière est vraisemblablement plus faible pour P2.

#### 4.4.2.3 Condition de bandes plates et piégeage de charges

Pour estimer la condition de bandes plates, le plus simple est d'évaluer l'écart en tension entre la courbe théorique et la courbe mesurée pour  $C_{t,mes} = C_{t,FB}$ . Cependant, comme la caractéristique C-V mesurée ici n'atteint pas la valeur  $C_{t,FB}$  théorique ( $C_{t,FB,theo}/C_{ox} \sim 0.96$ ), il faut estimer  $V_{FB}$  expérimentalement à partir du tracé en  $1/C_t^2 - 1/C_{ox}^2$  en fonction de  $V_G$ . Comme pour le dopage, la

tangente utilisée pour le calcul correspond à la portion la plus linéaire de la courbe (gamme d'environ 1V). Les graphiques de la figure 4-17 présentent donc les variations de  $V_{FB}$  ainsi estimées.

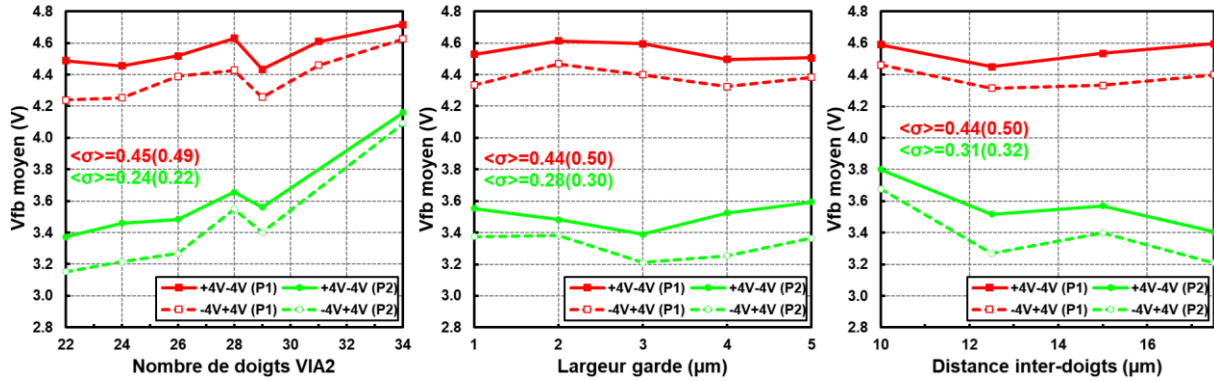


Figure 4-17 : moyenne de la tension de bandes plates ( $V_{FB}$ ) en fonction des différents paramètres des peignes interdigués.

La condition de bandes plates pour P2 se décale positivement lorsque le nombre de doigts des composants augmente. Encore une fois, en raison du manque de statistique sur P2, il apparaît délicat de se prononcer à propos des éventuels effets parasites qui pourraient expliquer ces variations. Ceci mis à part, les variations ne semblent pas corrélées à l'architecture du condensateur au premier ordre.

Ensuite, l'écart de la valeur de  $V_{FB}$  mesurée à sa valeur théorique (I), ainsi que la variation observée après l'hystérésis C-V (II) peuvent permettre d'estimer des densités de charges piégées. Tout d'abord (I), malgré les écart-types importants,  $V_{FB}$  est en moyenne plus faible de 1.2V sur P2 (3.75V) comparativement à P1 (4.91V), mais reste très supérieure à la valeur théorique de 0.96V. Cela suggère la présence d'une charge fixe importante dans le diélectrique. Selon Pham et al. [233], il est possible d'estimer cette charge à partir de la mesure expérimentale de  $V_{FB}$ . Ils supposent en effet que la contribution de la plupart des pièges d'interface au courant alternatif sera négligeable si la mesure est effectuée à une fréquence suffisamment grande (ce qui est certainement le cas ici à 500kHz). A partir de l'équation aux potentiels pour  $V_G = V_{FB}$  (voir partie théorique 4.2.2), et en considérant des charges dans le diélectrique, il est alors possible de calculer une densité volumique de charge  $Q_{ox}$  :

$$Q_{ox} = \frac{C_{ox}(\phi_{MSC} - V_{FB})}{qt_{ox}} \quad (4.14)$$

Avec  $Q_{ox}$  en  $m^{-3}$  (pour rappel,  $C_{ox}$  est en  $F/m^2$  ici). Pour limiter l'imprécision liée à l'estimation expérimentale (portion linéaire limitée du tracé en  $1/C_t^2 - 1/C_{ox}^2$ ), la valeur de  $V_{FB}$  utilisée pour le calcul de  $Q_{ox}$  correspond à celle estimée à partir des courbes C-V moyennes de la figure 4-13. Comme l'illustrent les résultats du tableau 4-1, cette charge  $Q_{ox}$  serait globalement négative, et présenterait une densité volumique dans l'oxyde de l'ordre de  $3 \times 10^{18} cm^{-3}$ . Le résultat n'est pas explicité ici, mais cette densité est légèrement plus importante à l'aller qu'au retour, ce qui est cohérent avec la dynamique présentée précédemment pour décrire l'hystérésis C-V. Dans le cas de P2, les valeurs sont globalement plus faibles de 40%.

Ainsi, un piégeage significatif se produit très certainement lors du régime d'accumulation, par injection d'électrons dans la couche (PE)ALD en raison de défauts structuraux ou d'impuretés carbonées [235]. La référence [236] explique notamment que, de manière générale, l'oxygène en excès sur sites interstitiels générerait une charge négative dans la couche d'alumine (la charge serait plutôt positive pour de l'aluminium excédentaire). Ainsi, une atmosphère riche en oxygène serait propice à l'apparition d'une charge fixe globalement négative, alors qu'elle serait plutôt positive si la balance est du côté de l'aluminium. Ce qui est plutôt cohérent avec le procédé PEALD employé ici (pour 80% de de la couche), réputé plus oxydant.



	$V_{FB} [+4V - 4V] (V)$	$Q_{ox} (cm^{-3})$	$\Delta V_{FB} (V)$	$Q_T (cm^{-2}eV^{-1})$
<b>P1</b>	$4.91 \pm 0.44$	$-3.75 \times 10^{18}$	0.312	$1.94 \times 10^{11}$
<b>P2</b>	$3.75 \pm 0.31$	$-2.62 \times 10^{18}$	0.294	$1.83 \times 10^{11}$

Tableau 4-1 : estimation de  $V_{FB}$  (pour l'aller +4V-4V de l'hystérésis) via les courbes C-V moyennées sur les  $N$  mesures par plaques de la figure 4-13 (l'écart-type est calculé pour les  $N$  valeurs de  $V_{FB}$ ) et calcul de la densité volumique de charges d'oxyde  $Q_{ox}$  associée. La partie droite du tableau donne quant à elle une estimation de l'amplitude de l'hystérésis C-V [ $\Delta V_{FB} = V_{FB}(aller) - V_{FB}(retour)$ ], ainsi que de la densité surfacique de charge  $Q_T$  associée, piégée à l'interface lors de l'hystérésis.

Enfin (II), la littérature explique qu'il est également possible d'estimer la densité de charge totale piégée à l'interface  $Q_T$  lors de l'hystérésis C-V, à partir de l'amplitude de cette dernière :

$$Q_T = \frac{C_{ox}\Delta V_{FB}}{E_g} \quad (4.15)$$

Avec  $\Delta V_{FB}$  l'écart entre les valeurs de  $V_{FB}$  à l'aller et au retour de l'hystérésis C-V, et  $E_g$  le gap du semiconducteur. Pour les références [176], [181], [237], cette charge correspond à la densité d'électrons piégés à des niveaux d'énergies situés dans le gap du semiconducteur. Plus simplement, Nepal et al. [182] considèrent que le produit  $C_{ox}\Delta V_{FB}/q$  permet d'estimer grossièrement la charge totale piégée pendant le balayage (plus généralement, il est sûrement question des niveaux pouvant répondre à la fréquence de mesure pendant le balayage, qu'ils soient dans le semiconducteur, ou l'oxyde).

La densité moyenne de charges piégées  $Q_T$  ainsi calculée est de l'ordre de  $2 \times 10^{11} cm^{-2}eV^{-1}$  (toujours à partir des courbes C-V moyennes de la figure 4-13, voir la partie droite du tableau 4-1). Ici aussi,  $Q_T$  semble plus faible pour la plaque P2 (il est d'ailleurs possible que cet écart soit sous-estimé, en raison de l'imprécision liée à la détermination expérimentale de  $V_{FB}$ ). Ces valeurs sont plutôt cohérentes avec l'ordre de grandeur de la littérature  $\sim 10^{11} - 10^{12} cm^{-2}eV^{-1}$  [181], [182], [238].

D'après ces analyses, la couche d'oxyde se chargerait électriquement pendant les mesures. Toutefois, l'effet est visiblement amoindri pour la plaque P2 (prétraitement  $NH_4OH$ ), et la charge d'interface piégée lors de l'hystérésis C-V réduite. Or, les deux couches diélectriques devraient être identiques puisque le dépôt (PE)ALD avait été effectué en même temps sur P1 et P2. Autrement dit, le prétraitement  $NH_4OH$  est l'élément différenciant au premier ordre. Il semble permettre la génération d'une interface de meilleure qualité avec le GaN, tout en améliorant la qualité globale de la couche d'alumine.

C'est un résultat important, qui semble appuyer les précédentes observations du chapitre 3. En effet, ces dernières évoquaient la possibilité pour une nucléation de couche ALD- $Al_2O_3$  plus homogène sur GaN avec le prétraitement  $NH_4OH$ <sup>69</sup>. Ainsi, la quantité d'états parasites d'interface est certainement réduite, d'où les tendances observées ici. D'autre part, cette interface optimisée permettrait la génération d'une couche d'alumine avec globalement moins de défauts intrinsèques, ou tout du moins pour ces premiers nanomètres.

#### 4.4.3 Estimation d'une densité d'états d'interface

Enfin, la méthode de Terman (décrite en partie 4.2.3) peut permettre d'estimer la densité d'états d'interface en fonction de l'énergie dans le gap ( $D_{it}$ ) pour des mesures C-V hautes fréquences. Le calcul de  $D_{it}$  est ici effectué à partir des caractéristiques C-V moyennes de la figure 4-13 (partie

<sup>69</sup> De plus, l'effet du prétraitement  $NH_4OH$  sur la nucléation ALD est peut-être exacerbé sur une surface ayant subi une gravure ICP (ce qui est le cas ici), comme évoqué pour l'InGaN dans le chapitre 3.

4.4.1). La partie retour de l'hystérésis (de -4V à +4V) est utilisée car potentiellement moins parasitée par la charge d'oxyde. Les graphiques de la figure suivante illustrent les caractéristiques  $\psi_s(V_G)$  ainsi extraites et les  $D_{it}$  associées.

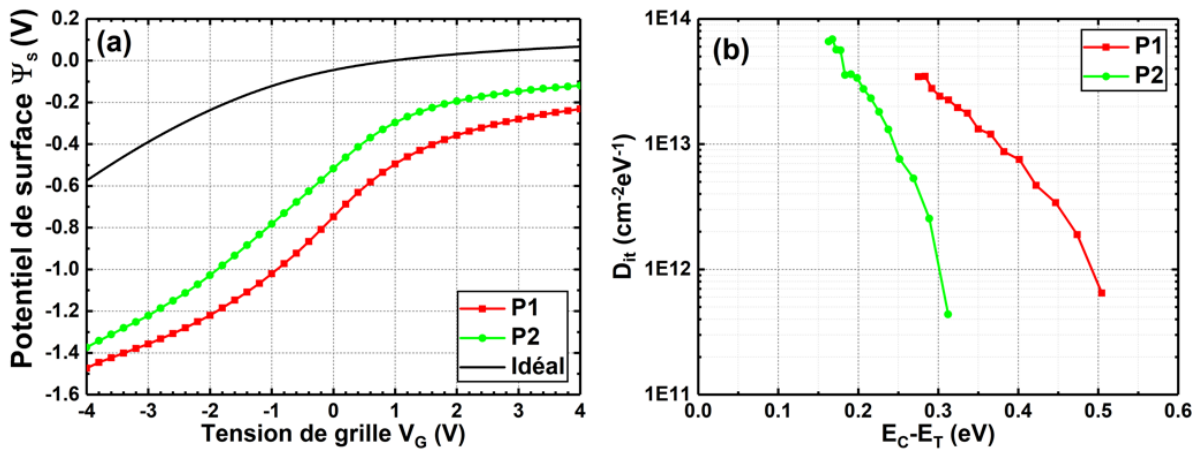


Figure 4-18 : (a) caractéristiques  $\psi_s(V_G)$  calculées pour P1 et P2 et (b) densités d'états d'interface  $D_{it}$  estimées via la méthode de Terman en fonction de l'écart à la bande de conduction, pour les niveaux peu profonds seulement ( $0 < E_C - E_T < 0.5eV$ ).

Pour les deux plaques, la  $D_{it}$  augmente significativement près du minimum de la bande de conduction. Cela traduit la présence d'une quantité importante de niveaux peu profonds, ce qui semble en accord avec la littérature (voir la figure 4-19 ci-après). Cependant, le profil de distribution semble nettement moins profond pour la plaque P2 comparativement à P1 : la densité à  $0.3eV$  de la bande de conduction passe de  $3 \times 10^{13} cm^{-2}eV^{-1}$  pour P1, à  $5 \times 10^{11} cm^{-2}eV^{-1}$  environ pour P2. Il s'agit de résultats cohérents avec les précédentes observations : bien que la  $D_{it}$  soit élevée pour les deux plaques, elle diminue tout de même de près de 2 ordres de grandeur lorsque le prétraitement  $NH_4OH$  est effectué avant dépôt de la couche ALD d'alumine.

Ces valeurs de  $D_{it}$  élevées sont plutôt cohérentes avec celles des références (a), (b), (c), ou (d) de la figure 4-19 ci-après. La littérature suggère qu'une densité d'états d'interface élevée pourrait être associée à la présence d'hydrogène [239], ou encore à une couche d'interface de type  $GaO_xN_y$  [240]. Long et al. [180] expliquent également qu'une forte densité d'états peu profonds peut être associée à des pièges de « bordure », spatialement localisés dans l'oxyde, mais très proches de l'interface, et à une position énergétique proche des bords de bandes. Des porteurs pourraient y transiter par effet tunnel depuis les bords de bandes lors de l'accumulation, sous l'oscillation du signal alternatif. Des lacunes oxygènes dans la couche ALD pourraient conduire à de tels niveaux [236], ce qui, dans notre cas, semble dépendre de la qualité de l'interface (et donc du prétraitement).

Certaines équipes effectuent un double nettoyage avant dépôt et observent des  $D_{it}$  significativement plus faibles (fig. 4-19.f [241]). Hossain et al. [181] rapportent notamment des variations de  $D_{it}$  significatives selon les prétraitements HF,  $(NH_4)_2S$  ou encore de type piranha (fig. 4-19.a). Ce qui est plutôt cohérent avec la tendance observée entre P1 et P2, et souligne l'importance de la préparation de surface avant dépôt de la couche ALD de passivation. Certains parviennent également à réduire significativement la  $D_{it}$  moyenne par recuit post-dépôt de la couche d'alumine à haute température (700-800°C) [205]. Cependant, il est suggéré de ne pas excéder 800°C pour éviter des phénomènes d'inter-diffusion ou de réactions chimiques d'interface. Ce que souligne la référence [240], expliquant que des complexes lacunes  $V_{Ga}-O$  se formeraient dans le cas d'atmosphère très oxydante, notamment si le recuit est trop long.

La littérature est cependant unanime quant aux limites des méthodes hautes fréquences à température ambiante. Dans le cas du GaN, seul les pièges peu profonds ont des temps caractéristiques suffisamment faibles pour répondre au signal alternatif. En raison des temps d'émissions trop grands (et du taux de génération très faible de porteurs minoritaires), les électrons piégés plus profondément dans le gap ne seraient donc pas dé-piégés sans stimulation extérieure. Ainsi, l'état de charge de tels niveaux ne changerait quasiment pas avec le balayage en tension et seule la dynamique des niveaux peu profonds pourrait être observée en C-V « classique » à 300K. Par conséquent, des techniques alternatives de C-V photo-assistées ou à haute température seraient donc requises [238], [181], [205], [242]. Une exposition UV appliquée lors du régime de déplétion profonde permettrait en effet de générer des paires électrons-trous, procurant ainsi les porteurs minoritaires requis au dépiégeage des niveaux profonds par recombinaisons [238]. La température permettrait également d'accélérer la dynamique de piégeage/émission des porteurs [243]. Il serait aussi possible d'effectuer des mesures de capacités transitoires dépendantes du temps comme la DLTS ou la DLOS<sup>70</sup> [243],[239]. Ainsi, bien que la méthode de Terman puisse permettre de faire des estimations de  $D_{it}$  parfois consistantes avec d'autre techniques (fig. 4-19.b, [239]), elle sera dans tous les cas limitée aux pièges peu profonds, et sera parasitée par la présence de charges fixes dans l'oxyde. Certains estiment que la  $D_{it}$  est sous-estimée via Terman [239], [205], d'autres plutôt surestimée [241], notamment si des courants de fuite significatifs sont à déplorer [233].

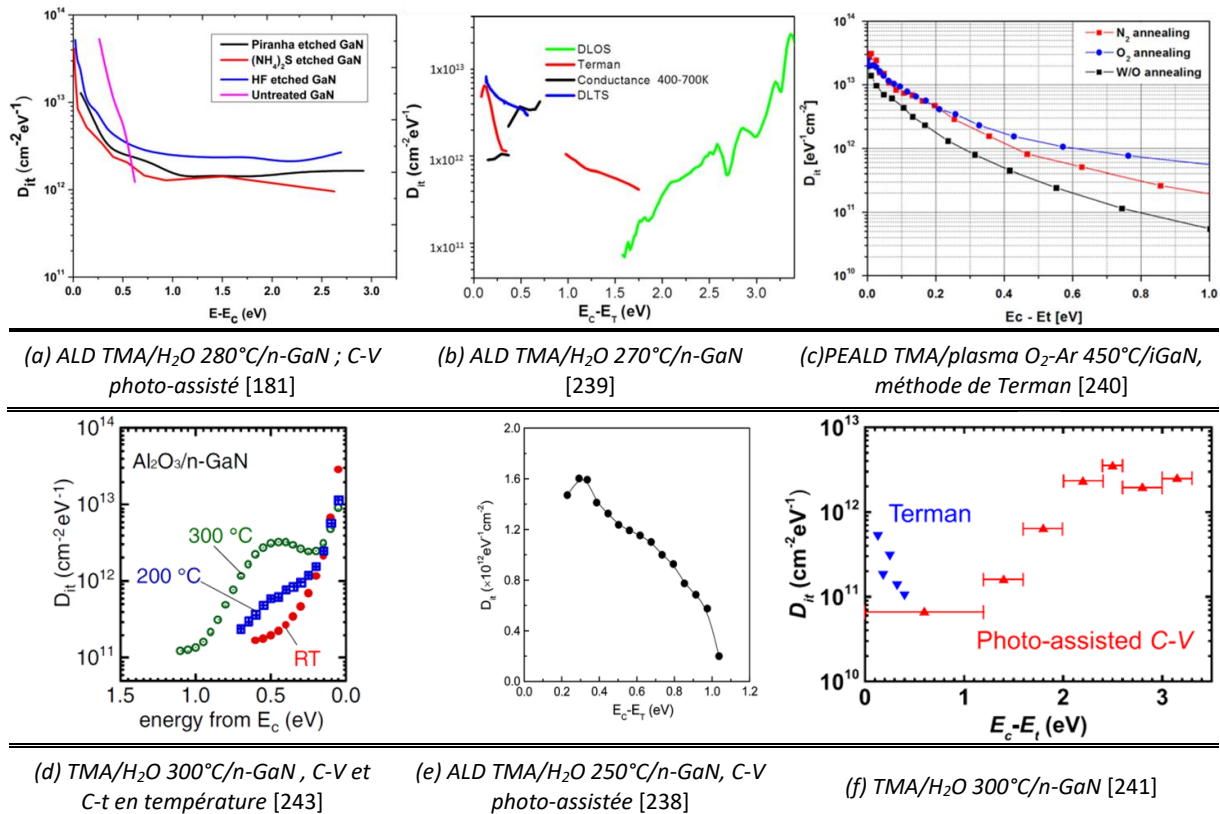


Figure 4-19 : données de la littérature pour l'estimation de  $D_{it}$  en C-V pour des condensateurs MIS Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN.

<sup>70</sup> DLT(O)S : Deep Level Transient (Optical) Spectroscopy.

## 4.5 Conclusion et limitations

Le comparatif présenté ici souligne l'importance d'un simple traitement  $\text{NH}_4\text{OH}$  avant le dépôt ALD d'une couche d'alumine de passivation. Les niveaux de fuite sont réduits et la charge piégée dans l'oxyde ou à l'interface est nettement plus faible. Il semblerait donc que le prétraitement participe à générer une interface de meilleure qualité, ce qui permettrait la croissance d'une couche avec moins de défauts, au moins sur ces premiers nanomètres. Nous avons pu voir lors du précédent chapitre que la cinétique de nucléation du TMA sur le GaN semblait moins dépendante du traitement de surface initial que l'InGaN. En revanche, la morphologie de la couche pouvait être modifiée, suggérant toutefois des subtilités quant aux mécanismes de croissance de la couche. Ce qui pourrait être cohérent avec les tendances observées ici : la morphologie de croissance lors des premiers cycles est peut-être plus uniforme lorsque le prétraitement  $\text{NH}_4\text{OH}$  est effectué, ce qui participerait à la génération d'une interface de meilleure qualité avec le GaN. De plus, il est fort possible que la surgravure ICP effectuée ici dans le plan des condensateurs MIS avant passivation (à la différence des flancs de gravure des  $\mu\text{LED}$ ) conduise à une densité  $D_{it}$  plus élevée, mais rende également la qualité de l'interface plus dépendante au prétraitement d'avant dépôt.

Bien évidemment, nous aurions souhaité caractériser d'autres solutions de passivation plus optimisées, ce qui s'est avéré délicat du point de vue de la réalisation expérimentale. De plus, c'est l'InGaN le matériau critique des  $\mu\text{LED}$  en termes de recombinaisons SRH. Cependant, comme le p-GaN, il s'agit également d'un matériau peu conducteur, ce qui peut poser différents problèmes quant à la réalisation de condensateurs MIS (résistance série très grande, contact Schottky...), ce que nous avons pu vérifier lors d'une étude C-V préliminaire.

Le procédé technologique est donc relativement complexe et couteux en temps. Nous avons également pu voir que nos analyses étaient éloignées de la caractéristique C-V idéale, vraisemblablement en raison de divers effets parasites (faible tenue en tension, composants fuyants, forte dispersion sur les plaques, charges d'oxydes, forte  $D_{it}$ ...). D'ailleurs, il est possible que la conception des condensateurs, de type peignes interdigités, en soit partiellement responsable (le standard dans la littérature est plus généralement la capacité circulaire, qui est plus simple). De plus, pour sonder les états profonds du GaN (potentiellement les plus problématiques pour les  $\mu\text{LED}$ ), il serait nécessaire d'utiliser des techniques alternatives (CV photo-assistées, CV en température ou transitoire...), ce qui complexifie d'avantage la méthodologie.

Par conséquent, bien que les analyses de ce chapitre aient tout de même permis de souligner un résultat important, nous avons ensuite décidé de nous concentrer sur la mise en place de boucles d'études plus courtes, basées sur des caractérisations de cathodoluminescence sur mésas  $\mu\text{LED}$ , et qui font l'objet du dernier chapitre de cette thèse.



---

# Chapitre 5

## Etude de l'efficacité de luminescence de mésas $\mu$ LED en fonction de la passivation

### 5.1 Introduction

---

Les différentes analyses de surfaces menées pendant cette thèse ont permis d'étudier les couches de passivation d'un point de vue physico-chimique, et ce, qu'il s'agisse des propriétés de l'interface (stœchiométrie, oxydation ...) ou de la problématique du dépôt et de la croissance de la couche en elle-même. Les caractérisations électriques effectuées par mesure de capacités ont permis de souligner l'importance du traitement de surface avant dépôt pour la génération d'une interface diélectrique-semiconducteur de bonne qualité.

La finalité de cette thèse étant d'améliorer l'efficacité EQE des  $\mu$ LED GaN/InGaN, caractériser directement des structures  $\mu$ LED constitue le meilleur moyen pour évaluer la pertinence d'une passivation. L'idéal serait évidemment de faire des caractérisations d'électroluminescence (EL) sur des composants  $\mu$ LED finis, par exemple de type CC (*Conventional Chip*). Cela nécessite une réalisation technologique complexe et coûteuse en temps, qui, par voie de conséquence, impliquera nécessairement une sélection restreinte de variantes.

Pour se rapprocher le plus possible d'une structure  $\mu$ LED finie, tout en minimisant le besoin de réalisation technologique, nous avons donc décidé de privilégier la mise en place de boucles d'étude courtes des mésas  $\mu$ LED par des caractérisations de cathodoluminescence (CL). Contrairement à l'électroluminescence, ce type de mesures ne nécessite pas de contacts électriques (une simple gravure de singularisation est requise), mais permet tout de même d'accéder aux propriétés de luminescence des mésas  $\mu$ LED, ce qui touche le cœur de la problématique : améliorer l'efficacité des  $\mu$ LED à émettre de la lumière.

Ainsi, ce chapitre décrira tout d'abord la méthodologie mise en place, en présentant les échantillons utilisés et la caractérisation. Ensuite, une seconde partie expérimentale présentera les résultats des caractérisations menées sur un échantillon référence. Différentes problématiques seront identifiées, sur la base desquelles nous avons construit une méthodologie pour ensuite faire ressortir un comparatif large entre différentes solutions de passivation. Enfin, la dernière partie présentera des études complémentaires pour valider nos analyses, notamment par comparaison avec des mesures de temps de vie, avant de conclure quant aux résultats de ce chapitre, et aux limitations de notre étude.

### 5.2 Méthodologie

---

#### 5.2.1 Réalisation d'un masque pour l'étude de la luminescence en cycles courts

Nous avons conçu et fait fabriquer un masque de photolithographie relativement basique à un seul niveau, dont l'objectif est de permettre l'étude de la luminescence de mésas  $\mu$ LED gravées en cycles courts. Des échantillons petits devaient être fabriqués ( $\sim 1\text{cm}^2$ ), afin d'offrir la possibilité d'en placer plusieurs sur le porte-échantillon de l'équipement de caractérisation utilisé. Nous avons donc

conçu un champ carré d'environ 3.2mm de côté, présentant des motifs carrés et ronds, de dimensions comprises entre 200 $\mu$ m et 1 $\mu$ m, de type méssa ou de type trou (voir figure 5-1 ci-après).

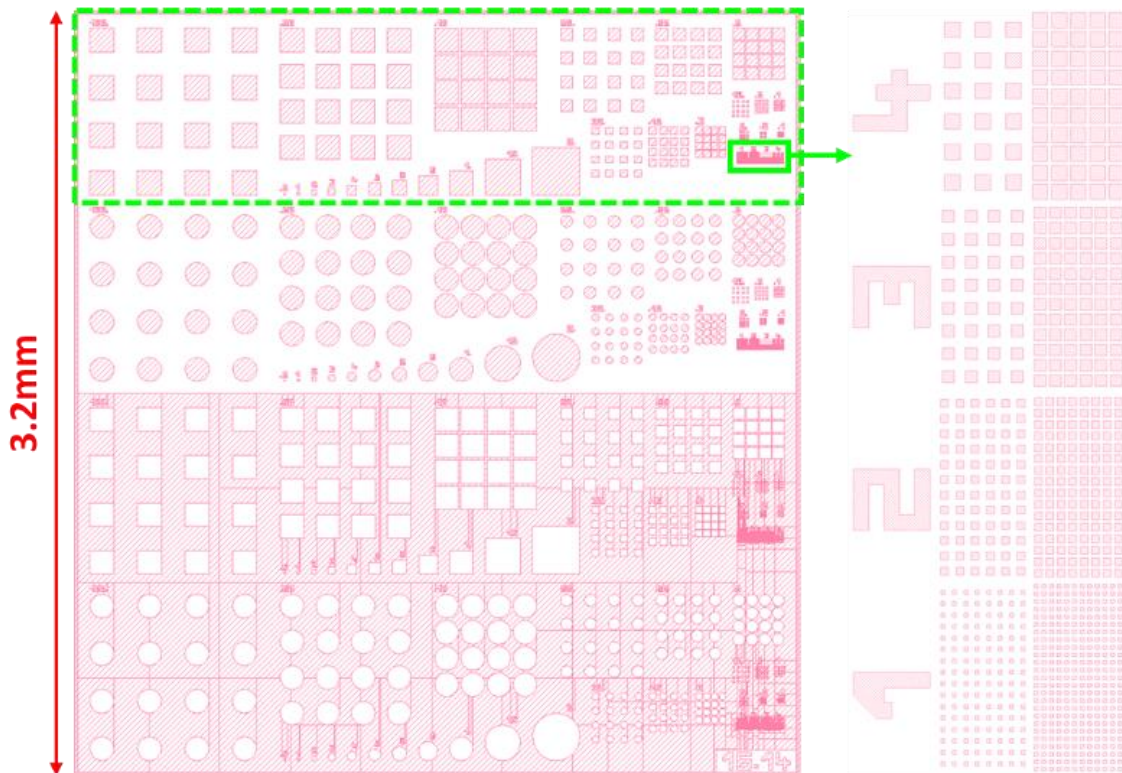


Figure 5-1 : capture d'écran d'un champ depuis le fichier type «gds » associé au masque de photolithographie utilisé, et zoom sur la zone des mésas carrées de taille inférieure à 4 $\mu$ m (après une rotation à gauche de 90°).

Le masque est basé sur un bloc type (encadré en pointillés verts sur la figure 5-1) dont la maille élémentaire est reproduite 4 fois, respectivement avec des mésas carrées ou rondes, ou avec des trous carrés ou ronds. Ce bloc type comprend 5x3 matrices carrées de 4x4 motifs. La largeur L d'un motif unitaire est de 100, 50, 30, 10 ou 5 $\mu$ m respectivement pour chacune des 5 séries. Les 3 matrices d'une même série diffèrent par leur pas (L, L/2, L/10). Une bande de 11 motifs unitaires en ligne est également présente (la largeur des motifs varie entre 200 et 5 $\mu$ m). Enfin, le champ comprend une dernière zone avec des motifs de tailles inférieures ou égales à 4 $\mu$ m (partie droite de la figure 5-1). Dans cette zone, des motifs de 4, 3, 2 et 1 $\mu$ m sont groupés par tailles en matrices, et ce pour deux pas différents à chaque fois.

## 5.2.2 Fabrication des échantillons et traitements de passivation

La même épitaxie LED bleue commerciale (100mm) que celle des condensateurs est utilisée pour la fabrication des mésas  $\mu$ LED (voir description de l'épitaxie n°4 du chapitre 2). Par soucis de simplification, nous avons choisi d'utiliser une recette de gravure plasma ICP-RIE déjà optimisée au sein du CEA-LETI. Ainsi, après dépôt d'un masque dur (HM pour *Hard Mask*) SiO<sub>2</sub> de 1 $\mu$ m d'épaisseur (PECVD) puis structuration de ce dernier selon le masque précédemment décrit, une gravure ICP-RIE Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>/Ar a été effectuée jusqu'à singulariser la zone active des multi-puits quantiques. D'après des analyses SIMS, la couche de n-GaN débute à partir de 0.8–0.9 $\mu$ m de profondeur. La profondeur de gravure était donc fixée approximativement à 1–1.1 $\mu$ m avec une marge (la couche de n-GaN étant suffisamment épaisse). Enfin, afin de pouvoir caractériser les mésas en cathodoluminescence, le masque dur en SiO<sub>2</sub> a été retiré par gravure chimique BOE<sup>71</sup> (10minutes).

<sup>71</sup> De l'anglais *Buffered Oxide Etch*, solution à base d'acide fluorhydrique (HF).



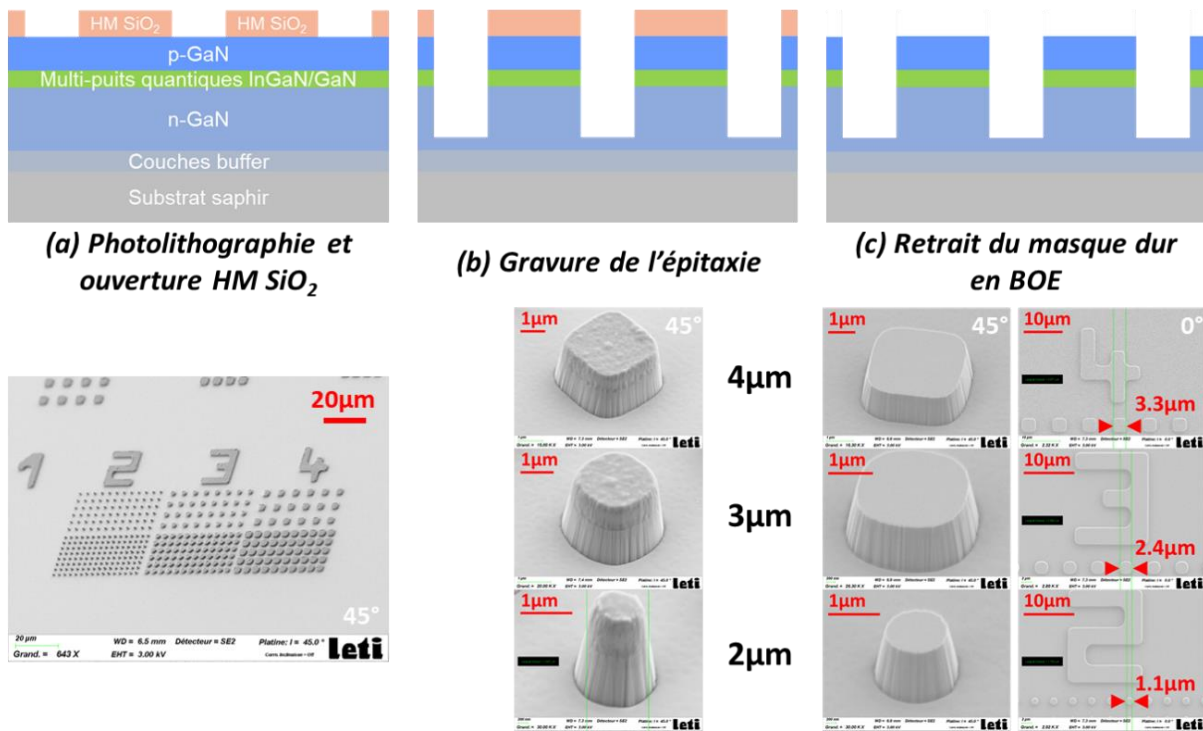


Figure 5-2 : description des étapes de fabrication (après dépôt  $\text{HM SiO}_2$  pleine plaque) et clichés MEB associés pour la zone des mésas carrées  $\leq 4\mu\text{m}$  (les deux colonnes d'images de l'étape c donnent les vues MEB pour deux angles différents).

La profondeur de gravure estimée en fin de fabrication est de  $1.15\mu\text{m}$ , avec une pente sur les flancs d'environ  $80^\circ$ . Comme l'illustrent les images MEB (Microscopie Electronique à Balayage) de la figure 5-2, les motifs de la plus petite dimension de  $1\mu\text{m}$  ne sont pas résolus en lithographie, et les motifs carrés de 2 et  $3\mu\text{m}$  présentent des coins arrondis. C'est très certainement dû à un manque de résolution lié à l'équipement (arrondi des angles) et à une légère sur-gravure du masque dur (effets plus accentués dans le cas des motifs les plus petits). Ceci est cohérent avec l'écart observé à la largeur théorique des motifs : pour les mésas carrées de  $4\mu\text{m}$  sur le masque, la largeur réelle est  $\sim 3.3\mu\text{m}$ .

Après dépôt d'une couche de résine de protection, la plaque a ensuite été découpée en échantillons unitaires d'environ  $0.85 \times 0.85 \text{ cm}^2$ . Seuls les échantillons situés dans un carré d'environ 5 cm de côté au centre de la plaque ont été utilisés pour nos analyses, ce qui laisse déjà la possibilité de réaliser à minima 36 variantes de passivation par plaque de 100mm. Enfin, la première étape de tous les traitements de passivation consistait à faire un retrait de la résine de protection et un nettoyage de la pollution organique par bains successifs dans de l'acétone avec des ultra-sons, dans de l'éthanol puis dans l'alcool isopropylique (IPA), avant un séchage avec du diazote. Un échantillon à ce stade de la fabrication est à l'état référence. Les différentes variantes de passivation détaillées dans le chapitre 2 ont ensuite été effectuées.

A l'exception de l'étape de gravure ICP de l'épitaxie et de la gravure chimique en BOE, j'ai pu réaliser intégralement la fabrication des différents échantillons étudiés ici, ainsi que leurs traitements de passivation (ayant été formé sur les différents équipements au préalable pour la fabrication des condensateurs MIS). De même, toutes les caractérisations présentées dans ce chapitre ont été effectuées et traitées par mes soins, à l'exception des mesures de temps de vie de la fin du chapitre.

## 5.2.3 Caractérisations de cathodoluminescence en température

### 5.2.3.1 La cathodoluminescence et l'effet de la température

L'objectif était ensuite de caractériser les propriétés de cathodoluminescence (CL) des différents échantillons en fonction de la température, afin d'évaluer l'effet des différentes variantes de passivation à l'étude. La CL se produit lorsqu'un électron très énergétique interagit avec les électrons de valence du semiconducteur en leur cédant une partie de son énergie cinétique, les excitant alors dans la bande de conduction. Une, ou plusieurs paires électrons-trous sont ainsi générées, et peuvent se recombiner par émission de photons, généralement caractéristiques des transitions permises par le semiconducteur. Ainsi, coupler un MEB avec un photodétecteur peut permettre de faire des cartographies de l'activité optique de l'échantillon. Nous avons choisi d'utiliser la CL car elle présente certains avantages :

- Un faisceau d'électrons peut être focalisé très localement, puisque la limite de diffraction dépendra de la longueur d'onde des électrons, très faible par rapport aux longueurs d'ondes optiques généralement utilisées en photoluminescence (PL). Bien sûr, le volume d'émission des photons ne dépendra pas que de ça (et donc la résolution), ce qui sera discuté ultérieurement.
- Par définition, la CL n'est pas dépendante de l'énergie du faisceau laser comme en PL, ce qui permet l'acquisition de spectres étendus en longueurs d'onde, et non parasités par le pic laser. De plus, la CL permet un contrôle de la profondeur de sonde dans le matériau, comme nous pourrons le voir dans une prochaine section.

Il est important de noter que la CL assure par définition une parfaite balance de charge, c'est-à-dire qu'à chaque électron correspond un trou. Or, ce n'est pas le cas en électroluminescence (EL), et en particulier pour les LED à base de GaN qui souffrent d'un *overflow* électronique malgré la présence d'une EBL. De plus, en EL, la balance de charge évolue en fonction du régime de fonctionnement.

Lorsque l'agitation thermique  $k_B T$  décroît, le temps d'émission des porteurs piégés depuis des niveaux parasites dans le gap augmente, jusqu'à devenir très grand. Une fois remplis, les niveaux pièges sont alors considérés « gelés », par analogie à la basse température, et n'impactent (quasiment) plus l'efficacité de luminescence du matériau. Ainsi, l'efficacité de luminescence (ou l'IQE) devient meilleure et l'intensité d'émission augmente. En fait, cela est surtout vrai pour les recombinaisons assistées par phonons. De manière plus générale, on peut considérer que si un porteur se retrouve piégé, sa probabilité de réémission vers des bandes permises diminue fortement avec la baisse de température et la profondeur du niveau de défaut dans le gap (le porteur n'est donc plus disponible pour d'autres processus). La statistique SRH sera donc certainement très différente à basse température, mais le taux SRH ne sera jamais nul, bien que pouvant être significativement réduit.

Pour évaluer les variations d'IQE sur la surface d'une méso, notamment à proximité de ses flancs, il est alors pertinent de comparer les intensités d'émission à température ambiante et à basse température. Il est notamment possible d'en déduire un ratio<sup>72</sup> :

- Des cartographies de CL sont effectuées à 300K et à basse température sur la même méso et dans les mêmes conditions (même grandissement et conditions d'injection CL).
- Elles sont réalignées<sup>73</sup> à partir des images MEB générées simultanément à l'acquisition de CL.
- Une troisième image, ratio des deux cartographies (300K/5K) peut alors être obtenue.

Une zone avec peu de défauts devrait présenter une intensité de luminescence fluctuant moins avec la température (et donc le ratio I300K/I5K), ce qui ne sera pas le cas d'une zone fortement impactée par du SRH non radiatif. Ainsi, l'image ratio des cartographies 300K/basse température procure une représentation spatiale des variations de l'efficacité sur la méso. Bien sûr, il s'agit ici d'une efficacité relative, et non absolue (contrairement à l'IQE par exemple), à laquelle il sera fait référence par  $\eta_r$ , pour le reste de ce chapitre. Cette efficacité sera d'autant plus représentative que le comparatif est effectué entre 300K et la température pour laquelle l'intensité atteint sa valeur de saturation, soit

---

<sup>72</sup> cf. thèse Younes BOUSSADI, CEA-LETI, novembre 2018–février 2022, voir notamment la référence [244].

<sup>73</sup> Par exemple en utilisant un logiciel de traitement d'images comme *ImageJ*.

$\eta_r = I(300K)/I_{max}(T)$ . Pour les premières caractérisations, nous avons supposé que c'était le cas pour la température cryogénique de l'hélium liquide à pression atmosphérique, et avons donc effectué les analyses à 300K et à 7K (à +/- 2K près).

Il est finalement important de noter qu'un tel ratio permet également de s'affranchir d'éventuels effets liés à l'extraction de lumière sur la méso. En effet, l'efficacité d'extraction ne dépend pas, à priori, de la température, et comme on a pu le voir lors du chapitre 1, il s'agit d'un facteur multiplicatif qui s'applique sur l'efficacité totale de la LED. Autrement dit, faire le ratio des deux cartographies pour une même méso revient à normaliser par l'efficacité d'extraction.

### 5.2.3.2 Etude de la poire électronique d'interaction

En CL, la quantité d'électrons injectés par unité de temps (courant du faisceau d'électrons), ainsi que l'énergie à laquelle ils sont accélérés (tension) impactent directement les analyses. Tout d'abord, la réponse en luminescence du matériau peut varier selon le régime d'injection (notamment celle des niveaux de défauts, qui auront tendance à saturer à forte injection). D'autre part, lorsqu'un électron très énergétique est injecté dans le matériau, il va exciter les électrons de valence du matériau par collisions successives, générant des paires électrons-trous sur son passage. Plus son énergie initiale est grande, et plus il parcourra de distance dans le matériau avant de se relaxer. Cela participera également à agrandir latéralement la taille de la poire d'interaction : en surface, les électrons sont encore très énergétiques et conservent, en moyenne, une trajectoire parallèle au faisceau d'électron ; très vite, ils perdent en énergie et le volume d'injection s'agrandit. Ainsi, la profondeur sur laquelle des paires électrons-trous sont générées, ou encore la résolution latérale des analyses dépendent directement de la tension d'accélération du faisceau (et bien sûr, du matériau).

Des simulations de type Monte Carlo ont été effectuées avec le logiciel « Casino » pour étudier la génération de paires électron-trou en CL dans le cas de notre épitaxie LED (figure 5-3 ci-après). En dessous de 5kV, les électrons n'ont pas une énergie initiale suffisante pour franchir l'EBL en AlGaIn. A 10kV, il est possible de générer des paires électron-trou en quantité suffisante dans l'ensemble de la zone active. Il est important de noter que le rayon de la poire d'interaction augmente significativement et a très certainement une taille maximale de l'ordre de 500nm, ce qui limitera la résolution des analyses (tous les photons sont collectés par le détecteur, sans distinction de provenance). Il est important de noter que cette résolution dépendra également de la longueur de diffusion latérale des paires électron-trou dans les puits.

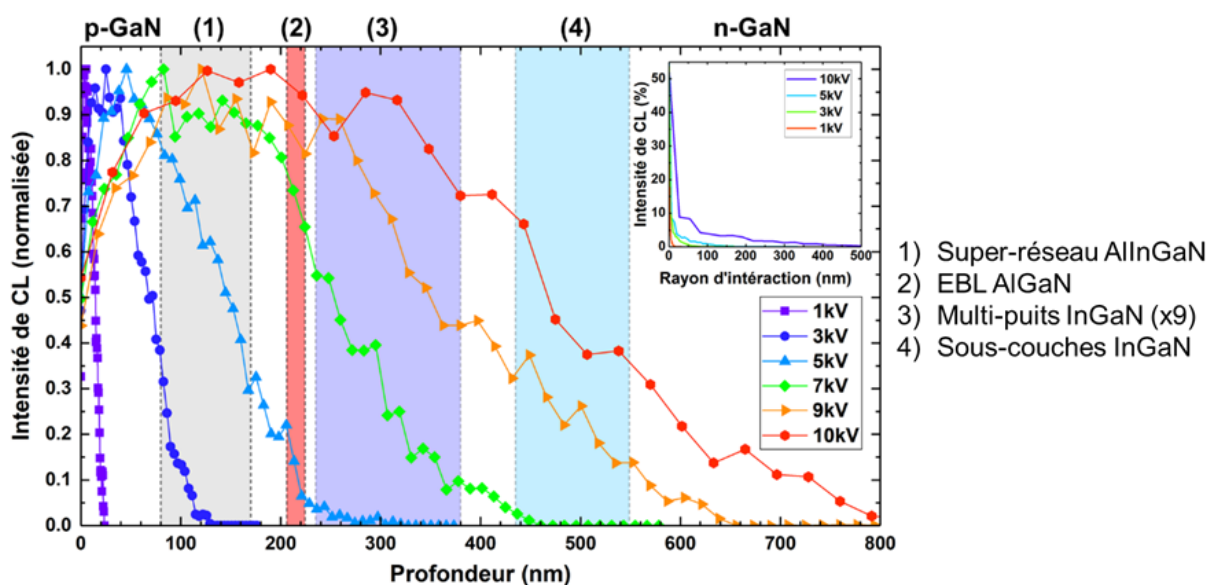


Figure 5-3 : simulation effectuée sur le logiciel « Casino » de l'intensité de cathodoluminescence en fonction de la profondeur dans la couche ou du rayon de la poire électronique d'interaction (insert).

## 5.3 Etude de mésas LED références en cathodoluminescence

### 5.3.1 Analyses préliminaires

#### 5.3.1.1 Cartographies à différentes tensions d'accélération

Les premières analyses de CL ont été réalisées en collaboration avec l'institut Néel de Grenoble<sup>74</sup>, afin de confirmer les simulations Casino. Les cartographies présentées ci-après ont été effectuées sur une méso de  $4\mu\text{m}$  d'un échantillon au stade référence, pour différentes tensions d'accélération, et à basse température (hélium liquide). Ces cartographies sont directement intégrées pendant l'acquisition sur une bande spectrale de  $25\text{nm}$  centrée à  $450\text{nm}$  (l'émission théorique de la zone active). La résolution est de  $1024 \times 884$  pixels (la sensibilité du photo-détecteur est ici variable car la tension d'accélération varie entre  $3\text{kV}$  et  $30\text{kV}$ ).

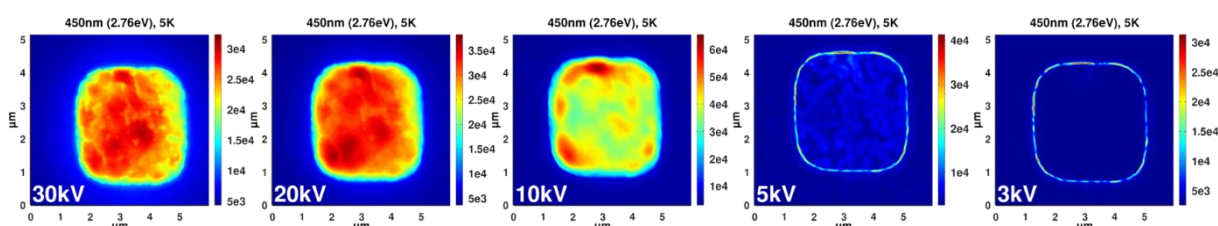


Figure 5-4 : cartographies d'intensité de CL intégrées à  $450\text{nm}$  ( $\Delta\lambda=25\text{nm}$ ) effectuées sur une méso de  $4\mu\text{m}$  de l'échantillon référence à  $5\text{K}$ , pour différentes tensions d'accélération du faisceau d'électrons.

Pour des tensions d'accélération inférieures à  $10\text{kV}$ , l'intensité de luminescence observée en surface de la méso était très faible. Cela suggère que la paire électronique est principalement localisée dans le p-GaN, et les paires électrons-trous générées ne traversent pas l'EBL, conformément aux simulations. Nous avons donc décidé de travailler à  $10\text{kV}$  pour le reste des analyses (travailler à plus haute tension ne présentait pas d'intérêt en raison de la perte de résolution associée).

Les cartographies à  $5\text{kV}$  et  $3\text{kV}$  se distinguent par la présence d'un liseré plus intense en bord de pixel, lié à la pente de gravure sur les flancs des mésas. La largeur du flanc apparent en vue de dessus n'étant pas nulle (contour clair sur le cliché MEB de la figure 5-5.a ci-après), l'injection du faisceau d'électrons sera directement localisée sur la zone des puits quantiques exposée au niveau des flancs. Ce liseré d'intensité élevée peut induire un mauvais contraste, notamment pour la cartographie acquise à  $5\text{kV}$ . En appliquant une échelle d'intensité réduite pour ces deux cartographies, une distribution d'intensité inhomogène se distingue sur la surface de la méso à  $5\text{kV}$  (fig. 5-5.b). La paire électronique est localisée majoritairement dans le p-GaN à  $5\text{kV}$  (voir les simulations de la fig. 5-3). Il pourrait donc s'agir de la recombinaison de paires électron-trou ayant diffusées jusque dans la zone active (pour rappel, on regarde spécifiquement l'émission à  $450\text{nm}$  ici). Comme la mobilité des porteurs dépend du dopage, ces fluctuations d'intensité pourraient être représentatives de fluctuations du dopage dans le p-GaN. Cependant, en raison de la présence de l'EBL, il paraît plus plausible que ces fluctuations soient causées par des zones de défauts (notamment dans l'EBL), ou simplement par des variations locales de l'épaisseur totale de p-GaN (une faible portion de la paire atteindrait les puits très localement). De manière générale, cela permet de souligner la présence d'inhomogénéités dans l'épitaxie.

<sup>74</sup><https://neel.cnrs.fr/>



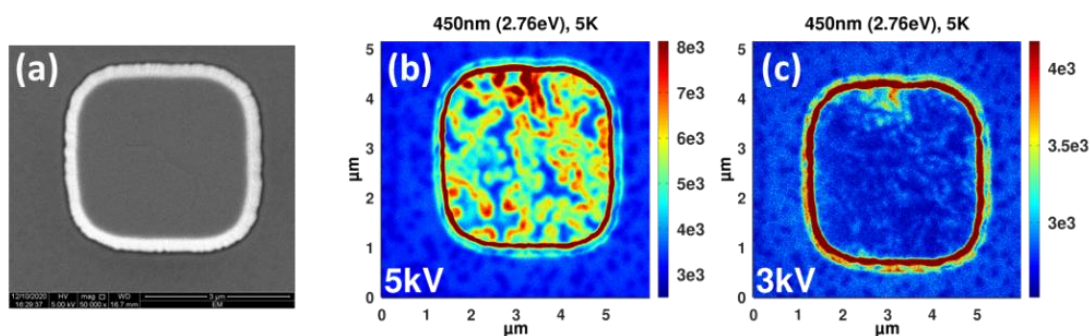


Figure 5-5 : (a) image MEB de la méso de  $4\mu\text{m}$  de référence et cartographies de CL à (b) 5kV et (c) 3kV de la figure 5-4 précédente mais avec une échelle d'intensité réduite.

### 5.3.1.2 Etude comparative pour différentes tailles de mésas

Des mésas références de différentes tailles ont ensuite été cartographiées à température ambiante ainsi qu'à basse température (5K), comme l'illustre la figure 5-6 ci-après. L'intégration spectrale à 450nm ainsi que la résolution en nombre de pixels sont inchangées, mais la tension d'accélération est fixée à 10kV à la suite des premiers résultats. En raison des différences d'intensité observées entre la basse température et 300K, le courant seuil de sensibilité du photodétecteur avait été fixé à  $10\mu\text{A}$  à 5K, et à  $2\mu\text{A}$  à 300K. Une telle variation n'est pas idéale pour l'évaluation de  $\eta_r$  et par conséquent, pour les prochaines analyses, ce paramètre sera fixé communément aux deux températures. Pour le cas présent, l'efficacité relative sera nécessairement surévaluée, ce qui explique d'ores et déjà les valeurs supérieures à 1 pour certaines cartographies.

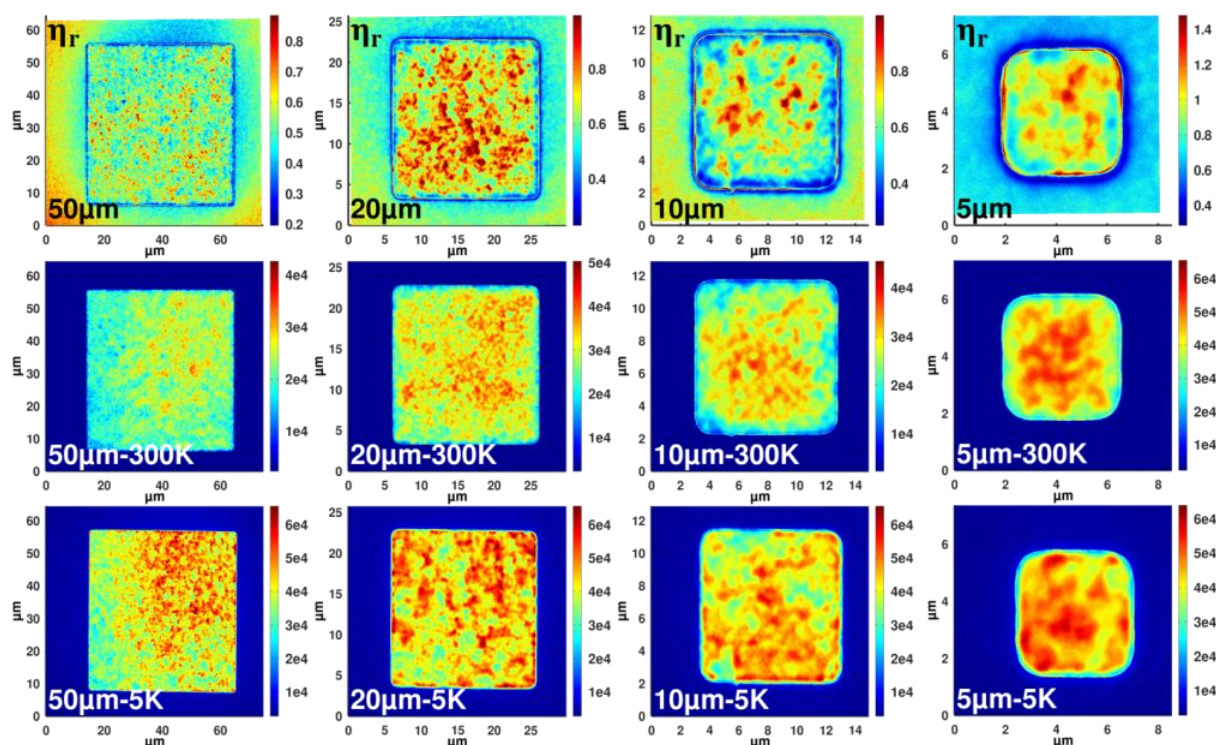


Figure 5-6 : cartographies de  $\eta_r$  et d'intensité de CL à 300K et 5K, à 450nm ( $\Delta\lambda=25\text{nm}$ ) et 10kV, pour des mésas de  $50\mu\text{m}$ ,  $20\mu\text{m}$ ,  $10\mu\text{m}$  et  $5\mu\text{m}$  de l'échantillon référence.

Une section d'intensité plus faible est visible en périphérie des pixels, notamment sur les cartographies de l'efficacité relative  $\eta_r$  (ce phénomène sera exploré plus en détails dans la partie 5.4). Cela est peu visible à 5K, mais apparaît davantage à 300K et pour les pixels les plus petits, ce qui est cohérent avec une concentration de défauts accrue sur les flancs. La largeur de cette section « critique » semble visuellement conséquente : environ 1 à  $2\mu\text{m}$  d'après les cartographies du pixel de

10 $\mu$ m (300K ou  $\eta_r$ ). La luminescence du pixel de 5 $\mu$ m est donc peut-être impactée par les défauts de bords dans sa globalité ou presque, ce qui justifierait le gradient d'intensité plus modéré observé en bordure de ce pixel. D'autant plus que des effets d'extraction sont peut-être à l'œuvre, ce qui sera davantage discuté ultérieurement.

De manière générale, l'intensité d'émission de la zone active est peu homogène sur la surface des mésas, même à 5K, ce qui est cohérent avec les premières observations. La distribution en intensité observée ici à 10kV paraît tout de même différente de celle observée précédemment pour la cartographie à 5kV (fig. 5-5.b). Il est donc plausible que ces inhomogénéités résultent de différents effets combinés : défauts et variations d'épaisseur dans le p-GaN ou dans le l'EBL, présence de défauts ou d'inhomogénéités dans les puits InGaN... (notamment de type *v-pits*, comme le montraient les analyses STEM du chapitre 3).

Ce problème d'inhomogénéité est récurrent sur les pixels analysés, auquel s'ajoute une dispersion significative entre mésas, comme l'illustre les cartographies en vue large effectuées pour la zone des mésas de 2 $\mu$ m ci-après (fig. 5-7). Une telle dispersion entre les  $\mu$ LED sera accentuée par la réalisation technologique d'un micro-écran, ce qu'il faudra compenser par un schéma d'adressage des pixels complexe, et participera à limiter la résolution de l'écran. L'optimisation de la qualité et de l'uniformité de l'épitaxie LED constitue donc un verrou technologique majeur à ne pas négliger.

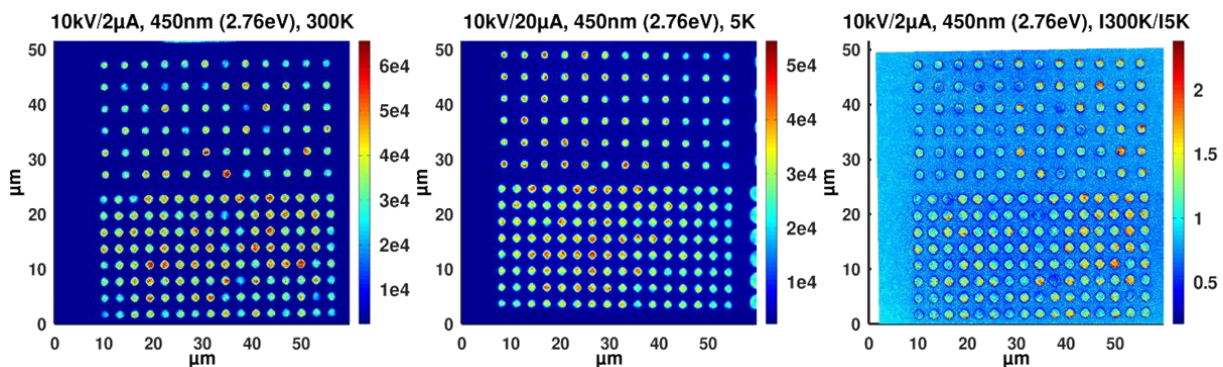


Figure 5-7 : cartographies en intensité de CL intégrées à 450nm ( $\Delta\lambda=25$ nm) en champ large sur la zone des mésas de 2 $\mu$ m, à 300K, 5K et en efficacité relative  $\eta_r$  (1300K/15K).

Ces différentes problématiques soulignent la nécessité de mettre en place une méthode efficace pour faire du comparatif entre les échantillons, impliquant un minimum de statistiques. Dans le cas de notre étude, il ne sera pas non plus pertinent d'étudier des mésas dont la taille est supérieure à 10 $\mu$ m : la résolution spatiale est moins bonne (pour un nombre de points identique), et la longueur d'onde centrale du spectromètre tend à se décaler significativement si la taille de champ scannée est trop grande, comme l'illustre la cartographie de la méssa de 50 $\mu$ m (l'intensité à 450nm fluctue lors du balayage, car le spectromètre se décale progressivement du pic d'intérêt, cf. fig. 5-6).

## 5.3.2 Mesures hyper-spectrales

### 5.3.2.1 Conditions d'analyse

Des analyses ont ensuite été effectuées avec l'équipement de CL Attolight de la PFNC<sup>75</sup> du CEA Grenoble. Le canon à électron du MEB est à émission de champ, et la tension du faisceau d'électrons peut être fixée entre 3kV et 10kV pour une taille de sonde inférieure à 3nm. Le courant de sonde peut être modulé entre la centaine de pA et la centaine de nA grâce à deux lentilles électromagnétiques et à l'ouverture variable de la colonne du MEB (25–100 $\mu$ m). Cet équipement permet notamment la réalisation de cartographies hyper-spectrales : en chaque point (pixel) de la cartographie, un spectre

<sup>75</sup><https://www.minatec.org/fr/recherche/plates-formes-dediees/plate-forme-nanocaracterisation/>

complet de luminescence est collecté. Pour cela, un microscope optique est monté le long de l'axe du MEB pour une meilleure collection des photons (ouverture numérique : 0.7). Pour chaque pixel de l'image MEB, le signal optique passe par un spectrophotomètre de 320 mm de focale équipé d'un réseau de 150 lignes/mm blazé à 500 nm, puis est détecté par une caméra CCD (*Charge Coupled Device*: récepteurs à transferts de charge) dans la gamme spectrale 300nm–1000nm. Le porte échantillon est un cryostat qui permet de travailler à des températures comprises entre 5 et 350 K.

Toutes les analyses de CL présentées dans le reste de la thèse et effectuées avec cet équipement sont réalisées avec les mêmes paramètres : tension d'accélération fixée à 10kV, conditions d'injection identiques (ouverture de 50 $\mu$ m utilisée, soit une valeur du courant d'environ 5nA), résolution de 128x128 pixels<sup>76</sup> par cartographie (pour un champ typique d'environ 5x5 $\mu$ m<sup>2</sup>, comme sur la plupart des cartographies à suivre, cela correspond à une taille de pixel d'environ 40nm de coté) et temps d'acquisition sur le photodétecteur fixé à 1ms.

Il est également possible d'acquérir une image MEB des électrons secondaires simultanément à la cartographie de CL. Les deux images sont donc parfaitement alignées, ce qui peut permettre de déterminer la position du contour de la méso, avec une très bonne précision.

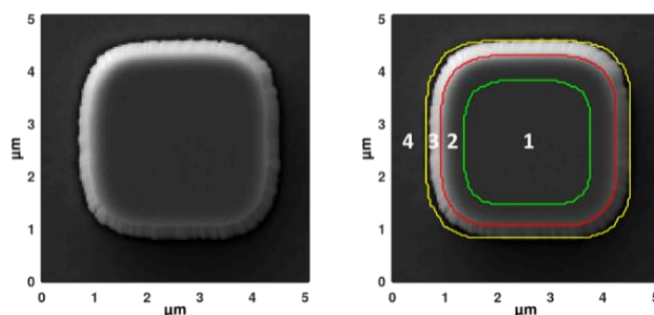


Figure 5-8 : illustration de la détermination de différents contours sur la cartographie MEB d'une méso de 4 $\mu$ m de l'échantillon référence.

Il est par exemple possible de suivre la procédure suivante pour définir différentes zones sur la cartographie en fonction du positionnement de la méso sur l'image (cf. figure 5-8 ci-dessus) :

- L'image MEB est utilisée pour délimiter le contour de la surface supérieure de la méso (contour rouge sur la fig. 5-8), par exemple à l'aide d'un logiciel de traitement d'image (ici *ImageJ*).
- Un contour central de même géométrie que le premier est ensuite généré (contour vert). Ses dimensions sont choisies afin que la section périphérique qui apparaît entre ces deux premiers contours soit d'une largeur constante d'environ 500nm (choix arbitraire), indépendante de la taille de la méso, tout comme la section endommagée par la gravure.
- Afin de délimiter grossièrement la base de la méso, un dernier contour est généré automatiquement à partir du premier contour (contour jaune de la fig. 5-8). En raison de l'effet de perspective lié à la position non centrale du détecteur (l'épaisseur de flanc apparente varie légèrement autour de la méso), ce contour ne suit pas exactement la base de la méso partout.
- Il est alors possible de traiter les datas de la cartographie dans 5 zones distinctes (cf. figure 5-8) :
  - La surface supérieure totale de la méso (contour rouge) : zone 1 + zone 2.
  - La section centrale de la méso : zone 1
  - La section périphérique de la méso : zone 2 (section délimitée par le contour rouge, à laquelle est soustraite la section délimitée par le contour vert).
  - Les flancs de la méso (optionnel) : zone 3 (contour jaune moins contour rouge).
  - La zone intégralement gravée du n-GaN : zone 4.

Ces différentes zones peuvent permettre de générer des matrices de 0 et de 1 et seront utilisées pour le traitement des données de certaines des analyses présentées dans ce chapitre.

<sup>76</sup> Une cartographie de 256x256 pixels était aussi effectuée sur au moins une méso par échantillon, ou s'il s'agissait d'une vue plus large de plusieurs mésas.



### 5.3.2.2 Etude du spectre de cathodoluminescence en fonction de la température

Afin d'étudier plus précisément la luminescence des mésas en fonction de la température, des cartographies de l'échantillon référence ont été effectuées sur un éventail de température plus large (300K, 200K, 150K, 100K, 80K, 60K, 50K, 40K, 30K, 20K et 10K) et dans 3 zones différentes : une zone non gravée, une méssa de 10 $\mu$ m et une méssa de 4 $\mu$ m (toutes deux carrées), repérées par les encadrés verts des schémas de la figure 5-9. Les graphiques de cette figure illustrent l'évolution des spectres de CL moyens avec la température (une courbe correspond à la moyenne de tous les spectres pour la cartographie associée). Il n'est pas ici possible de comparer les intensités en raison d'effets de lissage causés par les moyennes (ex : intensité quasi-nulle des puits quantiques autour des mésas causant une baisse de l'intensité moyenne à l'échelle de la cartographie). Pour faciliter la description des spectres, des cartographies en intensité intégrée sur différentes gammes d'énergies sont proposées parallèlement au texte pour la méssa de 4 $\mu$ m.

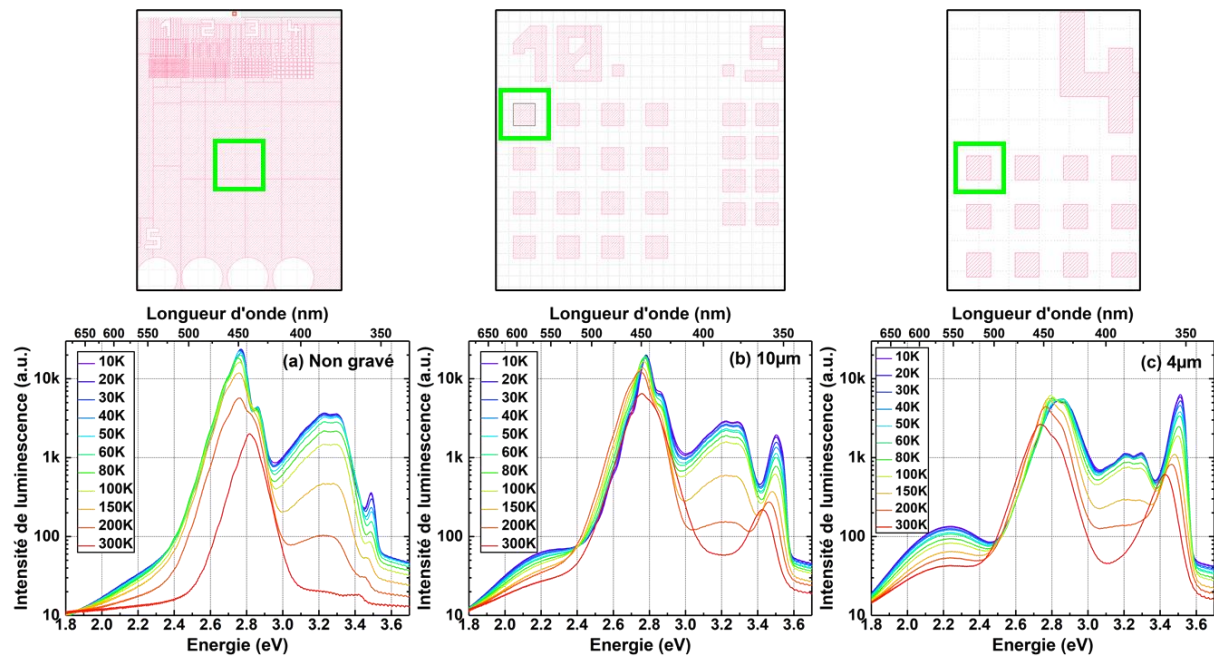


Figure 5-9 : spectres moyennés sur toute la surface des cartographies effectuées sur l'épitaxie non gravée (a) ou sur les mésas de 10 $\mu$ m (b) et 4 $\mu$ m (c), pour les différentes températures de l'étude (des captures d'écran du fichier masque « .gds » repèrent la position des différentes cartographies par un encadré vert).

- L'émission générée par les puits quantiques  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  correspond au pic central d'énergie 2.7-2.8eV<sup>77</sup> et sera discutée plus spécifiquement ultérieurement.
- Le pic d'énergie maximale (3.426eV à 300K autour des mésas) correspond surtout à des photons émis depuis la zone n-GaN autour des mésas, et ce pour toutes les températures (voir la figure 5-9 et les cartographies intégrées à 3.4eV–3.59eV ci-après). Son intensité, globalement croissante avec la baisse de température, est largement plus faible dans le cas de l'épitaxie non gravée (fig. 5-9.a), car la cartographie ne présente pas de zone où le n-GaN est exposé directement comme pour les mésas. L'énergie de cette transition suggère qu'il s'agit de recombinaisons entre les bords de bandes du GaN (NBE)<sup>78</sup>, typiquement d'excitons libres à 300K, ou d'excitons liés à des niveaux donneurs à basse température, comme le suggèrent Leroux et al. [245].

<sup>77</sup> La longueur d'onde d'émission annoncée par le fabricant est de 454nm pour cette plaque, soit environ 2.73eV. Pour 2.75eV :  $x_{\text{In}} \approx 0.135$  [15], ce qui est relativement standard pour des épitaxies LED bleues.

<sup>78</sup>Luminescence NBE dans la littérature pour *Near Band Edge* en anglais.

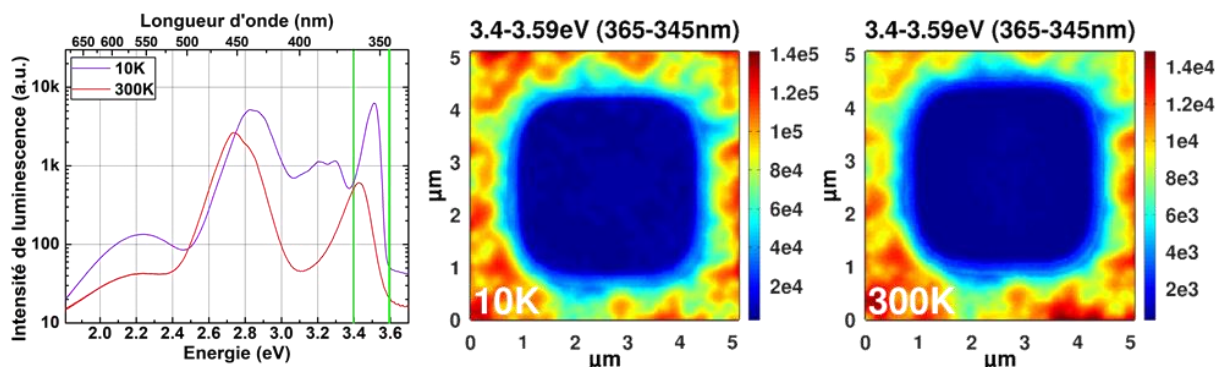


Figure 5-10 : cartographies en intensité intégrée entre 365 et 345nm (3.4-3.59eV) pour la méso de 4µm, à 10K et 300K.

- Un ensemble de pics d'énergie intermédiaire (environ 3.2-3.3eV) est présent à basse température quelle que soit la structure. Dans le cas de la méso de 4µm, l'intensité associée est maximale sur le pixel à 10K (voir les cartographies intégrées entre 3.1eV et 3.35eV de la figure 5-11 ci-après). Il pourrait s'agir de photons générés dans le p-GaN à basse température, par exemple en raison de transitions entre des paires  $D^0A^0$  (donneur-accepteur neutres DAP)<sup>79</sup>, pouvant notamment être causées par la présence de dopants accepteurs Mg sur des sites substitutifs  $Mg_{Ga}$  [245], [28], [246]. Il se peut que ces transitions ne soient pas visibles à 300K sur le pixel en raison d'une ionisation des niveaux donneurs [245] et/ou d'une diffusion accrue des porteurs, qui préféreront la zone de plus basse énergie offerte par les puits quantiques (l'intensité visible dans le n-GaN à 300K serait quant à elle associée à des répliques phonons LO du pic GaN principal [245]).

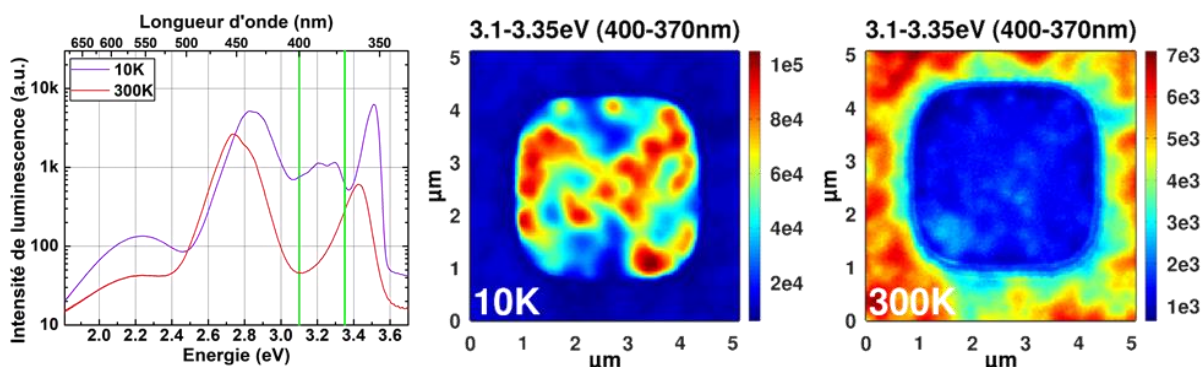


Figure 5-11 : cartographies en intensité intégrée entre 400 et 370nm (3.1-3.35eV) pour la méso de 4µm, à 10K et 300K.

- Une composante d'intensité plus faible est présente autour de 2.2eV pour les mésas. Elle est très légèrement visible dans la section périphérique de la méso (à 10K, ce qui n'est pas montré ici), un peu plus sur ses flancs, et majoritairement dans le n-GaN gravé qui l'entoure (voir les cartographies intégrées associées de la figure 5-12 ci-après). Cette bande jaune relativement connue dans le GaN [28] peut être associée à la présence de niveaux profonds dans le gap. Ils peuvent être induits, par exemple, par des lacunes de gallium  $V_{Ga}$ , ou des complexes  $V_{Ga}-O_N$  [32], pouvant être intrinsèques à l'épitaxie [245], [28]. L'étape de gravure génère très certainement de tels défauts, notamment dans le n-GaN autour des pixels en raison de l'incidence normale des ions de gravure (la bande jaune en provient principalement). Cela n'est pas montré ici, mais la différence d'intensité observée entre les bandes jaunes des mésas de 10 et 4µm sur la figure 5-9 résulte du fait que la proportion de surface n-GaN autour de la méso est plus faible pour la cartographie du pixel de 10µm (comparativement à la surface de la méso) : la moyenne tend à lisser l'intensité du pic en question.

<sup>79</sup> Transitions DAP (Donnor-Acceptor Pairs).

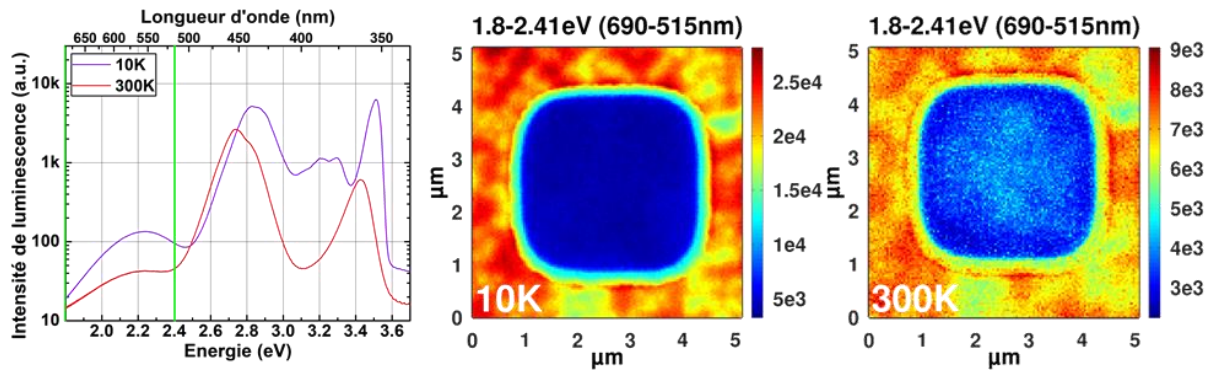


Figure 5-12 : cartographies en intensité intégrée entre 690 et 515nm (1.8-2.41eV) pour la méssa de 4 $\mu$ m, à 10K et 300K.

Autrement dit, l'efficacité d'une passivation ne pourra pas s'évaluer exclusivement par l'étude de cette bande de luminescence assez large (2-2.4eV). En effet, une passivation pourrait s'avérer efficace pour réduire la quantité de niveaux profonds en surface du n-GaN gravé autour des mésas. Cependant, cela ne sera pas nécessairement le cas pour les défauts de bords associés aux puits InGaN de la zone active, dont la signature optique est difficile à identifier sur les spectres, car il s'agit d'une zone spatialement très localisée sur la cartographie (les puits sur les flancs)<sup>80</sup>.

### 5.3.2.3 Les propriétés de luminescence de la zone active

Dans cette section, un focus est effectué sur la partie du spectre associée à la zone active. Elle varie si la structure est quasi-infinie (zone non gravée), ou singularisée en  $\mu$ LED, et semble présenter plusieurs contributions distinctes. C'est ce qu'illustre les courbes de la figure 5-13 ci-après, donnant une vue des spectres entre 2.4eV et 3.1eV (l'intensité peut cette fois-ci être comparée car les spectres des mésas sont moyennés sur leur surface supérieure, i.e. contour rouge fig. 5-8).

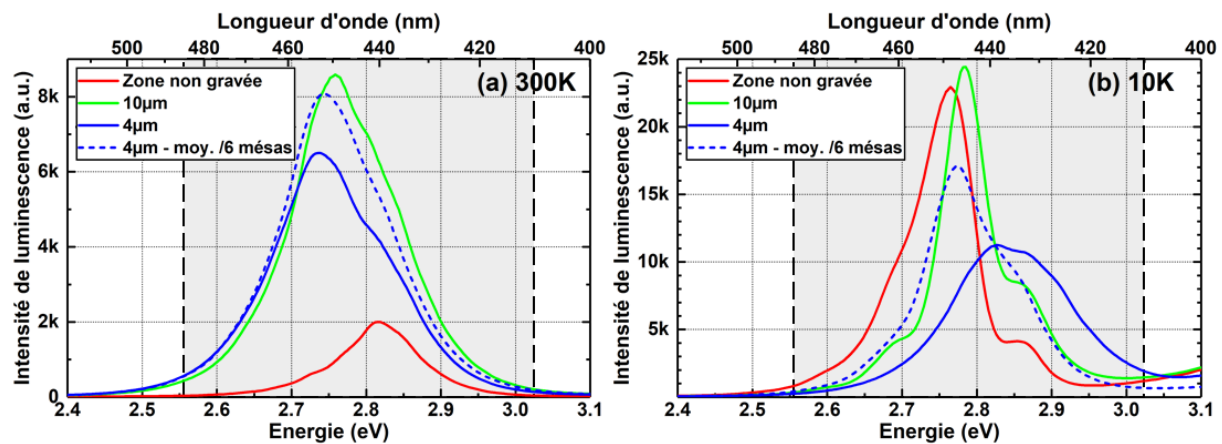


Figure 5-13 : spectres moyennés sur toute la surface des cartographies effectuées sur l'épitaxie non gravée ou sur la surface supérieure des mésas de 4 $\mu$ m et 10 $\mu$ m, (a) 300K (b) 10K ; incluant une comparaison avec le spectre moyen obtenu après moyenne sur 6 autres mésas de 4 $\mu$ m « vierges » (et échelle verticale linéaire). La zone grisée représente les bornes d'intégration utilisées pour le reste du chapitre (410-485nm).

A 300K, la largeur à mi-hauteur (FWHM) importante<sup>81</sup> et l'aspect des spectres des mésas pourraient suggérer la présence d'une composante additionnelle à plus haute énergie que le pic

<sup>80</sup>En fait, un très fin liseré était parfois visible au niveau de la zone active à 500-530nm de longueur d'onde, soit environ 2.4eV. Toutefois, une étude quantitative se révèle délicate pour un signal aussi faible, et rend l'utilisation de ce type d'information difficile pour un comparatif de passivation.

<sup>81</sup> Largeur théorique pour l'émission d'une LED :  $FWHM = 1.8 \times k_B T \approx 46.5 meV$  à 300K (1.5meV à 10K) [15].

principal (autour de 2.8-2.9eV). Aussi, l'intensité est nettement plus faible pour la zone non gravée, dont le spectre semble surtout dominé par cette composante à plus haute énergie.

A 10K, le spectre pour la cartographie de la méssa de 4 $\mu$ m semble très déformé comparativement au spectre moyenné sur 6 autres mésas « vierges ». Des analyses complémentaires sont en cours pour évaluer l'endommagement éventuel causé par des mesures de CL répétées dans une même zone (ici, 11 cartographies successives étaient effectuées sur une même méssa de 4 $\mu$ m pour les différentes températures de l'étude, en partant de 300K). Logiquement, la méssa de 10 $\mu$ m ainsi que la zone non gravée seraient moins concernées, car la zone cartographiée est plus grande (densité de puissance par pixel réduite), et l'acquisition ne pouvait être reproduite exactement dans la même zone (absence de repères), respectivement.

Sinon, en considérant le spectre moyenné sur 6 mésas de 4 $\mu$ m (courbes pointillées de la figure 5-13.b), les variations d'intensité entre les 3 structures sont lissées à 10K comparativement à 300K. Les spectres sont clairement composés d'un pic principal (2.7-2.8eV), accompagné d'un épaulement à haute énergie (~2.85eV). Une ou plusieurs contributions d'intensité plus faible sont également visibles à basse énergie (2.5-2.7eV), et pourraient correspondre à des répliques phonons optiques longitudinaux (LO) du pic principal, espacées d'environ 90meV (la recombinaison est assistée par l'émission d'un ou plusieurs phonons LO) [247], [248].

L'observation de la distribution d'intensité sur des cartographies intégrées (ce n'est pas montré ici) souligne que l'épaulement à haute énergie ne résulte pas d'interférences, comme cela peut être évoqué dans la littérature [247], et conforte la distinction avec le pic principal (et ses répliques phonons).

Toutefois, le sens physique de cette composante n'est pas parfaitement clair. L'écart énergétique relativement important avec le pic principal (~+80meV) pourrait suggérer qu'il est question de fluctuations du gap (et non de différents régimes excitoniques). Les défauts de type *v-pits* pourraient être en cause (la littérature peut rapporter des densités de *v-pits* supérieures à 10<sup>8</sup> cm<sup>-2</sup> [249], [250], soit un ordre de grandeur proche de 20 pour une méssa de 4 $\mu$ m de côté). L'épaisseur des puits quantiques étant plus faible sur les flancs des *v-pits*, le gap serait plus élevé (modification de la polarisation piézoélectrique et du QCSE, mais également taux de croissance d'indium plus faible sur les plans semi-polaires) [251], [252], [249]. Certains font également la mention d'états excités dans les puits [253] mais d'autres attribuent un épaulement similaire à leurs sous-couches InGaN de croissance avec x<sub>In</sub>~5% [254]. Cela paraît peu probable ici puisque les analyses SIMS effectuées sur cette épitaxie suggéraient une concentration en indium beaucoup plus faible que pour la zone active effective (facteur 20). L'émission éventuelle de ces couches de croissance se ferait donc plutôt sur les plus hautes énergies du spectre (proche des transitions DAP ou NBE).

De manière générale, si la composante à haute énergie est causée par les *v-pits*, il paraît plausible qu'elle varie relativement peu en proportion d'un échantillon à l'autre, ce qui a globalement été vérifié au long de cette étude. Ainsi, par souci de simplification, la luminescence bleue de la zone active sera étudiée sans distinguer les éventuelles composantes du pic principal. L'intensité des cartographies sera donc intégrée sur l'ensemble du pic, soit entre **410 et 485nm** (2.56-3.02eV), ce qui est représenté par les zones grisées de la figure 5-13.

La moyenne de l'intensité de CL associée à la zone active peut alors être étudiée en fonction de la température, et de la structure, tel qu'illustré par la figure 5-14 ci-dessous, ce qui conduit à trois observations majeures.

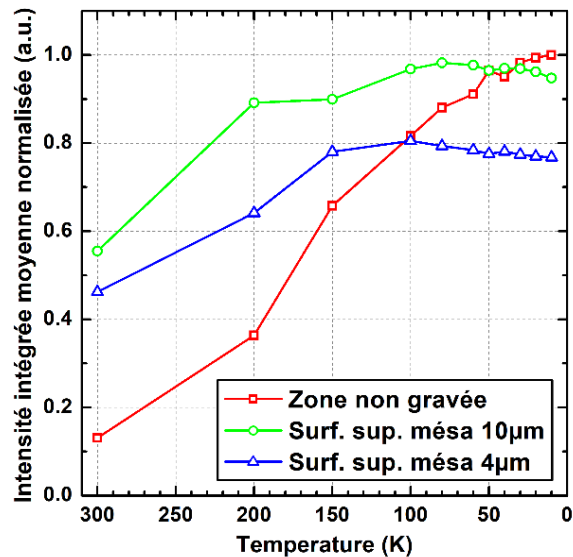


Figure 5-14 : intensité de CL moyenne (intégrée entre 410 et 485nm) en fonction de la température, dans une zone non gravée ou sur la surface supérieure des mésas de 10 et 4 $\mu$ m, après normalisation par le maximum d'intensité.

- ▶ De manière générale, une extinction de la luminescence se produit avec l'augmentation de la température de 10K à 300K. Cela résulte de l'activation de canaux non radiatifs : le taux SRH augmente avec la température, et des effets de localisation pouvant conduire à une augmentation du taux radiatif à basse température<sup>82</sup> disparaissent.
- ▶ L'intensité de saturation des mésas (i.e. maximum atteint) est plus faible et est atteinte pour une température plus élevée que dans la zone non gravée. Il semblerait que ce phénomène soit d'autant plus important que la taille de la méssa diminue : environ 98% (80%) du maximum de la zone non gravée atteint à 80K (100K) pour la méssa de 10 $\mu$ m (4 $\mu$ m). Ces tendances semblent cohérentes avec l'effet de taille observé pour les  $\mu$ LED : la baisse de température va rendre inactif une certaine proportion des défauts, mais comme une méssa en présente une nomenclature plus importante en raison de ses surfaces, l'intensité sature à une valeur plus faible. Logiquement, cet effet est exacerbé lorsque le ratio périmètre-surface augmente, ce qui peut expliquer les tendances observées ici entre les mésas de 4 et 10 $\mu$ m.
- ▶ L'intensité de la méssa de 10 $\mu$ m (4 $\mu$ m) est largement supérieure à celle de la zone non gravée (facteur 5 environ à 300K) lorsque la température est supérieure à 50K (100K). Un effet lié à la géométrie du composant est donc à l'œuvre. Selon les éléments de bibliographie du chapitre 1, il est très certainement question d'une modification de l'efficacité d'extraction (LEE). Il est également possible que cela puisse être associé aux relaxations éventuelles des contraintes dans la méssa (ce qui est davantage discutée dans l'annexe C.2), ou encore à une meilleure dissipation thermique, ce qui permettrait une augmentation du taux radiatif. Chen et Al. [106] soutiennent également que les excitons seraient dissociés en raison des états de surfaces de leur nanofils GaN/InGaN. Cela permettrait une augmentation du taux radiatif, bien qu'une passivation efficace des surfaces reste nécessaire pour réduire le taux non radiatif et ainsi maximiser l'IQE.

Trois informations importantes peuvent donc être déduites de cette section :

- a. Il n'est pas exclu que des mesures de CL répétées dans une même zone conduisent à un endommagement de l'épitaxie, malgré la robustesse du GaN (peut-être que l'indium des puits InGaN subit une migration en raison de la forte densité de puissance localisée).

<sup>82</sup>L'annexe C.1 propose une description de ce comportement à l'aide d'une loi de type Arrhenius.



- b. Les défauts *v-pits* ne correspondent pas aux défauts d'intérêts de notre étude, plutôt de nature extrinsèque à l'épitaixie. L'extinction de luminescence qui pourrait exister au centre de tels défauts constitue un phénomène parasite, qui tendra à limiter la précision des analyses. En effet, l'efficacité d'une passivation sera nécessairement sous-évaluée, puisque de tels défauts<sup>83</sup> ne peuvent être passivés par définition.
- c. Un comparatif direct entre une méssa et une zone non gravée n'est pas adapté pour évaluer l'efficacité d'une passivation. En effet, la différence de géométrie entre les structures induit certainement des effets parasites (LEE, relaxation de contraintes, dissipation thermique...), qui vont conduire à une imprécision importante concernant l'étude des intensités de CL relatives.

#### 5.3.2.4 La problématique de l'extraction

L'extraction lumineuse (LEE, cf. chapitre 1) constitue un aspect important à considérer pour étudier la luminescence d'un composant. Les propriétés de l'épitaixie et de la structure du composant vont imposer l'existence de différents modes optiques. Certains seront plutôt favorables à être extraits, alors que d'autres seront davantage guidés dans la structure, et induiront des pertes optiques. Dans l'approche qui va suivre, nous ne cherchons pas à optimiser l'extraction, mais seulement à évaluer la variation spatiale qu'elle pourra subir, notamment proche des flancs, ou encore selon la taille de la  $\mu$ LED.

Nous avons donc décidé d'effectuer des simulations pour évaluer la variation de LEE à l'échelle de la  $\mu$ LED, ou entre les trois structures de l'étude précédente. Ces simulations FDTD<sup>84</sup> 2D ont été effectuées avec le logiciel *RSoft* grâce à l'aide d'un collègue doctorant<sup>85</sup>. Pour simplifier l'étude, nous avons choisi de simuler une structure avec un seul puit quantique InGaN (celui le plus proche du p-GaN) conformément aux caractérisations TEM. Cette simplification s'explique par la large prédominance de l'émission à partir de ce puit comparativement aux autres selon de nombreuses simulations électro-optiques. La structure simulée est schématisée sur la figure suivante :

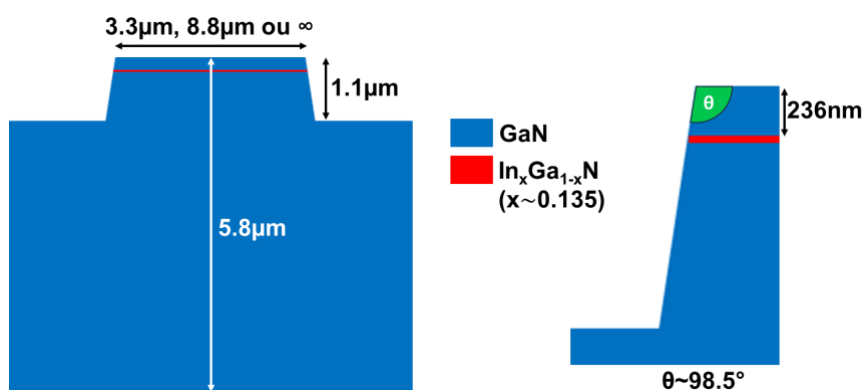


Figure 5-15 : vue en coup schématique des structures simulées.

L'indice optique du GaN ou de l'InGaN a été fixé selon la position du pic d'émission à 300K ( $\sim 440 - 450\text{nm}$ ), soit  $n_{\text{GaN}} \sim 2.48$  et  $n_{\text{InGaN}} \sim 3.4$ . Un spectre gaussien a été généré sur la base des spectres mesurés en CL (mêmes position et largeur de pic, même résolution spectrale, et gamme fixée selon les limites d'intégration, soit 410-485nm). La LEE et le facteur de Purcell<sup>86</sup> étaient ensuite calculés pour une première composante spectrale, par combinaison incohérente des résultats obtenus pour  $N$  dipôles émissifs localisés dans le puit quantique, et espacés selon la résolution spatiale de la cartographie (le but étant de prendre en compte les phénomènes d'interférences). Ce calcul était

<sup>83</sup> Pour les lecteurs intéressés, voir l'annexe A.4 concernant l'effet des défauts *v-pits* dans une LED.

<sup>84</sup> De l'anglais *Finite Difference Time Domain*.

<sup>85</sup> Thèse Amade NDIAYE, CEA-LETI, octobre 2019 – janvier 2023, voir notamment la référence [255].

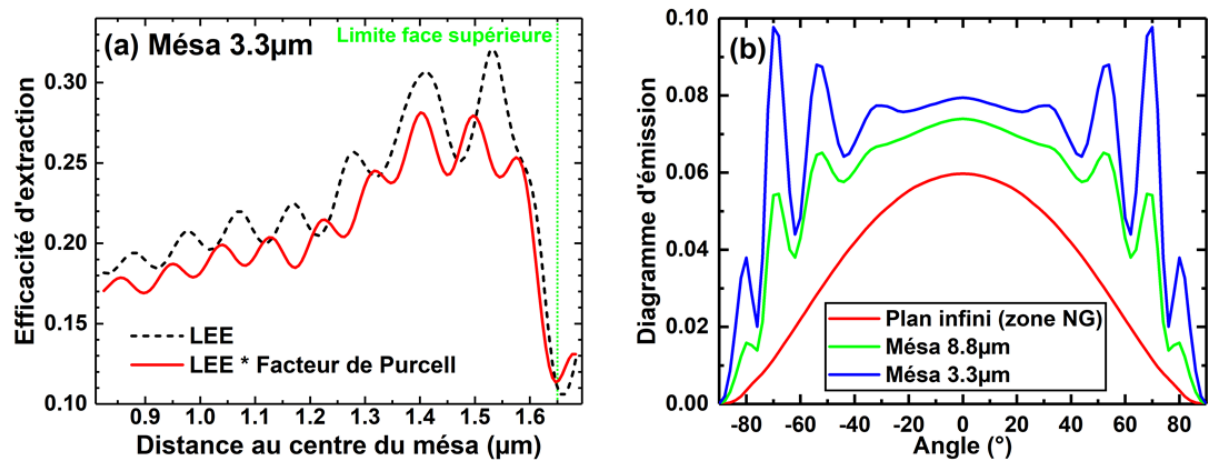
<sup>86</sup> Le facteur de Purcell permet d'évaluer l'efficacité d'émission spontanée dans le cas de cavités résonnantes.

ensuite effectué de manière similaire pour les autres composantes spectrales. Des profils de la valeur de LEE et du facteur de Purcell sont ainsi obtenus (selon la direction latérale au méso). Ils peuvent être intégrés à l'échelle de la structure (en 2D), pour estimer une valeur moyenne.

De plus, pour tenir compte de l'angle solide de collection des photons lors des mesures de CL, une correction peut être appliquée selon les caractéristiques techniques de notre équipement, afin d'estimer la valeur effective de LEE en condition de mesure ( $LEE_{effective}$ ).

Pour la méso de  $3.3\mu\text{m}$ , les simulations soulignent que le profil de LEE selon une direction latérale fluctue significativement (illustré sur la figure 5-16.a entre  $+0.8\mu\text{m}$  et  $+1.7\mu\text{m}$  du centre de la méso). La correction apportée après multiplication par le facteur de Purcell semble négligeable, ce qui suggère que cela n'est pas sa variation qui gouverne l'émission au premier ordre, mais bien celle de l'extraction. L'extraction LEE vaut 17% au centre, et augmente à 23.5% en bord de méso, à  $+1.6\mu\text{m}$  du centre (soit 38% d'augmentation). Cette variation est légèrement lissée s'il s'agit de  $LEE_{effective}$  (i.e. après prise en compte de l'angle solide de collecte de l'équipement), mais elle reste conséquente (25% d'augmentation). Par conséquent, une observation de l'intensité de CL conduira nécessairement à une sous-évaluation de la baisse d'IQE en bords de méso.

En revanche, la LEE semble réduite fortement pour les 50 derniers nanomètres (environ) avant l'extrémité de la méso. En bords de pixel, une partie de l'émission n'est peut-être pas collectée par le photodétecteur planaire simulé (même s'il est de longueur quasi-infinie), ce qui pourrait expliquer cette diminution. En effet, cela n'est pas montré ici, mais le diagramme émissif devient asymétrique lorsque le dipôle se rapproche du flanc (l'émission du dipôle est plus intense côté flanc). Et au niveau du flanc, une partie de la lumière sera peut-être émise vers le bas (i.e. pour un angle supérieur à  $90^\circ$  par rapport à la direction normale à la méso), et ne peut donc pas être collectée sans une sphère intégrante<sup>87</sup>. C'est très certainement pour cette raison que le diagramme émissif intégré à l'échelle de la structure simulée (2D) présente des franges d'intensité plus élevée en bordure de diagramme (pour les angles les plus rasants), comparativement à une structure planaire (fig. 5-16.b).



Distance au centre ( $\mu\text{m}$ )	0	0.8	1.6
LEE	0.170	0.184	0.235
$LEE_{effective}$	0.077	0.071	0.096

Figure 5-16 : (a) profil de l'efficacité d'extraction selon une direction latérale de la méso de  $3.3\mu\text{m}$  et (b) diagramme d'émission (intégré sur l'ensemble des dipôles) pour 3 structures différentes, obtenus par simulation FDTD sur RSoft. Le tableau donne des valeurs de LEE et  $LEE_{effective}$  pour 3 points du profil sur la méso de  $3.3\mu\text{m}$  de côté.

<sup>87</sup>Dans une configuration LED, si la collecte des photons n'est pas assurée par une sphère intégrante mais au contraire par un photo-détecteur dont l'angle de collecte se limiterait par exemple à  $\pm 20^\circ$ , une part très conséquente du flux émis par la  $\mu$ LED ne serait pas prise en compte et conduirait inévitablement à une efficacité réduite. Il est à noter que cet effet semble s'exacerber avec la diminution des dimensions de la LED.



Lorsque les valeurs sont intégrées à l'échelle de la structure 2D simulée, il est possible de comparer l'émission des trois structures des sections précédentes, ce que résume le tableau suivant :

	Zone non gravée	Mésa 8.8 $\mu$ m	Mésa 3.3 $\mu$ m
<b>LEE</b>	0.106	0.165	0.204
<b>LEE<sub>effective</sub></b>	0.051	0.072	0.082
<b>Facteur de Purcell</b>	0.986	0.935	0.936

Tableau 5-1 : LEE, LEE<sub>effective</sub> et facteur de Purcell simulés en FDTD sur RSoft par combinaison incohérente de l'émission de N dipôles situés dans le puit quantique d'un plan infini, ou d'une mésa de 8.8 ou 3.3 $\mu$ m de largeur.

L'efficacité d'extraction simulée est faible pour les trois structures (globalement inférieure à 20%), ce qui n'est pas surprenant à la vue de la différence d'indice optique entre le GaN et l'air. Cependant, l'extraction est plus élevée pour les structures mésas, notamment la plus petite (x2 entre la zone non gravée et la mésa de 3.3 $\mu$ m). Cette augmentation pourrait être cohérente avec la modulation latérale subie par la cavité optique. En effet, la présence des interfaces que constituent les flancs conduit à l'existence d'interférences optiques dans le plan de la mésa (de type Fabry-Perot et miroir de Lloyd), qui sont comparables à celles existantes selon la direction normale de la LED. Il est donc possible qu'une variation de la largeur de cette cavité optique (la largeur de la LED) conduise à une modification de la distribution des modes optiques existants (et donc à une variation de l'extraction). Parallèlement, la pente des flancs de la mésa participe très certainement à réduire la proportion de modes guidés dans la LED (i.e. qui ne sont pas extraits). Lorsque l'angle solide de collecte de l'équipement de CL est pris en compte, les valeurs sont globalement divisées par deux et les différences entre les 3 structures sont lissées. Cela s'explique par la variation du diagramme émissif de la structure simulée, comme discuté auparavant (fig. 5-16.b).

Le facteur de Purcell est globalement proche de l'unité, bien que légèrement réduit dans le cas des mésas. Il s'agit d'un élément important à considérer lors de la conception d'une  $\mu$ LED, tant pour le choix de l'épitaxie, que pour les dimensions et la géométrie de la structure.

Ces résultats sont plutôt cohérents avec les précédentes observations, et expliquent, au moins en partie, les écarts d'intensité observés entre les 3 structures à 300K illustrées en fin de section 5.3.2.3.

## 5.4 Efficacité de luminescence des mésas $\mu$ LED : comparatif entre différents procédés de passivation

### 5.4.1 Méthodologie d'analyse

#### 5.4.1.1 Eléments de comparaison

Comme vu dans le chapitre 1, il paraît pertinent de considérer qu'en raison des défauts de bords, une section « critique » de largeur constante apparaît en périphérie de ( $\mu$ )LED, à l'intérieur de laquelle la probabilité de recombinaison non radiative sera importante (par exemple supérieure à un niveau arbitraire). Une passivation efficace sera supposée agir sur la largeur de cette section, et idéalement la réduire fortement. Autrement dit, une première façon relativement simple pour évaluer l'efficacité d'un procédé de passivation consiste à comparer la largeur de la section critique de l'échantillon passivé avec celle d'un échantillon référence. Cette information peut par exemple être obtenue en calculant un profil de luminescence, tel que l'illustre la représentation schématique de la figure 5-17 :

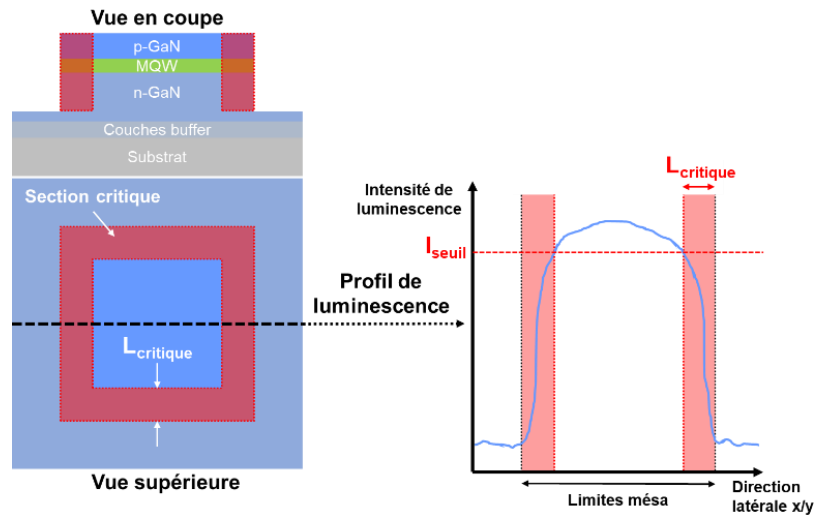


Figure 5-17 : représentation schématique d'un profil de luminescence selon une direction latérale d'une méso LED.

En effet, en fixant un seuil d'intensité arbitraire (l'objectif étant de faire du comparatif), il est possible de déterminer les points d'intersection entre cette valeur seuil, et le profil de luminescence mesuré. La largeur de la section critique peut alors être estimée en calculant simplement la distance (point d'intersection) – (limite de la méso), ce qui peut être effectué des deux côtés du profil pour plus de statistique.

Cependant, nous avons pu entrevoir que la luminescence des échantillons étudiés ici peut varier significativement sur la surface d'une même méso, notamment en raison de défauts intrinsèques à l'épétaxie (comme les *v-pits* identifiés sur les analyses STEM du chapitre 3). Par conséquent, l'estimation locale de cette largeur critique ne sera pas forcément représentative, et ce, même en moyennant ou en intégrant le profil selon une direction donnée. Nous avons donc plutôt décidé d'analyser statistiquement les pixels de la cartographie, afin d'évaluer le taux de pixels présentant une intensité inférieure à l'intensité seuil sur la surface supérieure de la méso. Autrement dit, le pourcentage de surface à luminescence atténuée. La luminescence de la méso est alors analysée dans sa globalité, ce qui permet de lisser les fluctuations liées aux inhomogénéités ou aux défauts de l'épétaxie. L'imprécision relative à la détermination du contour de la méso est également amoindrie. Il ne s'agit donc pas d'évaluer directement une largeur de section critique, bien que la finalité soit très similaire (une largeur critique théorique peut être déduite du taux calculé).

Dans tous les cas, la pertinence du comparatif entre échantillons dépend forcément de la précision de la délimitation spatiale de la surface supérieure de la méso sur la cartographie (voir la méthode présentée en début de partie 5.3.2). Mais elle dépend également du niveau de l'intensité seuil. S'il est trop élevé, l'analyse pourra être faussée puisqu'elle sera impactée au second ordre par les fluctuations de la luminescence autour de son plateau de valeur maximale (au centre de la méso, loin des bords). De manière similaire, si le niveau est trop faible, le comparatif sera biaisé puisque la largeur de section (ou le taux de pixels sous le seuil) tendra vers zéro dans de nombreux cas. Il est également possible que la luminescence ne décroisse pas linéairement avec la distance aux bords.

Par conséquent, plusieurs approches sont possibles. Le plus simple est par exemple de calculer la valeur moyenne de l'intensité au centre (zone 1 de la figure 5-8), de sorte à ne pas être impacté par les effets de bords (dans l'idéal). Ensuite, afin de prendre en compte les fluctuations d'intensité, il peut être souhaitable de pondérer cette valeur, afin de considérer une marge. Il peut s'agir simplement d'appliquer un facteur correctif (par exemple 90% de la moyenne au centre). Il est aussi possible de prendre en compte la distribution en intensité sur la méso (moyenne au centre moins l'écart-type, par exemple). Cette valeur seuil peut également être obtenue en considérant le point de décroissance à  $1/e$  de la distribution.

Enfin, comme ce niveau seuil est relatif à l'intensité de l'échantillon, il est également important de comparer directement les niveaux d'intensité entre les échantillons. En effet, il n'est pas exclu qu'une passivation puisse impacter l'intensité d'émission au centre du pixel (l'étude de David et al. [93] suggérait des longueurs de diffusion des porteurs de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{m}$  dans les puits InGaN, selon le régime d'injection). L'intensité peut aussi changer sans que cela soit nécessairement conséquent à une variation du nombre de recombinaisons non radiatives : variation des conditions d'injection dans les puits, modification de l'extraction...

### 5.4.1.2 Analyse statistique de la luminescence de mésas LED

L'objectif de ce chapitre, et de l'étude qui va suivre, est de faire un comparatif large entre les propriétés de luminescence de mésas  $\mu$ LED après différents procédés de passivation. Par soucis de simplification, un focus a été effectué sur les plus petites mésas carrées du masque (carrées dans un souci de cohérence avec les technologies de notre laboratoire), soit celles de  $4\mu\text{m}$ <sup>88</sup> (taille réelle de l'ordre de  $3.3\text{--}3.5\mu\text{m}$  en fin de fabrication). Les caractérisations ont toutes été effectuées sur le banc de CL de la PFNC à 300K et à 10K, pour les conditions décrites en partie 5.3.2.1. Toutes les mesures sont donc effectuées dans les mêmes conditions d'injection, et les couches de passivation déposées sont très fines ( $3\text{--}5\text{nm}$ ). A priori, l'injection dans la zone active ne devrait donc pas varier significativement entre les échantillons étudiés. Similairement, l'extraction ne devrait pas être très impactée par l'ajout de couches diélectriques de passivation aussi fines (d'épaisseur largement inférieure à  $\lambda_{\text{émission}}/2$ ). De plus, tous les échantillons du comparatif sont prélevés sur une même plaque. Le procédé de gravure est donc commun à tous les échantillons, ce qui implique que la pente des flancs de gravure sera globalement équivalente pour toutes les mésas. Ainsi, les variations d'extraction soulignées par les simulations de la section 5.3.2.4 sont supposées identiques pour tous les échantillons (LEE accrue en périphérie de la méso). Comme il est difficile d'appliquer une correction pour les prendre en compte, il est à noter que l'écart de luminescence entre le centre et le bord sera dans tous les cas certainement sous-estimé (i.e. surestimation de l'efficacité de luminescence au bord). C'est d'ailleurs pour cette raison que l'étude des cartographies de l'efficacité relative  $\eta_r$  sera complémentaire, puisque permettant potentiellement une normalisation par l'extraction. En raison de l'inhomogénéité et de la dispersion observées sur la surface des mésas, ou entre les mésas d'un même échantillon (section 5.3.1.2), plusieurs mésas identiques par échantillon sont cartographiées systématiquement pour plus de données statistiques (entre 3 et 6). Différentes grandeurs décrites ci-après ont ensuite été évaluées afin de comparer la luminescence des mésas.

---

<sup>88</sup> Il s'agit des mésas les plus petites pour lesquelles la réalisation technologique, et en particulier la lithographie, a abouti à des angles presque droits (voir la partie fabrication 5.2.2).

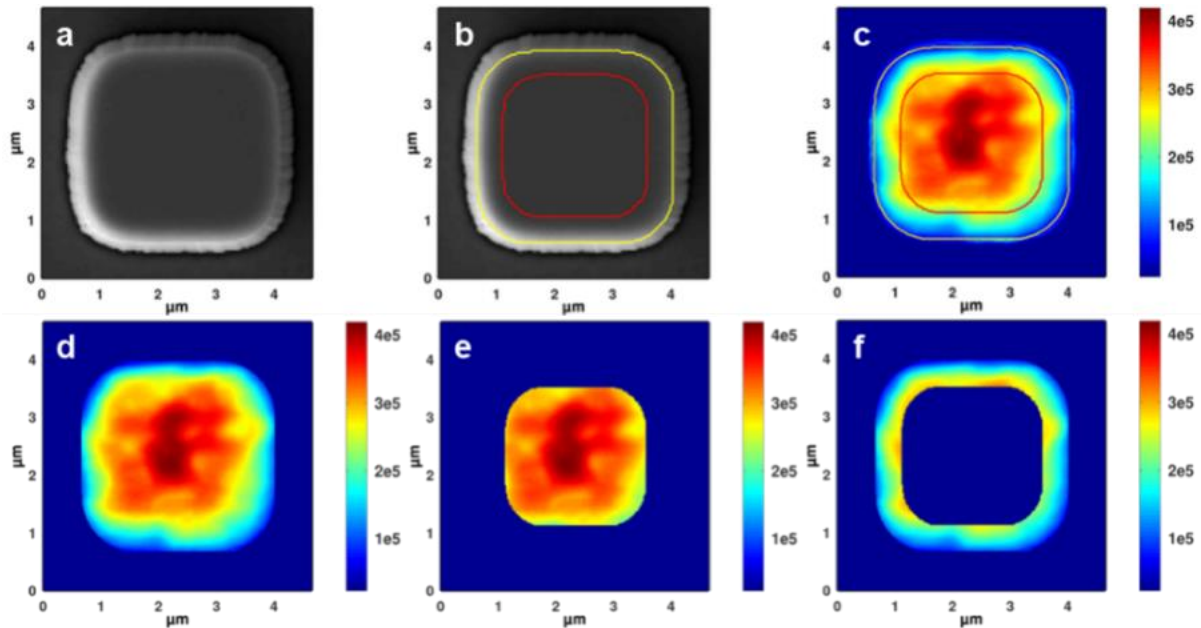


Figure 5-18 : présentation des zones d'études de la luminescence sur les cartographies des mésas (ici : méssa de  $4\mu\text{m}$  de l'échantillon référence, 300K,  $256 \times 256$  pixels) ; les images MEB (a) et (b), et la cartographie de CL (c) sont une aide à la visualisation de l'approche employée.

1. En appliquant la méthode présentée en début de partie 5.3.2.1, il est possible de distinguer les données de la cartographie selon 3 zones distinctes, qui correspondent respectivement à :
  - Toute la surface supérieure de la méssa (fig. 5-18.d)
  - La section centrale de la méssa (fig. 5-18.e)
  - La section périphérique de la méssa = section (d) – section (e) (fig. 5-18.f)
  
2. Une fois ce traitement effectué, les grandeurs suivantes sont calculées :
  - Taux de pixels de la surface supérieure de la méssa sous le niveau seuil, c'est-à-dire la proportion de surface à luminescence (ou efficacité relative  $\eta_r$ ) atténuée, définie par :
 
$$\%S_{att} = \frac{\text{nombre de pixels sur la surface supérieure de la méssa tels que } I_{\text{pixel}} < I_{\text{seuil}}}{\text{nombre total de pixels sur la surface supérieure de la méssa}} \quad (5.1)$$
    - Valeurs moyennes dans les 3 zones différentes.
  
3. Après avoir reproduit cette démarche pour les N mésas de taille identique scannées par échantillons, les moyennes et les écart-types des N valeurs obtenues par grandeurs d'étude sont calculées (seules les moyennes seront présentées en partie 5.4.2 ; les écart-types sont disponibles en annexe D.2).

Ce protocole d'analyse est ici appliqué aux cartographies en intensités intégrées à 300K ou à basse température, ainsi qu'à leur cartographie ratio respectives  $\eta_r$ . Dans le cadre de cette étude, l'objectif est avant tout d'évaluer les variations de l'efficacité de luminescence de la zone active des LED. Par conséquent, le comparatif est effectué pour la gamme d'intégration présentée en partie 5.3.2.3, c'est-à-dire entre **410nm et 485nm**. Par soucis de simplification, la valeur seuil est fixée le plus indépendamment possible de la distribution en intensité. Par conséquent, elle est fixée à **90%** de la valeur moyenne dans la section centrale de la méssa, qu'il s'agisse de l'intensité intégrée, ou de l'efficacité relative  $\eta_r$  (la valeur moyenne de  $\eta_r$  pour les 3 zones des mésas est donnée en annexe D.1).

## 5.4.2 Présentation des résultats

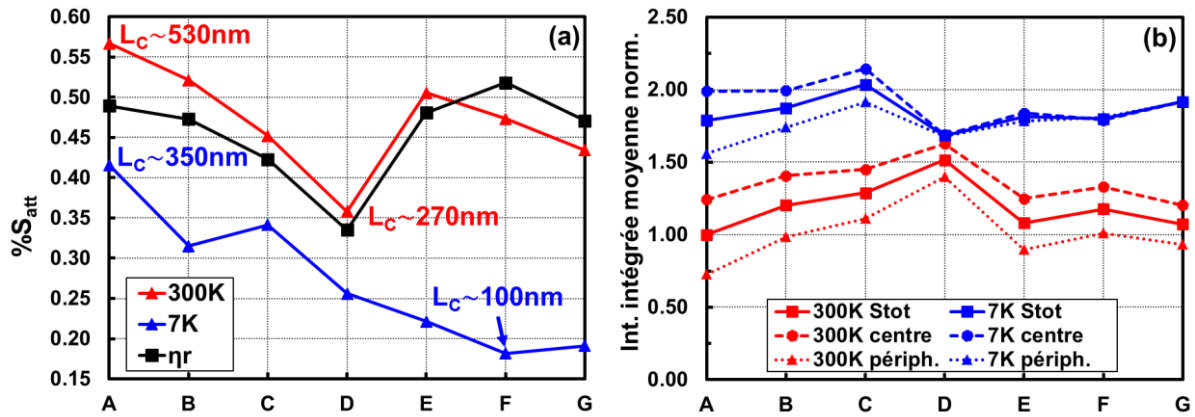
Cette section présente les résultats du comparatif qui a pu être effectué en suivant la méthodologie précédemment décrite. Les résultats ont été regroupés selon le type du ou de l'ensemble des traitements de passivation à l'étude. Un tableau présentera en début de chaque sous-partie la liste des procédés de passivation considérés, en rappellera brièvement certains des détails présentés en chapitre 2, et donnera le nombre de mésas de  $4\mu\text{m}$  scannées par échantillon. Il sera fait référence aux différents échantillons par des lettres pour plus de lisibilité sur les graphiques.

### 5.4.2.1 Alumine ALD et traitements de surface

Cette première partie se focalise sur l'étude d'une passivation incluant une couche ALD d'alumine. Comme expliqué lors des chapitres 2 et 3, un dépôt de type PEALD implique l'utilisation d'un précurseur potentiellement plus oxydant qu'un ALD thermique TMA/ $\text{H}_2\text{O}$  standard. Par conséquent, l'accent est ici mis spécifiquement sur le dépôt type ALD. Ainsi, pour une même couche ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , différents prétraitements chimiques par voie humide sont comparés. Nous avons pu voir dans le chapitre 3 que le traitement  $\text{NH}_4\text{OH}$  est plutôt favorable à la nucléation de la couche ALD, mais son efficacité à désoxyder la surface est peut-être plus limitée par rapport à une solution HCl ou  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (tout du moins sur plans c). L'intérêt de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  est de désoxyder, tout en stabilisant (potentiellement) la surface par une terminaison soufrée avant dépôt. Un essai est également effectué après une première désoxydation HCl, afin d'évaluer si l'effet de la passivation soufrée est exacerbé. Les différentes variantes discutées dans cette partie sont recensées dans le tableau de la figure 5-19 ci-après. Les 2 graphes associés présentent les valeurs obtenues en moyennant sur les N mésas analysées par échantillon, pour les différentes grandeurs à l'étude (intégration 410-485nm) :

- Figure 5-19.a : proportion de surface à luminescence (ou efficacité relative  $\eta_r$ ) atténuée ( $\%S_{\text{att}}$ ) pour les cartographies en intensité intégrée obtenues à 300K, à basse température ou pour les cartographies d'efficacité relative  $\eta_r$ . En somme, quel que soit le type de cartographie étudié (d'intensité à 300K ou 10K, ou de  $\eta_r$ ), plus la valeur  $\%S_{\text{att}}$  est faible, meilleur est l'impact de la passivation expérimentée. A titre indicatif, une valeur de largeur critique ( $L_c$ ) théorique est déduite de ce facteur (en prenant en compte les arrondis des angles de la méssa), et est proposée sur le même graphe pour les valeurs extrema.
- Figure 5-19.b : intensité intégrée moyenne sur toute la surface de la méssa, dans sa section centrale ou dans sa section périphérique, après normalisation par la valeur référence à 300K. Un graphique similaire est proposé en annexe D.1 pour l'efficacité relative  $\eta_r$ . Pour cette grandeur, plus la valeur est élevée, mieux c'est (contrairement à  $\%S_{\text{att}}$ ).

Légende	Description	N
A	Référence (aucun traitement après le retrait BOE du masque dur et le nettoyage solvant)	6
B	Dépôt ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3nm (30cycles $\text{H}_2\text{O}/\text{TMA}$ ) à 250°C	3
C	Traitement $\text{NH}_4\text{OH}$ puis B	3
D	Traitement KOH puis B	3
E	Traitement HCl puis B	3
F	Traitement HCl puis $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ puis B	3
G	Traitement $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ puis B	3



Figures 5-19 : (a) proportion de surface à luminescence (ou  $\eta_r$ ) atténuée, et (b) intensités moyennes de luminescence sur toute la surface de la méso (Stot), dans une section centrale, ou périphérique, après moyenne sur les N mésas analysées par échantillon (série A–G, voir le tableau). La valeur de largeur critique déduite ( $L_c$ ) est donnée pour les extrema.

Sur la référence à 300K (échantillon A), près de 55% de la surface de la méso présente une intensité intégrée sous le seuil fixé (figure 5-19.a, soit 530nm de largeur critique théorique). Cette valeur est réduite à près de 40% à basse température, et est de l'ordre de 50% pour l'efficacité relative  $\eta_r$ . Cela est cohérent avec la figure 5-19.b, puisque l'émission des puits est significativement plus intense au centre qu'aux bords. Cet écart reste consistant à basse température, bien que légèrement réduit. Enfin, l'intensité intégrée moyenne est globalement doublée à basse température, ce qui traduit une valeur d'efficacité relative assez faible ( $\overline{\eta_r} \sim 0.55$  sur la méso, avec un écart important centre-périphérie, cf. annexe D.1).

A 300K comme à 7K, %S<sub>att</sub> diminue pour tous les procédés étudiés ici, mais pas avec la même ampleur, ce qui pourrait traduire une passivation plus ou moins efficace des défauts de bords. Un point singulier est atteint avec le prétraitement KOH (éch. D) : %S<sub>att</sub> réduit à environ 35% et 25%, respectivement à 300K et à 7K, et à près de 35% pour  $\eta_r$ . L'intensité intégrée moyenne est également plus élevée comparativement à la référence, et ne varie quasiment plus avec la baisse de température (l'efficacité relative  $\eta_r$  moyenne est donc maximisée, voir l'annexe D.1). Enfin, l'écart d'intensité entre la section centrale et la section périphérique est également partiellement réduit à 300K, mais n'existe plus à 7K.

Plus globalement, il semblerait que deux tendances se distinguent pour les autres variantes présentées ici, toujours comparativement à la référence :

- 1) Dans un cas, les variations observées à 300K et à 10K semblent proportionnellement comparables (échantillons B, C et D). Avec une couche diélectrique ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  seule (B), l'amélioration est globalement modérée comparativement à la référence (à 300K ou 7K), mais s'avère plus nette avec un prétraitement  $\text{NH}_4\text{OH}$  (C). Cela semble cohérent, puisqu'une simple couche d'alumine n'est pas supposée suffisante pour supprimer l'impact des défauts de gravure, potentiellement assez profonds. Au mieux, certaines liaisons pendantes de surface seront comblées par la couche ALD, réduisant alors le taux SRH. Cet effet sera potentiellement accru si la croissance de la couche ALD est facilitée par le traitement  $\text{NH}_4\text{OH}$  (uniformité de la nucléation initiale), et la densité d'états d'interface réduite, comme l'avaient souligné les résultats des chapitres 3 et 4.
- 2) Dans l'autre cas, ce sont les propriétés de luminescence à basse température qui semblent davantage impactées par les effets de la passivation (échantillons E, F et G). En effet, la proportion de section critique à 7K est minimale (<20%) lorsqu'un prétraitement  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  est effectué (avec ou sans un premier bain HCl), et l'écart avec la valeur à 300K est conséquent. Tout comme l'échantillon D, l'intensité moyenne d'émission à 7K ne semble plus dépendre de la position sur la méso. Les effets de bords seraient donc significativement réduits, mais surtout pour la basse

température. La conséquence logique de cette différence de comportement entre 300K et 7K c'est que l'efficacité relative  $\eta_r$  moyenne reste relativement faible, avec un écart significatif entre les bords et le centre (annexe D.1). Ces observations pourraient suggérer que la présence de soufre à l'interface est l'élément différenciant ici (et/ou la présence de Cl dans le cas du traitement HCl seul), d'autant plus qu'il impacte potentiellement la qualité de nucléation de la couche ALD.

La baisse de température est supposée rendre inactifs les défauts nécessitant des phonons pour piéger ou dé-piéger des porteurs. Or, en analysant les résultats précédents, il apparaît des comportements différents en fonction de la température et de la passivation. Des traitements agissent peut-être spécifiquement sur certains défauts, alors que d'autres auront une action bien plus large. Il est par exemple possible que le traitement KOH, qui supprime significativement les couches atomiques endommagées par gravure chimique, permette une réduction conséquente de la concentration de niveaux parasites profonds dans le gap (les centres SRH). Il pourrait par exemple être question de défauts structuraux majeurs (lacunes, inversion d'atomes...). A l'opposé, un traitement soufré passiverait seulement certains défauts spécifiques, probablement moins profonds dans le gap. Il n'est pas non plus exclu que la présence de soufre entraîne une modification de la distribution de défauts dans le gap. Plus exactement, le soufre supprimerait certains défauts par un effet de nettoyage, comme avaient pu le suggérer les analyses de surfaces du chapitre 3 (réduction de la pollution carbonée, désoxydation, suppression d'éventuels agrégats d'indium...). Mais la présence de liaisons soufrées générerait également d'autres niveaux avec des caractéristiques énergétiques différentes, de sorte que la proportion de défauts désactivés par la baisse de température soit croissante. Il est aussi possible que les liaisons soufrées induisent une modification de la courbure des bandes en surfaces (position du niveau de Fermi), et donc du remplissage des niveaux parasites, comme observé sur GaAs [149]. Un raisonnement similaire pourrait être suivi pour le nettoyage HCl, et le greffage de Cl (greffage connu de la littérature, et identifié qualitativement en WDXF, cf. chapitres 2 et 3).

### Remarques concernant l'extraction :

- a) Il est possible que la couche d'alumine favorise l'extraction des photons par adaptation d'indice optique entre le GaN et l'air. Ce qui pourrait contribuer, en partie, à une amélioration de l'efficacité de luminescence globale. Cependant, pour rappel, les couches en présence étant extrêmement fines ( $3\text{nm} \ll \lambda_{\text{puits}}/2$ ), il paraît très peu probable que cet effet joue au premier ordre.
- b) Il pourra s'avérer intéressant de caractériser et de quantifier physiquement la gravure chimique des mésas par le KOH. En effet, si les dimensions de la méso sont significativement modifiées par ce traitement, la cavité optique dans la LED le sera également, ce qui pourrait impacter l'extraction. KOH est supposé graver sélectivement les plans atomiques sur les flancs de la LED, sans graver les plans  $c$  polaires [115]. La gravure KOH modifierait donc principalement la cavité optique selon ses dimensions latérales, ce qui a certainement un effet sur l'extraction, comme avaient pu le souligner les simulations présentées en partie 5.3.2.4.. La largeur de section gravée sera sans doute très faible pour ces concentrations et durées de traitement [115]. Cependant, de plus amples investigations seraient à mener pour conclure, car l'extraction ne varie probablement pas linéairement avec la largeur de la méso, mais plutôt par succession d'extrema (notamment en raison des phénomènes interférentiels).

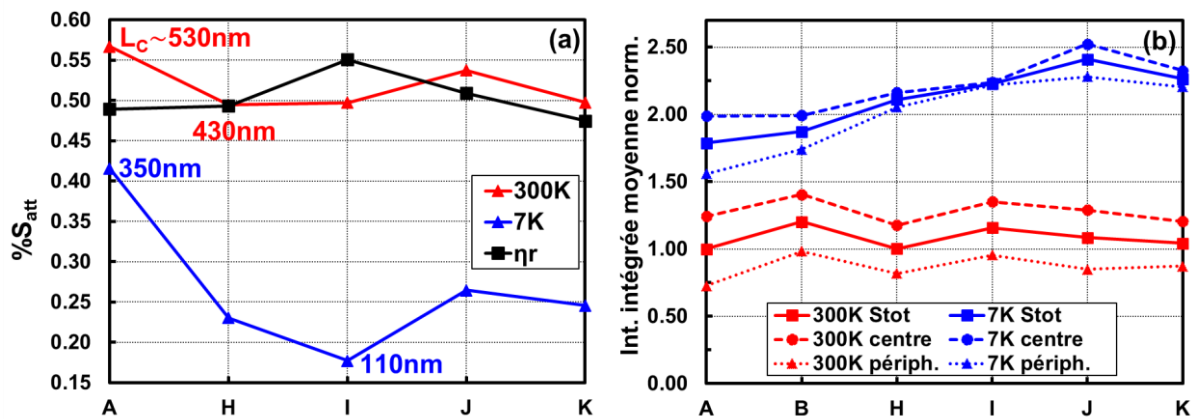
### 5.4.2.2 Recuits thermiques

Chauffer un semiconducteur à haute température pourrait être un moyen relativement basique pour supprimer des zones amorphes par reconstruction de surface, entraîner la désorption d'impuretés ou d'oxygène, et rétablir la bonne stœchiométrie, par exemple en greffant de l'azote sur les lacunes éventuelles. L'effet d'une telle étape sur les propriétés de luminescence d'une méso  $\mu$ LED



GaN/InGaN sera donc étudié ici. Un comparatif est effectué entre deux températures (sous flux  $N_2$ ). A  $400^\circ C$ , l'action sera probablement limitée à la vue des éléments de la littérature (voir chapitre 2), mais le procédé est compatible avec les technologies du CEA-LETI. La durée du traitement est donc ajustée en conséquence. Le recuit à  $700^\circ C$  est peut-être plus à même d'induire l'effet escompté. Un premier nettoyage de la pollution carbonée avec HCl est implémenté, car le carbone incrusté dans la maille cristalline pourrait induire l'apparition de centres non radiatifs pendant le recuit [59]. Les différentes surfaces sont traitées avec  $(NH_4)_2S$  après recuit pour supprimer l'oxydation résiduelle, et tenter une stabilisation de la surface par une terminaison soufrée. Les variantes à l'étude sont détaillées dans le tableau de la figure 5-20 ci-dessous, dont les graphiques présentent les résultats obtenus pour cette sous-partie, toujours pour les mêmes grandeurs détaillées auparavant.

Légende	Description	N
A	Référence (aucun traitement après le retrait BOE du masque dur et le nettoyage solvant)	6
H	Recuit thermique à $400^\circ C$ sous $N_2$ 15' puis traitement $(NH_4)_2S$ 43'	4
I	Traitement HCl puis traitement H	4
J	Recuit thermique à $700^\circ C$ sous $N_2$ 1' puis traitement $(NH_4)_2S$ 30'	4
K	Traitement HCl puis traitement J	4



Figures 5-20 : (a) proportion de surface à luminescence (ou  $\eta_r$ ) atténuée, et (b) intensités moyennes de luminescence sur toute la surface de la méso (Stot), dans une section centrale, ou périphérique, après moyenne sur les N mésas analysées par échantillon (série H-K, voir le tableau). La valeur de largeur critique déduite ( $L_c$ ) est donnée pour les extrema.

Comme pour certains des échantillons de la précédente série, seules les caractéristiques à basse température des 4 variantes étudiées semblent significativement meilleures que pour la référence ( $\%S_{att} \sim 20-25\%$  et intensité plus élevée avec moins de variations centre-périphérie à 7K). En revanche, à 300K, l'amélioration reste modeste (y compris en prenant en compte les écart-types).

La température et la durée du recuit ne semblent pas constituer les éléments différenciants au premier ordre. Les analyses STEM présentées lors du chapitre 3 suggéraient que les flancs de la méso  $\mu$ LED référence étaient très peu oxydés, et ne présentaient pas de zone amorphe. Il ne serait donc pas surprenant que l'action du recuit thermique soit finalement limitée ici.

Par ailleurs, l'écart d'intensité à 7K entre le centre et la section périphérique est minimal avec le nettoyage HCl pré-recuit (éch. I ou K). Cette étape avait été implémentée car permettant potentiellement de limiter la pollution carbonée initiale, et par conséquent l'apparition de centres de recombinaisons parasites lors du recuit [59]. Selon nos résultats, ce premier nettoyage participerait effectivement à limiter la présence de certains défauts, bien qu'un grand nombre de centres non radiatifs subsistent.

En fait, il pourrait être plausible que les variations observées soient principalement causées par l'étape finale de traitement avec le sulfure d'ammonium. Notamment par analogie avec les

résultats de l'échantillon G, combinant bain  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  puis dépôt d'alumine : l'amélioration des propriétés de luminescence était nettement plus marquée à basse température qu'à 300K. Les différents procédés à l'étude ici permettent peut-être la suppression de certains défauts, mais induisent une modification de la nomenclature des défauts accessibles dans le gap, ce qui modifie la statistique SRH à basse température (présence des liaisons soufrées ?). Le bilan à 300K serait globalement nul, mais la concentration de défauts désactivés par la température serait plus grande, d'où l'amélioration de  $\%S_{\text{att}}$  observée à basse température. Cela pourrait notamment justifier l'augmentation de l'intensité moyenne observée à 7K comparativement à la référence (intensité de saturation plus grande, car davantage de défauts désactivés par la température, cf. figure 5-20.b).

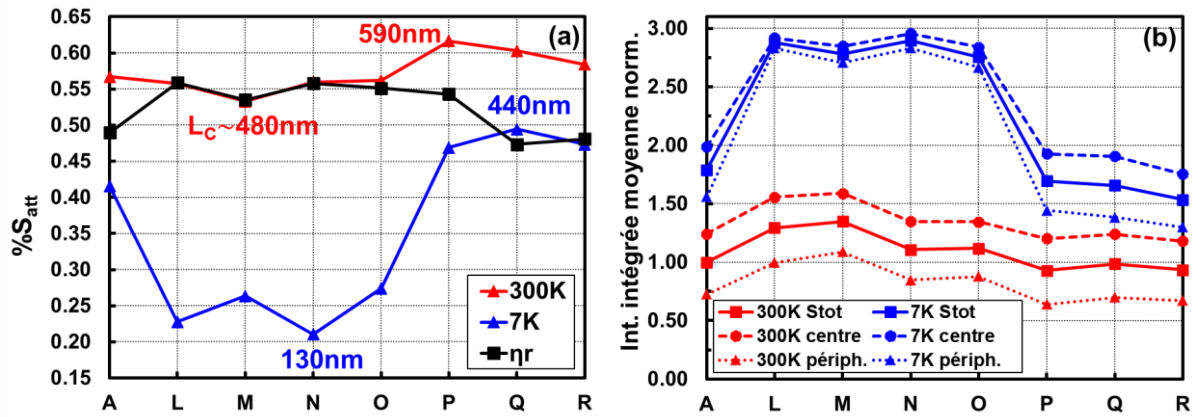
#### 5.4.2.3 Sulfurations thermiques de couches diélectriques

L'effet de la sulfuration alternative par recuit thermique présentée dans le chapitre 3 est maintenant étudiée. Une référence est sulfurée sans couche diélectrique afin d'évaluer l'effet du soufre indépendamment (nous avons pu voir dans le chapitre 3 que cette méthode se révèle particulièrement efficace pour sulfurer les surfaces GaN et InGaN). Ensuite, différentes variantes avec couches diélectriques sont testées. L'objectif serait de sulfurer les interfaces après dépôt (passivation des liaisons insatisfaites à l'interface, éventuelle suppression d'une oxydation native...). Le cas idéal serait d'utiliser une couche d'alumine (en raison de son grand gap), mais qui est probablement hermétique à la diffusion du soufre. Des alliages AlZnO (AZO) sont donc employés, avec gradient d'alumine, car potentiellement plus favorables au transport du soufre jusqu'à l'interface pendant le recuit (notamment par conversion de ZnO en ZnS). Une variante AZO est effectuée avec un premier cycle TMA/ $\text{H}_2\text{O}$  à titre comparatif (les autres couches AZO débutent par un cycle DEZ/ $\text{H}_2\text{O}$ ). Pour toutes ces variantes, l'épaisseur totale est limitée à environ 15Å pour maximiser les chances de diffusion du soufre jusqu'à l'interface, et une première désoxydation est effectuée avec HCl, avant d'enchaîner directement avec un bain  $\text{NH}_4\text{OH}$  pour l'hydroxylation de la surface avant dépôt ALD. C'est d'ailleurs l'intérêt de ce type de sulfuration post-déposition, puisque la croissance de la couche ALD peut être optimisée indépendamment d'une éventuelle sulfuration avant dépôt, qui n'est pas des plus favorables pour la nucléation initiale de la couche ALD (voir chapitres 2 et 3). Cette partie a donc pour objet de présenter les résultats obtenus pour des échantillons passivés avec 3 catégories de couches sulfurées thermiquement après dépôt (très fines dans tous les cas) :

- ZnO : sulfuration thermique de ZnO en ZnS validée au préalable en XPS (chapitre 3).
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  : conversion d'AlO en AlS peu favorable thermodynamique, mais si du soufre sous forme  $\text{H}_2\text{S}$  parvient à diffuser jusqu'à l'interface, il pourra passer certaines liaisons insatisfaites.
- Empilement AlZnO : la diffusion du soufre est facilitée par la présence du ZnO, le gap est plus grand via l'insertion des fines couches d'alumine, le tout afin de générer une interface AlZnS.

Similairement aux précédentes sections, les résultats sont détaillés dans la figure 5-21 ci-dessous.

Légende	Description	N
L	Recuit thermique (RT) de sulfuration	6
M	Trait. HCl puis $\text{NH}_4\text{OH}$ puis ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1.5nm (15cy. $\text{H}_2\text{O}/\text{TMA}$ ) à 250°C puis RT de sulfuration	6
N	M mais avec un dépôt ALD-ZnO de 1.5nm (13cy.DEZ/ $\text{H}_2\text{O}$ ) à 250°C	6
O	M mais avec un dépôt ALD-AZO à 250°C avec environ 15% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ (DEZ en 1 <sup>er</sup> )	6
P	O mais avec environ 23% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ (DEZ en 1 <sup>er</sup> )	6
Q	O mais avec environ 31% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ (DEZ en 1 <sup>er</sup> )	7
R	O mais avec environ 38% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ (TMA en 1 <sup>er</sup> )	6



Figures 5-21 : (a) proportion de surface à luminescence (ou  $\eta_r$ ) atténuée, et (b) intensités moyennes de luminescence sur toute la surface de la méso (Stot), dans une section centrale, ou périphérique, après moyenne sur les N mésas analysées par échantillon (série L–R, voir le tableau). La valeur de largeur critique déduite ( $L_c$ ) est donnée pour les extrema.

Pour les différents échantillons de cette série, les tendances observées pour la luminescence à 300K ou pour l'efficacité relative  $\eta_r$  n'indiquent pas (ou peu) d'amélioration comparativement à la référence. Là encore, il semblerait cependant que deux groupes se distinguent lorsque les variations observées à basse température sont considérées. D'un côté, les échantillons P, Q et R présentent des caractéristiques globalement proches de celle de la référence. De l'autre, les échantillons L, M, N et O se distinguent par leurs caractéristiques à basse température (effets de bords réduits, intensité accrue), comme pour certains échantillons des précédentes séries. En suivant la logique présentée au préalable, selon laquelle le soufre pourrait être à l'origine de ce comportement (modification de la distribution d'états dans le gap), cela suggérerait que la différence entre les deux groupes d'échantillons résiderait dans une présence de soufre plus ou moins significative à l'interface. Ce qui pourrait être cohérent : l'échantillon L a été directement sulfuré thermiquement (sans couche diélectrique) et la couche ZnO de l'échantillon N se convertit probablement en ZnS durant la sulfuration (voir les éléments du chapitre 3). La couche d'AZO avec la plus faible proportion d'alumine (éch. O), est très certainement la plus susceptible de permettre la diffusion de soufre jusqu'à l'interface. Cela avait d'ailleurs été validé par les analyses SIMS du chapitre 3. Pour les autres échantillons AZO (P, Q et R), il est possible que la proportion d'alumine soit trop importante et que le soufre n'atteigne pas (ou peu) l'interface. La concentration d'alumine seuil dans la couche AZO prévenant la diffusion de soufre se situerait donc entre les échantillons O (15%  $\text{Al}_x\text{O}_y$ ) et P (23%  $\text{Al}_x\text{O}_y$ ).

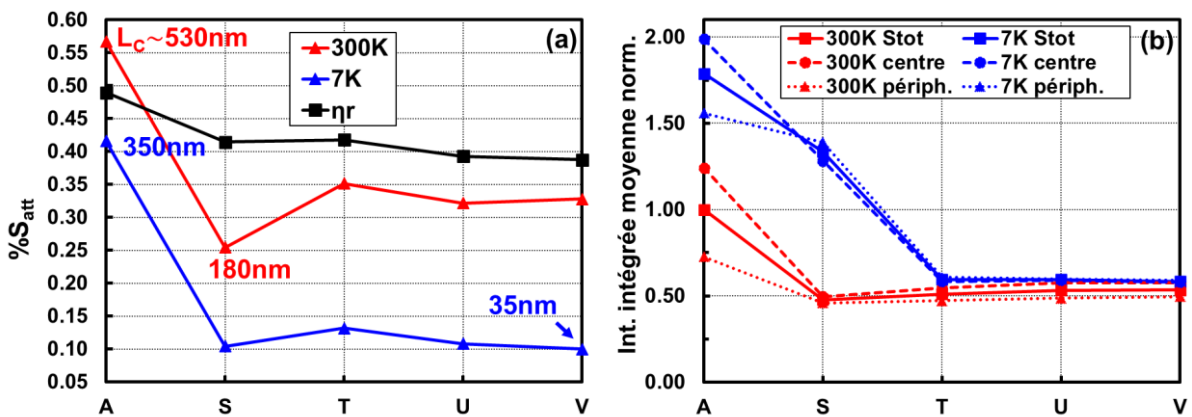
L'échantillon M fait exception, puisqu'il s'agit d'une couche d'alumine seule. Les analyses du chapitre 3 ne suggéraient pas la présence de soufre à l'interface pour cet échantillon, dans le cas de couches planaires. Cependant, pour rappel, les couches qui ont été déposées sont très fines (env.  $15\text{\AA}$ ). La présence de soufre à l'interface pourrait éventuellement traduire une non-uniformité de cette couche d'alumine sur les flancs. Ce qui suggérerait alors que le diéthylzinc se greffe plus facilement que le TMA sur les flancs de  $\mu$ LED lors des premiers cycles ALD. Bien sûr, pour valider cette interprétation il serait nécessaire de faire des analyses complémentaires pour évaluer l'uniformité des couches déposées sur les flancs de LED.

#### 5.4.2.4 Nitruration

Une solution ultime pour limiter l'apparition de liaisons Ga-O ou In-O à l'interface entre le semiconducteur et la couche d'alumine de passivation pourrait consister en une insertion de couches intermédiaires AlN, comme ce qui peut se faire sur les HEMT. Cette couche permettrait de prévenir la formation de niveaux de défauts associés à l'oxygène, tout en générant une interface plus cristalline et en offrant la possibilité de supprimer des lacunes d'azote. Ainsi, cette dernière série vise à étudier l'effet d'une passivation par bicouches AlN- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , permettant potentiellement la génération d'une

interface de haute qualité avec les flancs de la  $\mu$ LED. Pour cela, environ 4nm d'AlN sont d'abord formés en PEALD, avec ou sans polarisation additionnelle (5W), qui permet d'améliorer la qualité de couche déposée [201]. Ensuite, 15Å d'alumine sont ajoutés en ALD thermique pour encapsuler l'AlN, et limiter sa réoxydation native à l'air. L'effet d'un prétraitement in-situ de nitruration par plasma  $N_2-H_2$  est évalué, tout comme celui d'un premier bain KOH de finition de gravure. Les différents échantillons étudiés, ainsi que les résultats sont présentés dans la figure 5-22 :

Légende	Description	N
S	Dépôt PEALD 40 cycles AlN puis ALD- $Al_2O_3$ de 1.5nm (15 cy. $H_2O/TMA$ ) à 300°C	4
T	Prétraitement plasma $N_2H_2$ in-situ puis S avec polarisation additionnelle sur le substrat (5W)	4
U	S mais avec une polarisation additionnelle sur le substrat (5W)	4
V	Traitement KOH ex-situ puis S avec polarisation additionnelle sur le substrat (5W)	4



Figures 5-22 : (a) proportion de surface à luminescence (ou  $\eta_r$ ) atténuée, et (b) intensités moyennes de luminescence sur toute la surface de la méso (Stot), dans une section centrale, ou périphérique, après moyenne sur les N mésas analysées par échantillon (série S–V, voir le tableau). La valeur de largeur critique déduite ( $L_c$ ) est donnée pour les extrema.

En termes de surface à luminescence atténuée à 300K (~30%) ou à 7K (~10%), la présence de la couche d'AlN d'interface semble conduire aux meilleurs résultats de ce comparatif. Pour l'efficacité relative, l'amélioration de %S\_att semble plus modérée, mais il sera important de noter que le niveau seuil passe de  $\eta_{r_{seuil}} \sim 0.49$  pour la référence<sup>89</sup>, à  $\sim 0.8$  pour ces échantillons. En effet, l'intensité moyenne ne varie quasiment plus avec la température, et l'écart observé entre le centre et la périphérie de la méso est significativement réduit à 300K, et presque supprimé à 7K (par conséquent, l'efficacité relative  $\eta_r$  est maximisée, voir l'annexe D.1). L'échantillon S fait cependant exception, puisqu'il présente une intensité intégrée moyenne à 7K largement supérieure aux autres échantillons (logiquement, la valeur moyenne de  $\eta_r$  est bien plus faible). Enfin, la seconde observation majeure, c'est que l'intensité moyenne est globalement divisée par 2 pour ces échantillons, comparativement à la référence.

Les procédés implémentés pour les échantillons T, U et V impliquent une même recette de dépôt AlN- $Al_2O_3$  (seul le prétraitement diffère). Puisque les résultats obtenus pour ces échantillons sont très similaires, le prétraitement n'est pas ici l'élément différenciant au premier ordre. Et ce, même dans le cas d'une gravure KOH avant dépôt (éch. V). La couche d'AlN à elle seule participerait donc à générer une interface avec très peu de défauts entre le GaN ou l'InGaN, et le diélectrique de passivation. Pour rappel, les analyses STEM du chapitre 3 soulignent que l'interface AlN-semiconducteur sur les flancs de la méso présente une certaine rugosité, mais celle-ci est très cristalline, et sans oxygène ou carbone notable.

<sup>89</sup> Pour rappel, le niveau seuil utilisé pour calculer %S\_att correspond à 90% de la valeur moyenne (de l'intensité intégrée ou de  $\eta_r$ ) dans la section centrale, soit :  $\eta_{r_{seuil}} = 0.9 \times \overline{\eta_{r_{centre}}}$ .

Ainsi, il n'est peut-être pas surprenant que les propriétés de l'interface soient très dépendantes de la recette de dépôt de la couche AlN, dont les propriétés joueraient au premier ordre, ce qui pourrait expliquer les différences observées entre l'échantillon S, et les autres échantillons. En effet, c'est la seule recette des quatre variantes étudiées avec 0W de polarisation sur le substrat [201]. Or, cette polarisation est supposée améliorer la qualité de la couche et de l'interface, donc il est possible que la nomenclature des défauts résultant in-fine à l'interface diffère entre ces deux procédés.

En fait, l'AlN (cristallin) est un matériau piézoélectrique qui présente un champ de polarisation intrinsèque comme le GaN. Il est donc possible qu'une courbure des bandes générées à l'interface avec le (In)GaN participe à passiver le composant par effet de champ, ce qui est d'ailleurs apprécié pour la passivation des HEMT (voir le chapitre 2). Si la qualité de l'AlN diffère entre l'échantillon S et les autres, l'état de charge à l'interface est donc peut-être différent, tout comme le supposé effet de champ.

Il est aussi possible que le régime d'injection dans la zone active change en raison de cette polarisation, qui pourrait même impacter le QCSE dans les puits [107]. L'intensité pourrait également être réduite en raison d'une accentuation des réflexions totales internes. Cependant, encore une fois, en raison de l'épaisseur très faible des couches déposées, il ne s'agit probablement pas d'un effet qui joue au premier ordre, comme le suggérait la référence [111].

## 5.5 Analyses complémentaires et limites de l'étude

Le comparatif présenté dans la partie précédente a permis l'identification de certaines tendances entre les différents échantillons. Afin de les valider et pour une meilleure compréhension des mécanismes impliqués, cette dernière partie a pour objet de présenter certaines analyses complémentaires des résultats de CL, ainsi que des mesures de temps de vie (SRTC-CL). Un focus sera effectué sur certains échantillons notables des 4 séries étudiées dans la partie 5.4. Ils sont répertoriés dans le tableau 5-2 ci-après, qui en rappelle les détails.

Légende	Description	N
A	Référence (aucun traitement après le retrait BOE du masque dur et le nettoyage solvant)	6
D	Traitement KOH + 3nm ALD-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> à 250°C	3
G	Traitement (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S + 3nm ALD-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> à 250°C	3
I	Traitement HCl puis recuit thermique à 400°C sous N <sub>2</sub> 15' puis traitement (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S 43'	4
L	Recuit thermique de sulfuration	6
P	HCl, NH <sub>4</sub> OH puis ALD-AZO de 1.5nm (23% d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , DEZ 1 <sup>er</sup> ) à 250°C puis RT de sulfuration	6
T	Traitement plasma N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> in-situ puis dépôt 4nm PEALD AlN 5W puis 1.5nm ALD-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> à 300°C	4

Tableau 5-2 : liste et détails des différentes variantes étudiées dans ce bilan.

### 5.5.1 Bilan du comparatif

Dans cette section, les tendances de la partie 5.4 sont validées grâce à des analyses complémentaires sur cartographies en vue large. Elles étaient réalisées systématiquement sur la zone de 9 mésas de 4 $\mu$ m à l'intérieure de laquelle étaient effectuées les cartographies plus résolues sur les mésas unitaires (voir la figure 5-23 ci-dessous).

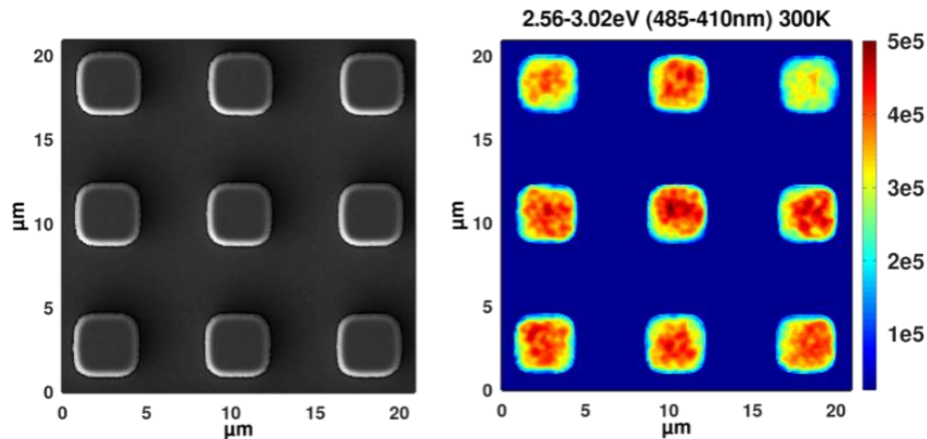


Figure 5-23 : exemple d'image SEM de la zone de 9 mésas de  $4\mu\text{m}$  à l'étude pour l'échantillon référence (A) et cartographie en intensité intégrée (410-485nm) associée à 300K.

Il s'agira d'analyses moins fines que pour la partie 5.4, car la résolution spatiale est moins bonne. Cependant, cela peut permettre d'aborder l'étude d'un point de vue plus macroscopique, notamment pour comparer les intensités de luminescence. C'est effectivement un moyen rapide pour valider des tendances en normalisant par le signal du GaN autour des mésas, et ce, sans avoir à intégrer une nouvelle fois l'ensemble des cartographies sur mésas unitaires de l'étude ( $>200$ ). Ainsi, il est par exemple possible de moyenniser le spectre à l'échelle de la cartographie, puis d'intégrer l'intensité sur différentes gammes d'énergie, comme illustré sur la figure 5-24.a ci-dessous (échantillon référence A, à 300K). Afin de faire du comparatif, les intensités sont ensuite normalisées par leur surface émissive respective. Un ratio entre le signal de la zone active et celui du GaN peut ensuite être déduit, ce qui peut permettre de lisser d'éventuels effets liés à l'injection ou l'extraction, lorsque les intensités des échantillons sont comparées.

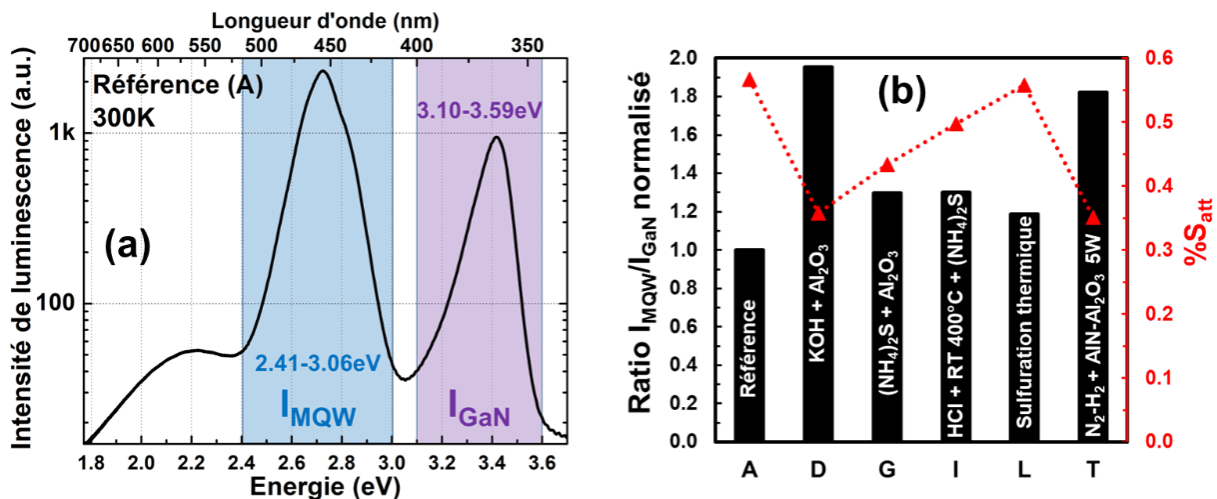


Figure 5-24 : (a) spectre de CL (300K) moyenné à l'échelle d'une cartographie en champ large avec 9 mésas de  $4\mu\text{m}$  références, et (b) étude du ratio d'intensités de CL entre la zone active ( $I_{MQW}$ ) et le GaN ( $I_{GaN}$ ), après normalisation par les surfaces d'émission respectives (i.e. la surface totale des 9 mésas pour  $I_{MQW}$ , et la surface de n-GaN autour des mésas pour  $I_{GaN}$ ), puis par rapport la référence ; le tout à 300K (la valeur de % $S_{att}$  est rappelée sur le même graphe).

Le comparatif de la partie 5.4.2 avait permis de démontrer qu'une simple combinaison entre un traitement KOH et un dépôt ALD d'alumine (échantillon D) semble améliorer significativement les propriétés de luminescence d'une méso  $\mu\text{LED}$  à 300K. En effet, comme le rappelle la figure 5-24.b, la proportion de surface à luminescence atténuée (% $S_{att}$ ) est nettement réduite comparativement à la référence. De plus, même après normalisation par le signal du GaN, l'intensité de la zone active est pratiquement doublée (fig. 5-24.b). C'est donc cohérent avec la littérature : les couches de cristal semiconducteur altérées (mauvaise stœchiométrie, amorphes, oxydes, impuretés...) sont gravées

significativement par la solution KOH en bord de pixel. Le cristal est alors rompu plus naturellement, ce qui permet de réduire la concentration de défauts, et donc les recombinaisons non radiatives. Un prétraitement  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (éch. G) est moins efficace, bien que le chapitre 3 ait illustré sa capacité potentielle à réduire l'oxydation. De même, un recuit à  $400^\circ\text{C}$  suivi d'un bain de sulfuration (I), voire un recuit thermique de sulfuration (L) sont peu efficaces à eux seuls. L'action principalement désoxydante (très surfacique) induite par ces traitements n'est sans doute pas suffisante pour restaurer les propriétés de luminescence des  $\mu$ LED. Au contraire, une bicouche  $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$  de passivation était particulièrement efficace pour réduire la surface à luminescence atténuée, et ce, même sans aucun prétraitement (voir partie 5.4.2.4). Cependant, l'intensité moyenne de CL pour la zone active était réduite de 50% comparativement à la référence. Il est tout à fait possible que l'injection ait été modifiée pour ces échantillons<sup>90</sup>, ainsi que l'extraction, bien que cela semble moins plausible pour des couches aussi fines (5nm). Effectivement, lorsque l'intensité des puits est normalisée par celle du GaN, cette dernière est presque doublée par rapport à la référence, similairement à l'échantillon D (fig. 5-24.b). Ainsi, la couche d'AlN d'interface entre l'(In)GaN et l'alumine participe efficacement à la passivation du composant. Il est tout à fait possible qu'un effet de champ se produise en raison de la charge positive induite par l'AlN, comme la littérature avait pu le souligner (voir chapitre 2).

Finalement, ces différents résultats interrogent quant à l'impact réel de la remise à l'air avant dépôt, et d'une oxydation de l'interface au niveau des flancs. D'ailleurs, les analyses sur coupes STEM du chapitre 3 suggéraient un niveau d'oxydation très limité sur les flancs à l'état référence. Une gravure chimique avec KOH se révèle sans doute efficace pour supprimer des niveaux profonds dans le gap (suppression de lacunes, d'inversions d'atomes, d'impuretés incrustées...etc.), ce qui participe à réduire les recombinaisons non radiatives. Toutefois, cette étude suggère qu'il serait également possible de générer une bonne passivation avec un simple dépôt  $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$ , qui s'avère peut-être suffisant pour modifier la courbure des bandes en surface, et ainsi réduire la probabilité de remplissage des niveaux de défauts dans le gap. Bien sûr, la couche d'AlN interfaciale participe aussi très certainement à rétablir la stœchiométrie Ga:N, tout en limitant l'oxydation éventuelle par la couche d'alumine, permettant ainsi la génération d'une qualité d'interface quasi-cristalline entre l'(In)GaN et l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (cf. les analyses STEM du chapitre 3).

## 5.5.2 Mesures de temps de vie en cathodoluminescence

Afin d'évaluer la pertinence de notre méthodologie d'analyse, des mesures de temps de vie ont pu être effectuées à titre comparatif. Elles ont été réalisées par, et en collaboration avec l'institut Néel, ayant développé un banc expérimental permettant de réaliser des mesures de CL résolues spatialement et corrélées en temps (SRTC-CL<sup>91</sup>). Ce banc permet de mesurer la décroissance de la fonction d'autocorrélation des photons CL ( $g^2$ ), dont une modélisation avec une exponentielle étirée<sup>92</sup> permet une estimation du temps de vie moyen de CL. Pour plus de détails, nous invitons les lecteurs à parcourir la référence [256], ainsi que la référence [257], qui traite de nos échantillons.

Ainsi, des profils d'intensité de CL et de temps de vie ont pu être collectés à 300K pour certains des échantillons du comparatif de la partie 5.4 (A, D, G et T). Des filtres passe-bandes étaient utilisés pour collecter la luminescence à  $450 \pm 50$  nm environ (soit celle de la zone active). Pour plus de statistique, les profils étaient collectés sur le bord de mésas de  $100\mu\text{m}$ . Effectivement, il était ainsi possible de moyenniser les profils d'intensité transversalement sur une longueur conséquente ( $7\mu\text{m}$ ). Pour les mesures de temps de vie, le calcul était effectué dans des zones rectangulaires de  $100\text{nm}$  de

<sup>90</sup> L'AlN cristallin présente un champ de polarisation comme le GaN, ce qui pourrait induire une modification du régime d'injection (courbure des bandes modifiée dans l'empilement). Il est également possible que ces variations résultent d'incertitudes expérimentales.

<sup>91</sup> *Spatially Resolved Time Correlated CL*.

<sup>92</sup>  $g^2(t) = 1 + g_0 \exp[-(|t|/\tau)^\gamma]$ , avec  $\tau$  le temps de vie CL moyen, et  $\gamma$  le facteur d'étirement.



largeur, toujours pour  $7\mu\text{m}$  de longueur environ. Ces rectangles étaient plus ou moins espacés selon la résolution spatiale souhaitée. La position du bord de la méssa était déterminée après comparaison entre un profil MEB, et un profil CL (le 0 étant calée sur la position estimée de l'EBL sur le flanc). La figure 5-25 donne une illustration des résultats types ainsi obtenus :

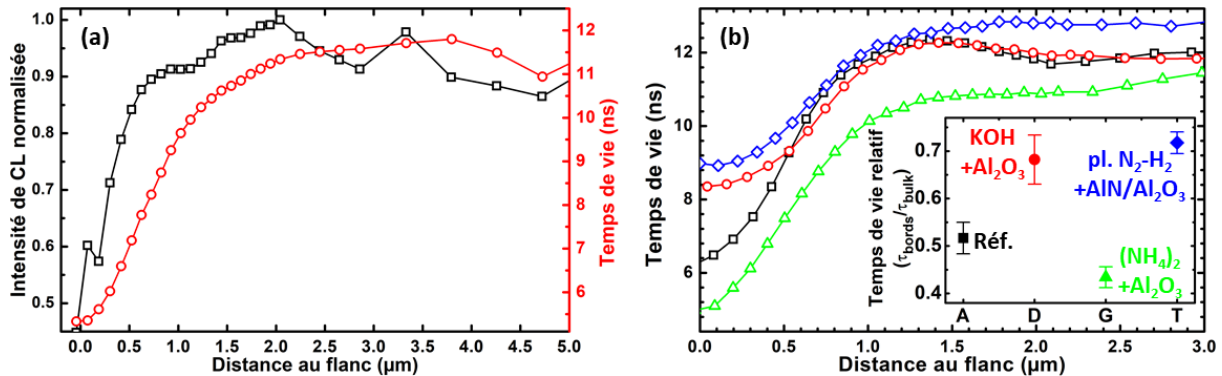


Figure 5-25 : (a) comparatif profil d'intensité/profil temps de vie (SRTC-CL) sur le bord d'une méssa de  $100\mu\text{m}$  de l'échantillon référence (acquis simultanément à 300K) et (b) comparatif entre les profils de temps de vie de 4 échantillons différents de l'étude du 5.4 (toujours sur le bord d'une méssa de  $100\mu\text{m}$  à 300K). L'insert donne le temps de vie relatif, c'est à dire le ratio du temps de vie en extrémité de méssa  $\tau_{bords}$  (moyenne des 3 premiers points) sur le temps de vie « bulk »  $\tau_{bulk}$  (moyenne loin du bord), et ce après moyenne sur 3 ou 4 méssas (la barre d'erreur correspond à 2 fois l'écart-type).

La figure 5-25.a permet de comparer un profil d'intensité de CL, avec le profil de temps de vie estimé simultanément en SRTC-CL à 300K sur le bord d'une méssa de  $100\mu\text{m}$  de l'échantillon référence A (pour l'émission associée à la zone active). Pour les deux profils, une décroissance importante est observée proche du flanc en raison des recombinaisons non radiatives, en adéquation avec les précédentes observations décrites dans ce chapitre. De manière générale, le temps de vie « bulk » (i.e. loin des bords) était de l'ordre de 12ns pour les différents échantillons étudiés. Le temps de vie en bordure de méssa (moyenne des 3 premiers points du profil) de l'échantillon référence est d'environ 6ns (moyenne sur 4 méssas). L'évolution du profil suggère que les surfaces impactent le temps de vie sur au moins  $1\text{--}1.5\mu\text{m}$  de distance en s'éloignant du flanc, vers le centre de la méssa. Cela donne un ordre de grandeur des longueurs de diffusion latérales dans les puits InGaN, et souligne une nouvelle fois la problématique à laquelle font face les  $\mu\text{LED}$  les plus petites.

Toutefois, on peut noter que la longueur sur laquelle s'étend cette décroissance (i.e. la largeur critique) est nettement plus faible dans le cas du profil d'intensité de CL : l'ordre de grandeur semble proche de  $500\text{nm}$ . D'ailleurs, ceci est cohérent avec les précédentes analyses : environ 55% de la surface des méssas références de  $4\mu\text{m}$  présentait une luminescence atténuée (à 300K), ce qui peut permettre d'estimer une largeur critique théorique d'environ  $530\text{nm}$ .

Il est tout à fait possible que cet écart résulte d'un accroissement de l'extraction en bord de méssa, comme illustré par simulation dans la partie 5.3.2.4. Cela souligne les limites de la méthodologie d'analyse de la partie 5.4. En effet, un profil de temps de vie procure une lecture quasi directe de l'IQE, contrairement à l'intensité de CL, qui sera corrélée à l'efficacité d'injection, ainsi qu'à l'efficacité d'extraction. Cependant, la méthodologie de la partie 5.4 reste un moyen bien plus rapide pour faire un comparatif large, car étant beaucoup plus simple à implémenter expérimentalement et analytiquement. Aussi, il peut donc s'avérer intéressant de comparer les tendances déduites de ces deux méthodes d'analyse.

La figure 5-25.a permet de souligner des différences nettes entre les profils de temps de vie obtenus pour les échantillons A, D, G et T de la partie 5.4 (toujours pour le bord de méssas de  $100\mu\text{m}$ , à 300K). La tendance générale semble cohérente avec les résultats du premier comparatif : alors que le temps de vie est estimé à environ 6ns aux bords des méssas références (échantillon A), ce dernier augmente à 8.3ns après passivation KOH +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (D), et à 9.4ns pour la passivation bicouche AlN- $\text{Al}_2\text{O}_3$

avec prétraitement plasma  $N_2-H_2$  in-situ et polarisation additionnelle de 5W (T)<sup>93</sup>. Ces augmentations résultent très certainement d'une variation de la vitesse de recombinaison de surface en raison d'une passivation des défauts de bords. En effet, le temps de vie relatif passe d'environ 0.5 pour la référence, à environ 0.7 pour les échantillons D et T, ce qui prouve l'augmentation de temps de vie en bordure de la méssa (il s'agit du ratio entre le temps de vie proche du flanc, et le temps de vie « bulk », voir l'insert de la figure 5-25.b). D'ailleurs, la référence [257] propose une description analytique (modèle de diffusion 1D, comme décrit dans le chapitre 1) qui permet d'estimer la vitesse de recombinaison de surface  $S$  à partir de tels profils. Elle est évaluée à environ  $5100 \text{ cm.s}^{-1}$  pour la référence, et diminue à environ  $3000 \text{ cm.s}^{-1}$  pour l'échantillon D avec le traitement KOH et la couche d'alumine.

Par ailleurs, le temps de vie est légèrement réduit pour l'échantillon G avec le prétraitement  $(NH_4)_2S$  avant dépôt de la couche d'alumine ( $\overline{\tau}_{bord} \approx 5ns$ ), toujours par rapport à la référence. Pourtant, la surface à luminescence atténuée estimée dans la partie 5.4 était réduite comparativement à la référence, bien qu'une différence plus marquée eût été visible à basse température. Il est possible que la présence des liaisons soufrées soit à l'origine d'un comportement singulier, qui ne nous est pas encore clair. Pour rappel, le temps de vie estimé ici correspond au temps de vie effectif, qui ne permet pas une distinction entre le temps de vie radiatif, et celui non radiatif.

---

<sup>93</sup> Il s'agit des valeurs obtenues après moyenne sur 3 ou 4 mésas.

---

## 5.6 Conclusion

---

L'étude présentée dans ce dernier chapitre a permis d'identifier des pistes intéressantes pour optimiser l'IQE des  $\mu$ LED en passivant de manière optimale leurs défauts de bords. Une méthodologie d'étude en cycles courts permettant le comparatif entre plusieurs échantillons en CL a été développée et validée expérimentalement (notamment par des mesures complémentaires de temps de vie). Nous avons pu voir qu'une gravure chimique KOH combinée à un dépôt ALD d'alumine permet d'améliorer significativement les propriétés de luminescence de mésas  $\mu$ LED GaN/InGaN de  $4\mu\text{m}$ . La solution permet vraisemblablement de supprimer les défauts par gravure sélective de certains plans atomiques sur les flancs. Nous avons également pu entrevoir une alternative très prometteuse, par l'ajout d'une simple couche d'interface en AlN avant la couche d'alumine : l'extinction de luminescence en périphérie de méso était fortement réduite, et ce même sans aucun prétraitement initial.

Dans le cadre de cette thèse, un procédé de sulfuration alternatif par traitement thermique était également étudié, et a été testé ici pour passiver les flancs des mésas  $\mu$ LED. A la vue de nos résultats, une sulfuration à elle seule ne serait pas efficace pour passiver les  $\mu$ LED, ce qui n'est pas très surprenant. L'action du soufre sera certainement très surfacique, alors que des défauts plus profonds dans le matériau doivent aussi être passivés. Il est d'ailleurs possible que la présence de liaisons soufrées conduise à l'apparition de comportements singuliers (du point de vue de la statistique SRH), qui nécessiteront davantage d'investigations.

De manière générale, il paraît évident que la solution de passivation pourrait davantage être optimisée, par combinaisons de plusieurs procédés (recuit thermique, puis gravure KOH, puis AlN- $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec nitruration in-situ avant dépôt, par exemple). En effet, malgré les améliorations identifiées pour les échantillons D et T, une marge de progression reste possible (le temps de vie relatif restait inférieur à 1). D'autant plus que l'effet lié à la polarisation éventuelle de l'AlN mériterait une étude plus approfondie, notamment pour évaluer l'effet sur l'injection en CL (et notamment en électroluminescence). Cela n'est pas présenté ici, mais des premiers résultats nous ont également permis de démontrer l'efficacité potentielle des finitions de gravure ALE, alternatives prometteuses à la gravure KOH peu industrialisable.

Bien sûr, la prochaine étape serait de reproduire ces résultats pour les échantillons clés afin de valider les tendances, notamment en PL par exemple. D'autre part, les solutions de passivation devront être implémentées dans le cadre d'une réalisation de  $\mu$ LED complète, afin d'évaluer leur action sur les propriétés d'électroluminescence (et ainsi pour évaluer le gain d'EQE).



# Conclusion générale et perspectives

Les  $\mu$ LED GaN souffrent d'une baisse sévère d'efficacité en raison des défauts générés sur les flancs par l'étape de singularisation. L'étude de la passivation des surfaces latérales des  $\mu$ LED constituait donc la problématique de cette thèse : une compréhension fine des mécanismes de passivation des matériaux des  $\mu$ LED GaN/InGaN doit permettre de proposer des solutions technologiques afin d'optimiser leur efficacité radiative en périphérie, et ainsi limiter l'effet de taille auquel l'efficacité des  $\mu$ LED est confrontée.

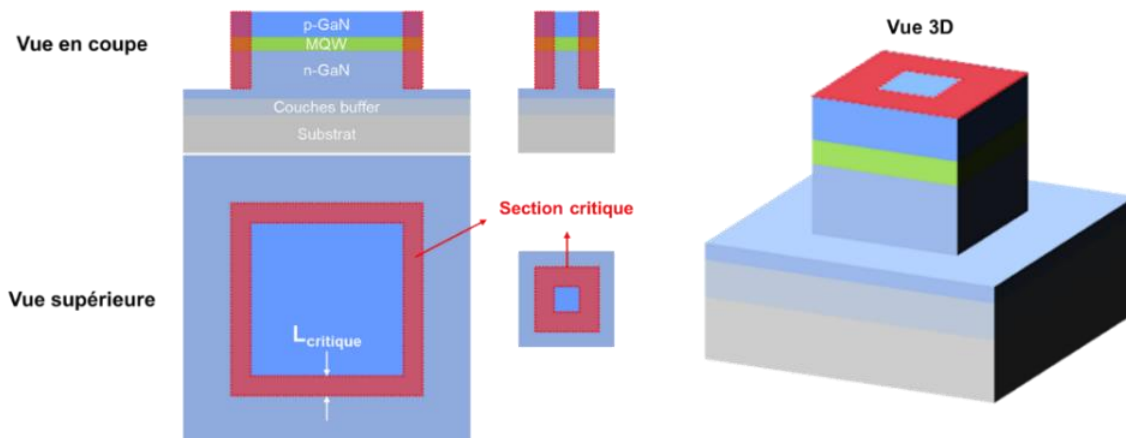


Figure CL-1 : illustration de la section critique à luminescence atténuée causée par les défauts de gravure en bords de ( $\mu$ )LED.

Cette thèse s'est donc efforcée de proposer des solutions technologiques pour passer les flancs de  $\mu$ LED GaN (dépôts ALD d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou d' $\text{AlN}$ , passivations soufrées, finitions de gravures...). Les différentes séquences de passivation ont été adressées sous trois problématiques distinctes. Dans le premier chapitre de résultats de cette thèse (le chapitre 3), l'objectif était de caractériser physico-chimiquement les couches de passivation, notamment en interface avec l'InGaN, le matériau de la zone active des  $\mu$ LED. En effet, corrélé à une étude électro-optique (chapitres 4 & 5), ce type d'analyses peut permettre d'appréhender des mécanismes clés d'une passivation, afin de l'optimiser en conséquence. Ainsi, les propriétés de surfaces planes d'InGaN étaient étudiées après différents traitements chimiques, et après le dépôt d'une couche de passivation ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . De manière générale, le niveau d'oxydation native du gallium estimé par XPS sur plans  $c$  semblait stable, relativement limité, et peu impacté par les différents traitements. Au contraire, l'oxydation de l'indium serait plus à même d'évoluer après certains traitements. D'ailleurs, contrairement à  $\text{NH}_4\text{OH}$ , des traitements HCl ou  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  permettaient de supprimer une surconcentration en indium d'extrême surface de l'InGaN.

Les analyses STEM effectuées sur des coupes de mésas  $\mu$ LED n'ont pas permis d'identifier une variation de la concentration en indium des puits quantiques InGaN au niveau des flancs après de tels traitements (l'indium fixe le gap dans les puits, et ce dernier ne doit surtout pas diminuer en périphérie de  $\mu$ LED dans le cadre de la passivation). Cependant, ces analyses très résolues, qui offrent d'ailleurs l'un des seuls moyens pour étudier les propriétés physico-chimiques des flancs de gravure directement, ont révélées des bords de mésas  $\mu$ LED natifs sans zone amorphe significative (résultant des dommages de gravure), et sans oxydation conséquente. Il est fort possible que la gravure BOE de fin de fabrication (nécessaire au retrait du masque dur) se soit révélée potentiellement efficace pour supprimer les éventuelles zones amorphes générées par la gravure en bord de pixel, et réduire l'oxydation native. Ce qui mériterait d'ailleurs de plus amples investigations. Toutefois, la durée de remise à l'air conséquente entre cette dernière étape et la caractérisation suggère que la réoxydation des flancs à l'air était certainement très limitée (les flancs correspondent plutôt aux plans  $m$  du GaN wurtzite).

Concernant le diélectrique de passivation, nous avons étudié en premier lieu l'effet d'un candidat prometteur à la vue de la littérature : l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  déposé en ALD. Le dépôt d'une telle couche ne modifierait pas significativement l'état d'oxydation de la surface InGaN produit par les différents prétraitements. Cependant, la nucléation de la couche ALD, très sensible à l'état physico-chimique initial de la surface, pourrait être inhibée par la présence de soufre, même en faible proportion. A ce titre, nous étudions également une méthode de sulfuration alternative par recuit thermique. La sulfuration des surfaces était clairement identifiée en XPS, contrairement aux effets moins contrastés des traitements plus « standards » par voie humide. Cette voie offre également la possibilité de sulfurer l'interface à travers de fines couches diélectriques après dépôt. Cela permettrait potentiellement de passiver les liaisons insatisfaites à l'interface, mais également d'optimiser la nucléation de la couche ALD indépendamment au préalable, avec la préparation de surface la plus favorable à la croissance d'un dépôt continu.

En effet, la qualité de l'interface sera fortement dépendante de la nucléation lors des premiers cycles ALD. Nous avons pu le vérifier électriquement, et c'est ce qui faisait l'objet du deuxième axe de recherche de cette thèse (chapitre 4). En effet, via la réalisation de capacité MIS planaires, nous avons pu démontrer qu'un simple prétraitement  $\text{NH}_4\text{OH}$  avant dépôt de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  permettait de réduire la charge piégée dans l'oxyde, ainsi que la densité d'états d'interface  $D_{it}$  (fig. CL-2).

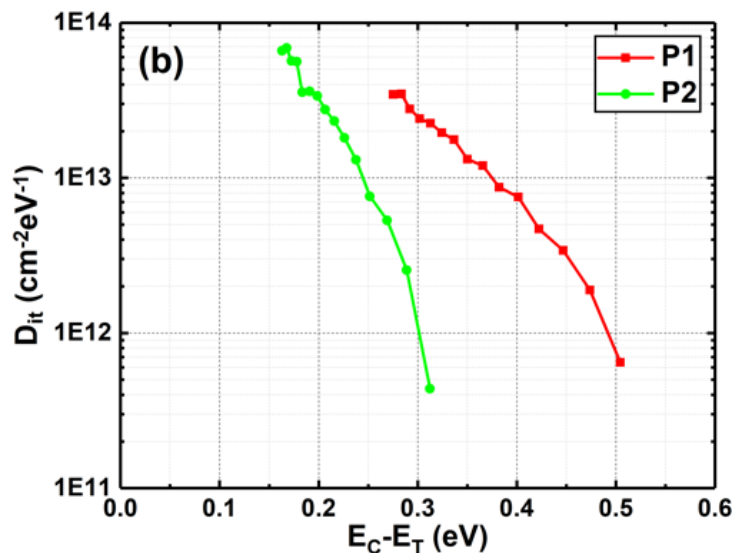


Figure CL-2 : exemple d'un graphe du chapitre 4, illustrant les variations de  $D_{it}$  (pour les niveaux peu profonds) entre une plaque référence sans prétraitement avant dépôt de la couche ALD d'alumine (P1), et une plaque avec prétraitement  $\text{NH}_4\text{OH}$  (P2).

La méthodologie d'analyse C-V que nous avons décidé d'employer ici peut permettre l'obtention d'une quantité d'informations conséquente, et la caractérisation expérimentale ne requiert pas nécessairement un banc de mesure des plus complexes. Cependant, la réalisation technologique des composants MIS s'avère délicate, et couteuse en temps, ce qui contraint nécessairement à une sélection restreinte de variantes. D'autant plus que le traitement et l'analyse des données expérimentales n'est pas des plus simples. La problématique des matériaux grand gap comme le GaN réside également dans la difficulté à sonder les niveaux profonds dans le gap avec des mesures C-V standards. A ce titre, il devient impératif d'utiliser des techniques C-V plus poussées, comme la C-V photo-assistée ou transitoire, ce qui complexifie d'avantage la méthodologie.

Malgré ces difficultés technologiques, la méthodologie employée nous a permis de valider un résultat important : la  $D_{it}$  est réduite avec un prétraitement favorable à la nucléation de l'alumine. Pour aller plus loin, il pourra être intéressant, par exemple, de partir d'une conception de composant spécifiquement dédiée (i.e. des capacités MIS circulaires), afin de limiter le plus possible les effets parasites résultants de la réalisation technologique (et de prévoir la réalisation de composants MIM,

pour une caractérisation précise des propriétés de la couche diélectrique). Les contacts métalliques et les couches diélectriques pourraient également être recuits thermiquement après dépôt : cela pourrait permettre d'une part d'améliorer les propriétés électriques des composants MIS (meilleure reprise de contact électrique avec le semiconducteur, densification de la couche alumine pour la tenue en tension, pour obtenir une caractéristique C-V moins parasitée et donc une meilleure résolution de l'interface) et d'autre part, à condition d'optimiser la température du recuit des défauts, cela pourrait également permettre d'optimiser la qualité de l'interface en elle-même. Dans tous les cas, l'implémentation de techniques d'analyse plus poussées sera requise [C-V photo-assistée, DL(O)TS...], afin d'identifier les niveaux de défauts profonds, qui sont les plus préjudiciables dans une  $\mu$ LED (centres non radiatifs).

En fin de thèse, nous avons également eu l'opportunité d'implémenter une couche AlN d'interface entre le semiconducteur et l'alumine, déposée par une méthode PEALD optimisée, comme développé à l'état de l'art des transistors HEMT. Des analyses de mésas  $\mu$ LED sur coupe STEM nous ont permis de révéler une interface de qualité cristalline avec l'AlN, avec une présence d'oxygène extrêmement limitée, ce qui offre une perspective prometteuse pour passiver les surfaces nitrures des  $\mu$ LED GaN/InGaN. Ce que nous avons pu valider expérimentalement, via une étude de l'efficacité de luminescence de mésas  $\mu$ LED, constituant le troisième axe d'étude de la thèse (chapitre 5).

Effectivement, après caractérisation des propriétés physico-chimiques des couches de passivation, ainsi que des propriétés électriques des interfaces, il fallait évaluer ce qui touche au cœur de la problématique de cette thèse, c'est-à-dire la capacité des semiconducteurs à émettre de la lumière après passivation. Nous avons donc proposé une méthodologie pour analyser statistiquement des cartographies de cathodoluminescence, afin de comparer les propriétés de luminescence de mésas  $\mu$ LED de  $4\mu\text{m}$  après traitement de passivation. Les cycles courts mis en place nous ont permis de comparer ainsi plus de 20 variantes issues d'une même plaque 100mm, et ce, pour une durée de réalisation technologique et de caractérisation assez limitée. L'étude nous a permis de démontrer l'efficacité d'une gravure chimique KOH combinée à un dépôt ALD d'alumine (conformément à la littérature), mais également celle de l'alternative très prometteuse que constitue la passivation en bicouche AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dans les deux cas, l'émission était nettement plus homogène sur la surface (zone « critique » en bordure de méso presque supprimée), comme l'illustrent les exemples de cartographies de CL de la figure CL-3 ci-dessous.

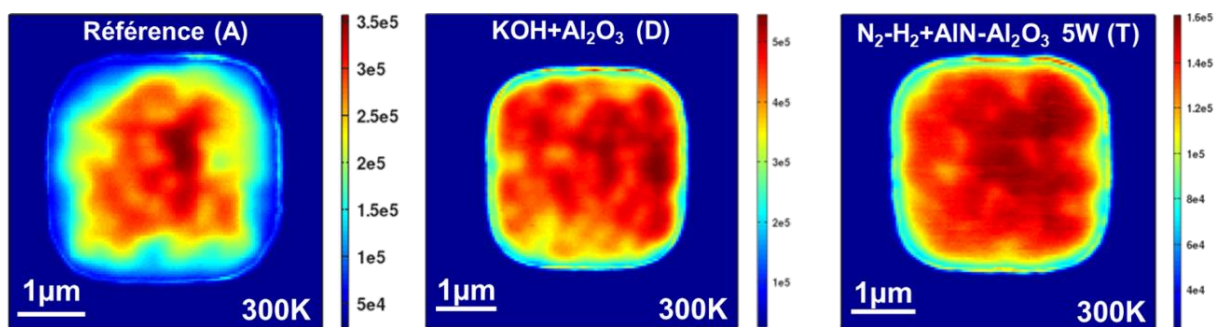


Figure CL-3 : représentation de l'effet d'une passivation efficace sur la distribution de l'intensité de CL de la zone active d'une méso de  $4\mu\text{m}$  à 300K.

La luminescence des mésas passivées semblait d'ailleurs beaucoup moins dépendante de la température, comme le souligne l'étude complémentaire effectuée sur l'échantillon (D) avec la combinaison KOH et dépôt d'alumine, de la figure CL-4 ci-après. L'intensité est globalement plus élevée que pour la référence, varie beaucoup moins avec la température et la différence entre les pixels de  $4\mu\text{m}$  et  $10\mu\text{m}$  s'est considérablement amoindrie, ce qui traduit l'efficacité de la passivation (moins d'effet de taille).



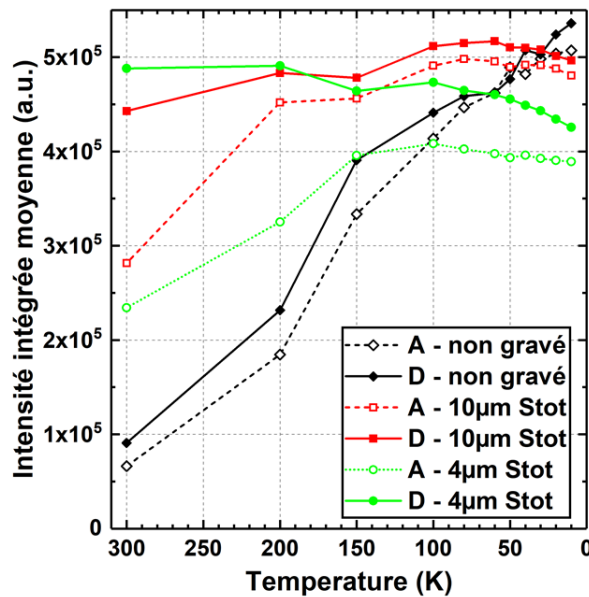


Figure CL-4 : intensité de CL moyenne (intégrée entre 410 et 485nm) en fonction de la température dans une zone non gravée ou sur la surface supérieure des mésas (Stot) de 10µm et 4µm pour l'échantillon A (référence) et l'échantillon D (KOH + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Ces courbes illustrent également certaines limites auxquelles fut confrontée l'étude. En effet, l'intensité collectée à température ambiante sur les mésas (passivées ou non) est très largement supérieure à celle collectée sur l'empilement LED non singularisée. Autrement dit, alors que l'effet de taille conduit à une efficacité de luminescence réduite en périphérie en raison des recombinaisons de surface SRH, d'autres effets liés à la géométrie sont à l'œuvre en parallèle, et tendent au contraire à induire une augmentation de l'intensité de CL sur les mésas µLED. A ce propos, des simulations FDTD nous ont permis d'illustrer une extraction de photons accrue pour les mésas µLED, expliquant au moins en partie les variations observées<sup>94</sup>. Il n'est pas exclu que d'autres phénomènes entrent également en jeu, comme le rapporte parfois la littérature (meilleure dissipation thermique, modification de la polarisation intrinsèque et du QCSE, effets de localisation différents...). Cela ne relève pas directement de la problématique de passivation, mais ces différents phénomènes participent à induire une certaine incertitude quant à l'interprétation des différents résultats, et mériteraient donc de plus amples investigations (PL, mesures de temps de vie en fonction de la structure, spectroscopie Raman...).

Nos simulations soulignaient également un accroissement de l'extraction des photons en périphérie de méso, ce qui contribue certainement à sous-estimer l'extinction de luminescence causée par les défauts de bord. C'est d'ailleurs pour cette raison que les analyses de temps de vie effectuées (SRTCL-CL) se sont révélées très complémentaires. Elles ont permis de valider la méthodologie d'étude en confirmant les tendances, d'autant plus qu'elles ne sont pas impactées par ces problématiques d'extraction.

D'ailleurs, il nous semble également important de souligner que l'extraction des photons constitue une réelle problématique pour les µLED les plus petites. En effet, lorsque les dimensions des µLED sont proches de la longueur d'onde d'émission, des cavités optiques très résonnantes pourraient se former à certaines dimensions spécifiques, ce qui participe à complexifier les études de passivation. En conséquence, certaines études privilégient désormais la réalisation de µLED en forme de pyramide tronquée inversée (donc avec une pente de gravure importante), afin de limiter les effets de cavité transversalement à la direction normale de la µLED (et donc les effets d'extraction).

Les techniques de sulfuration thermiques étudiées dans la thèse se sont révélées potentiellement efficaces pour sulfurer les surfaces, en vue de les stabiliser chimiquement. Toutefois,

<sup>94</sup> Après division par un facteur correctif (i.e. produit efficacité d'extraction effective-facteur de Purcell simulés), l'intensité des mésas reste supérieure à celle de la zone non gravée à 300K.

l'effet du soufre sur les propriétés optoélectroniques des  $\mu$ LED mériterait également de plus amples investigations. D'ailleurs, des mesures de temps de vie auraient pu constituer un moyen extrêmement pertinent pour évaluer rapidement l'effet d'un traitement de passivation sur les semiconducteurs des LED avant structuration, à titre complémentaire des analyses physico-chimiques de surface (XPS, WDXRF, SIMS...). Et ce, tout particulièrement pour les traitements soufrés, dont l'effet s'est parfois avéré difficile à identifier avec les techniques plus traditionnelles (présence de soufre sur les surfaces après traitement humide, diffusion de soufre jusqu'à l'interface après recuit...). De telles études de temps de vie, corrélées à une étude approfondie des bandes par mesures XPS (courbure et niveau de Fermi), et des densités d'états profonds (C-V photo-assistée, DLTS...), pourraient ainsi permettre de procurer une compréhension plus fine de l'effet des passivations soufrées sur les flancs de  $\mu$ LED GaN.

Dans le meilleur des cas, nous sommes parvenus à réduire la largeur de section critique théorique d'environ 530nm pour la méso de 4 $\mu$ m référence, à seulement 180nm pour l'échantillon passivé avec un simple bicouche AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sans pré-traitement, soit une baisse de plus 65%. Bien que cette amélioration soit conséquente, la largeur de section critique n'a pas été réduite à zéro pour autant, ce qui dans le cas de  $\mu$ LED de dimension très faible (de l'ordre du micron typiquement), restera problématique. De manière générale, il nous paraît donc évident que le procédé de passivation pourra davantage être optimisé, notamment par combinaison de plusieurs étapes (gravure KOH, puis recuit thermique, puis dépôt AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec nitruration in-situ avant dépôt, par exemple). Les procédés de gravure ALE qui émergent depuis quelques années pourraient notamment offrir des alternatives très prometteuses à la gravure KOH peu industrialisable (problématiques de contamination par des métaux alcalins en micro-électronique...). L'effet d'autres solutions plus classiques en salle blanche comme le TMAH pourrait également être étudié, car elles sont supposées produire le même type de gravure sélective du GaN. Dans tous les cas, il sera important de quantifier finement les vitesses de gravure de ces différents procédés, afin d'identifier l'épaisseur critique minimale à graver pour rétablir l'efficacité de luminescence. Cela serait important pour l'optimisation des procédés (notamment dans les cas des gravures ALE très lentes), mais également pour maîtriser les éventuels effets d'extraction (modification de la largeur de la LED, et donc de la cavité optique). A ce propos, il serait également important d'étudier l'effet de la gravure BOE employée pour le retrait de notre masque dur, comme évoqué précédemment. En effet, il n'est pas exclu que cette étape ait participé à supprimer des couches endommagées sur les flancs, auquel cas elle constituerait alors la première étape de passivation de tous nos échantillons.

Finalement, il est également important de noter que, dans le cadre de notre étude, la combinaison gravure KOH/dépôt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'était pas plus efficace qu'un simple dépôt AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sans prétraitement pour réduire la largeur de section critique. Dans un cadre industriel, le procédé le plus simple sera donc certainement plus à même d'être retenu. Bien sûr, des études complémentaires seraient à mener, notamment en électroluminescence, pour plus de compréhension de l'effet des passivations AlN (injection de porteurs dans les puits, passivation par effet de champ...).

Aussi, il semble tout à fait possible d'optimiser notre méthodologie d'étude de la luminescence, pour analyser plus largement des zones de plusieurs mésas  $\mu$ LED. Cela permettrait plus de statistique, notamment lorsqu'une dispersion importante est observée sur l'épitaxie comme dans le cas de notre étude (d'ailleurs, une normalisation systématique par le signal du GaN pourrait éventuellement permettre de lisser les éventuels effets associés à l'extraction, ou à l'injection). Cela impliquerait cependant d'étudier plus macroscopiquement l'intensité de luminescence des mésas. En effet, pour évaluer la proportion de zone à luminescence atténuée sur une méso avec précision, il faut un minimum de résolution spatiale, qui sera nécessairement plus limitée pour des champs d'acquisition plus larges (cela dépendra directement de l'équipement de mesure). A ce titre, il pourrait également s'avérer pertinent de simplifier au maximum l'épitaxie utilisée pour le comparatif de CL. Il pourrait par exemple être intéressant de travailler avec 1, voire 3 puits quantiques sans sous-couches de croissance, de supprimer l'EBL et de limiter un maximum l'épaisseur de p-GaN en surface. Cela permettrait un

travail à une tension d'accélération bien plus faible, et augmenterait considérablement la résolution des analyses (réduction de la taille de la poire électronique d'interaction), qui ne serait alors limitée que par la diffusion des excitons.

Pour valider encore davantage la pertinence de notre comparatif, il semble également important d'effectuer une comparaison avec une autre technique de caractérisation, comme la photoluminescence (PL). D'autant plus qu'en PL, il est possible de se placer dans un régime d'injection très faible, ce qui peut permettre de maximiser la sensibilité aux niveaux de défauts. Nous avons pu effectuer des caractérisations préliminaires de ce type, mais n'avons pas disposé du temps nécessaire pour établir un protocole expérimental d'étude. Les images de la prochaine figure illustrent cependant certains exemples de clichés optiques de la PL de mésas  $\mu$ LED références (sous lampe UV). L'émission semble plus intense en bordure des mésas, ce qui pourrait être cohérent avec nos simulations d'extraction. Il est également possible que le spectre se décale vers le jaune sur les bords en raison des défauts, conduisant ainsi à une émission plus blanche. Nous avons pu voir en CL que la bande jaune provenait surtout du n-GaN gravé entre les pixels, mais le régime d'injection est différent ici, ce qui nécessitera bien sûr une étude plus approfondie.

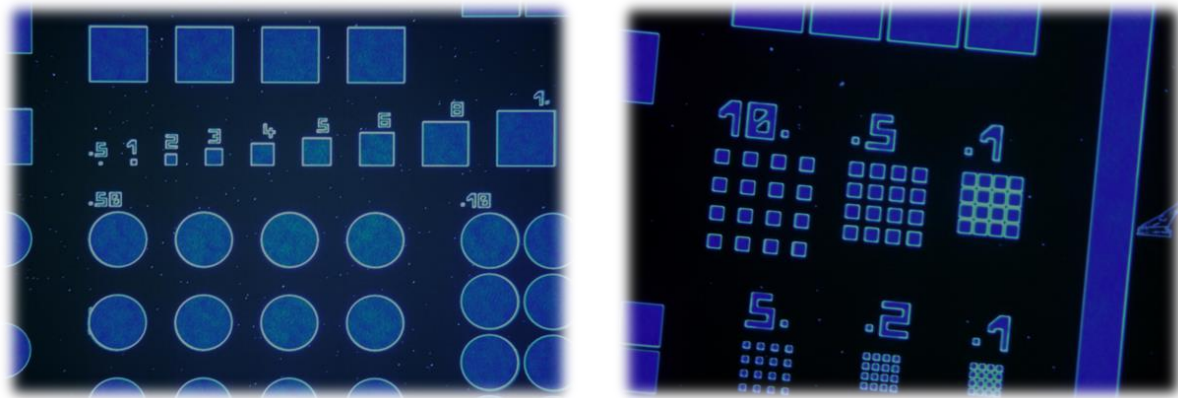


Figure CL-5 : exemple de clichés optiques de la photoluminescence de mésas  $\mu$ LED références, irradiées sur une zone assez large avec une lampe UV (la largeur de l'irradiation sur l'échantillon était contrôlée par un diaphragme, à l'inverse des mesures confocales pouvant être effectuées avec un laser).

Finalement, les solutions de passivation devront maintenant être implémentées dans le cadre d'une réalisation de  $\mu$ LED complète, afin d'étudier l'évolution des propriétés d'électroluminescence. En effet, les mesures courant-tension-luminance (I-V-L) constituent le seul moyen pour évaluer l'EQE absolu des  $\mu$ LED. Toutefois, il nous paraît évident, même avec le recul, que cela constitue réellement un travail d'optimisation qui prendrait en compte toute l'intégration de la  $\mu$ LED, et que pourrait adresser une prochaine thèse.

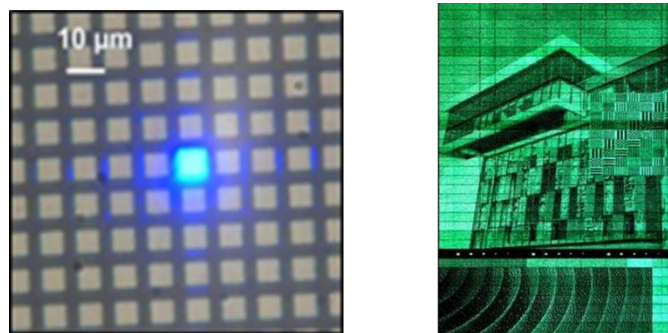


Figure CL-6 : exemple d'un cliché optique de l'électroluminescence d'un composant  $\mu$ LED bleu réalisé au CEA-LETI, ou encore d'un afficheur  $\mu$ LED (laboratoire LCEM), technologie sur la base de laquelle pourraient être implémentées certaines des pistes de passivation identifiées dans le cadre de cette thèse.





# Annexes

## Annexes A – informations complémentaires chapitres 1 & 2

### A.1 Les architectures des composants LED 2D planaires

Dans le cas des LED planaires, différentes variantes d'architectures existent pour réaliser des composants LED finis (avec des contacts métalliques) : la LED *conventional chip* (CC), la LED *flip chip* (FC), la LED *vertical thin film* (VTF), ou encore la LED *thin film flip chip* (TFFC), illustrées schématiquement respectivement par les figures A-1.a, A-1.b, A-1.c et A-1.d. Elles sont plus ou moins complexes du point de vue de la réalisation technologique et présentent chacune différents avantages et inconvénients. La LED CC est relativement simple à réaliser mais l'étalement du courant n'est pas idéal (problèmes de *current crowding*) et la surface est masquée par l'un des deux contacts. Les autres structures permettent de s'affranchir plus ou moins de ces problématiques (VTF : injection électrique plus uniforme côté p ; FC ou TFFC : meilleure extraction de lumière car aucun masquage), mais leur réalisation technologique est beaucoup plus complexe, car un report sur un autre substrat est nécessaire.

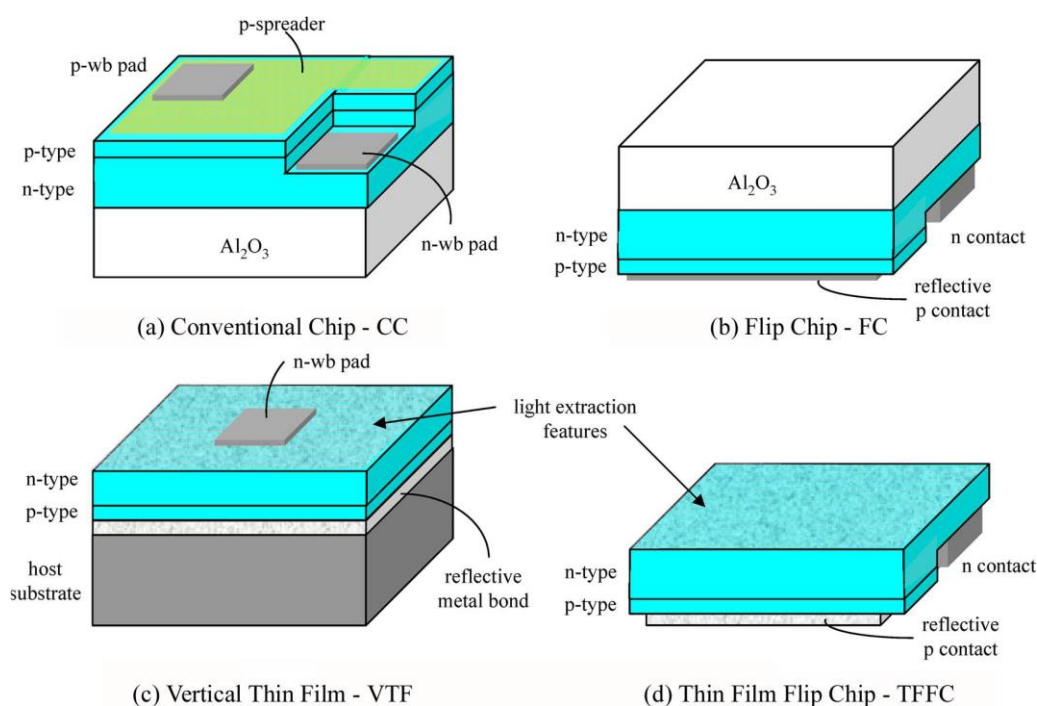


Figure A-1: représentations schématiques des différentes architectures de LED 2D planaires qui existent [258].

### A.2 Brève description de la jonction p-n

La base du fonctionnement d'une LED est la jonction p-n : un empilement entre deux semi-conducteurs (de même nature, pour le cas traité ici de l'homo-jonction) de type respectivement p et n. A l'équilibre thermodynamique et sans polarisation extérieure, le gradient de concentration en porteurs de charges entraîne une inter-diffusion d'électrons et de trous entre les zones dopées n et p. Les atomes dopants ionisés de part et d'autre de la jonction impliquent alors l'apparition d'une polarisation spontanée, s'opposant progressivement à ce courant de diffusion, jusqu'à le stopper

totalemment. Le potentiel associé à la jonction est généralement désigné par  $V_{bi}^{95}$  (pour *built-in voltage* ou tension de bandes plates en français). Une zone fortement appauvrie en porteurs libres, de dimension finie, apparaît alors à l'interface : on parle de la zone de déplétion ou zone de charge d'espace (ZCE pour *Space Charge Extension*, ou *space charge region* sur la figure A-2). Les épaisseurs respectives du côté dopé n ( $W_n$ ) et du côté dopé p ( $W_p$ ) sont reliées par l'équation de neutralité électrique  $N_d W_n = N_a W_p$  : la ZCE s'étendra toujours davantage du côté le moins dopé de la jonction.

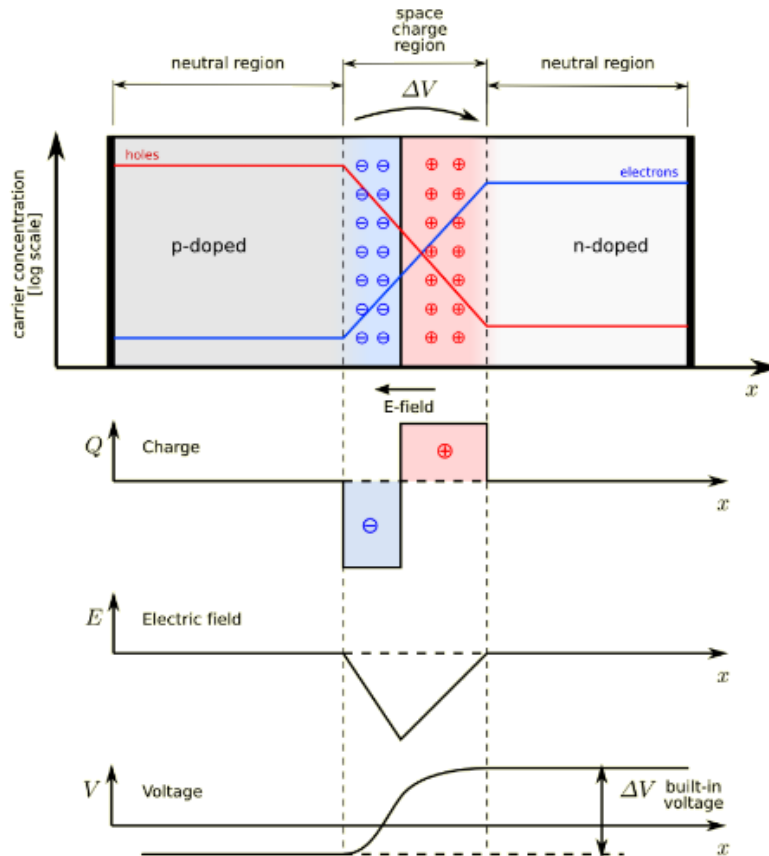


Figure A-2 : description d'une jonction p-n à l'équilibre thermodynamique

Lorsque la jonction est polarisée en inverse (potentiel positif côté n, négatif côté p), la proportion de dopants ionisés augmente de part et d'autre de la ZCE (électrons et trous sont attirés respectivement vers les potentiels positifs et négatifs). L'épaisseur de la ZCE et l'intensité du champ de polarisation interne augmentent avec la tension appliquée. La barrière de potentiel générée par la jonction limite fortement le passage du courant lié à la diffusion. Seul un courant faible lié aux porteurs minoritaires accélérés par  $V_{bi}$  peut persister (le courant de « drift »). À partir d'un certain seuil de tension, la jonction « claque » et laisse passer le courant significativement à nouveau (en raison de phénomènes Zeener ou par avalanche, non détaillés ici).

En polarisation directe, la hauteur de barrière est progressivement abaissée par l'apport d'électrons et de trous dans les zones n et p de la ZCE (qui neutralisent progressivement les dopants ionisés). Le courant de drift diminue (courant inverse), pour laisser place au courant de diffusion qui augmente significativement avec l'abaissement de la barrière.

Ainsi, sous l'effet de la polarisation appliquée, les électrons du côté n diffusent vers le côté p et peuvent traverser significativement la ZCE lorsque son épaisseur devient suffisamment faible. Ils deviennent

<sup>95</sup>  $V_{bi} = \frac{k_B T}{q} \ln \left( \frac{N_d N_a}{n_i^2} \right)$ , avec  $N_d$  et  $N_a$  les concentrations effectives de donneurs et d'accepteurs, et  $n_i$ , la concentration intrinsèque en électrons libres.



alors les porteurs minoritaires et diffusent jusqu'à se recombiner avec un trou, selon leur longueur de diffusion caractéristique, présentée en partie 1.1.3. Un phénomène similaire (mais opposé) se produit pour les trous. Electrons et trous diffusent donc à travers la jonction dans des directions opposées, en se recombinant régulièrement.

Cependant, lorsque la ZCE d'une jonction p-n devient trop fine, au moins un type de porteurs fuit (notamment en raison de la différence de mobilité entre les électrons et les trous dans le GaN). En général, la longueur de diffusion du porteur « fuyant » est grande comparativement à l'épaisseur du semiconducteur dopé de nature opposée. Pour cette raison, très peu de recombinaisons électron-trou sont en fait générées par une jonction p-n. Elles ne permettent donc pas d'accéder à des flux lumineux importants, ce qui n'est pas idéal pour la réalisation de LED. La jonction p-n permet néanmoins de procurer une bonne description des phénomènes gouvernant le transport des porteurs vers la zone émissive d'une LED.

### A.3 Optimisation de la zone active des LED

- **L'épaisseur des puits**

Le GaN wurtzite présente une polarisation spontanée le long de l'axe *c*, qui peut être plus ou moins amplifiée par effet piézoélectrique, en raison de contraintes structurelles générées dans la maille (voir partie 1.1.1). A l'interface avec une couche InGaN, le désaccord entre les mailles InN et GaN est grand, alors que les différences de polarisation spontanée sont faibles [259]. Ainsi, la polarisation totale dans un puit quantique InGaN est principalement de nature piézoélectrique [259], et cette dernière est généralement importante (de l'ordre de  $10^6 \text{V.cm}^{-1}$  [260]).

Ce champ de polarisation a pour conséquence d'induire une courbure des bandes dans le puit quantique, qui va tendre à séparer spatialement les fonctions d'ondes des électrons et des trous, comme l'illustre la figure A-3. Ce phénomène physique est plus généralement connu comme le *Quantum Confined Stark Effect* (ou QCSE). Le QCSE a deux conséquences. Premièrement, la courbure des bandes entraîne une baisse locale du gap dans les puits. Autrement dit, la longueur d'émission est décalée vers les faibles énergies (vers le rouge). On parle plus généralement de *red-shift* (et de *blue-shift* pour le phénomène opposé). Enfin, la séparation spatiale des fonctions d'ondes des électrons et des trous tend à réduire le recouvrement des zones à plus fortes densités de probabilité de présence. La probabilité de recombinaison est alors plus faible et le taux de recombinaison radiative est réduit.

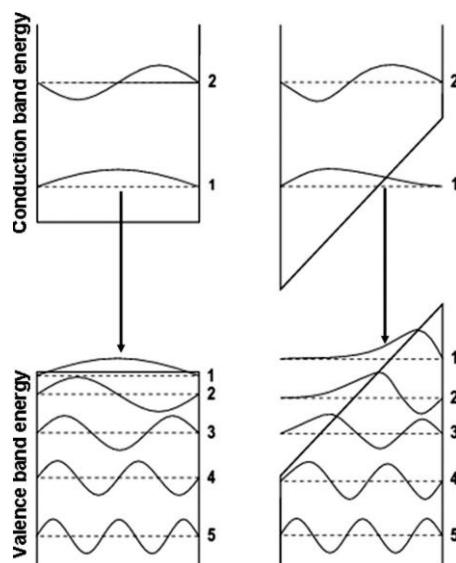


Figure A-3 : puit quantique sans (à gauche), ou avec (à droite) champ de polarisation [259].

Comme le but est de confiner les porteurs en générant un puit de potentiel localisé, l'épaisseur du puit doit être minimisée. Cependant, si le puit est trop fin, il sera très vite rempli (*band filling effect*) et par conséquent, les porteurs auront tendance à s'en échapper (*overflow*). A contrario, si son épaisseur augmente trop, il perdra en capacité de confinement. De plus, le taux de recombinaison radiative diminuera en raison du QCSE, qui séparera alors significativement les fonctions d'ondes des électrons et des trous dans le puit (sans parler de l'effet de contrainte résultant lorsque l'épaisseur d'InGaN augmente). Il s'agit donc de trouver un équilibre, généralement atteint pour des épaisseurs comprises entre 2.5 et 3nm [261], [262]. Par ailleurs, il est actuellement difficile de croître une épaisseur importante d'InGaN par épitaxie avec peu de défauts.

- **Le nombre de puits**

De manière générale, les performances des LED GaN augmenteraient avec un nombre de puits InGaN supérieur à un, jusqu'à une certaine limite. Superposer plusieurs puits en série conduirait au confinement d'une concentration totale de porteurs plus importante, tout en réduisant le nombre de porteurs par puit. Cela permettrait de générer davantage de recombinaisons radiatives, tout en limitant la fuite électronique de la zone active ainsi que les recombinaisons Auger [263], [264]. Le taux de recombinaisons radiatives serait alors plus grand et la baisse d'efficacité à régime de forte injection atténuée (phénomène de *droop*) [264], [265].

En raison des fortes contraintes liées aux différences entre les paramètres de mailles GaN et InGaN, des défauts structuraux, désignés par *V-pits* dans la littérature, apparaissent souvent dans les puits quantiques. Cependant, d'après certains, ils faciliteraient l'injection de trous dans les derniers puits de l'empilement [266]. Leur densité et leur taille moyenne augmenteraient avec le nombre de puits [263]. La distribution de trous dans la zone active serait alors plus uniforme [266], la tension de fonctionnement de la LED plus faible [263], et l'efficacité EQE plus élevée [263], [266].

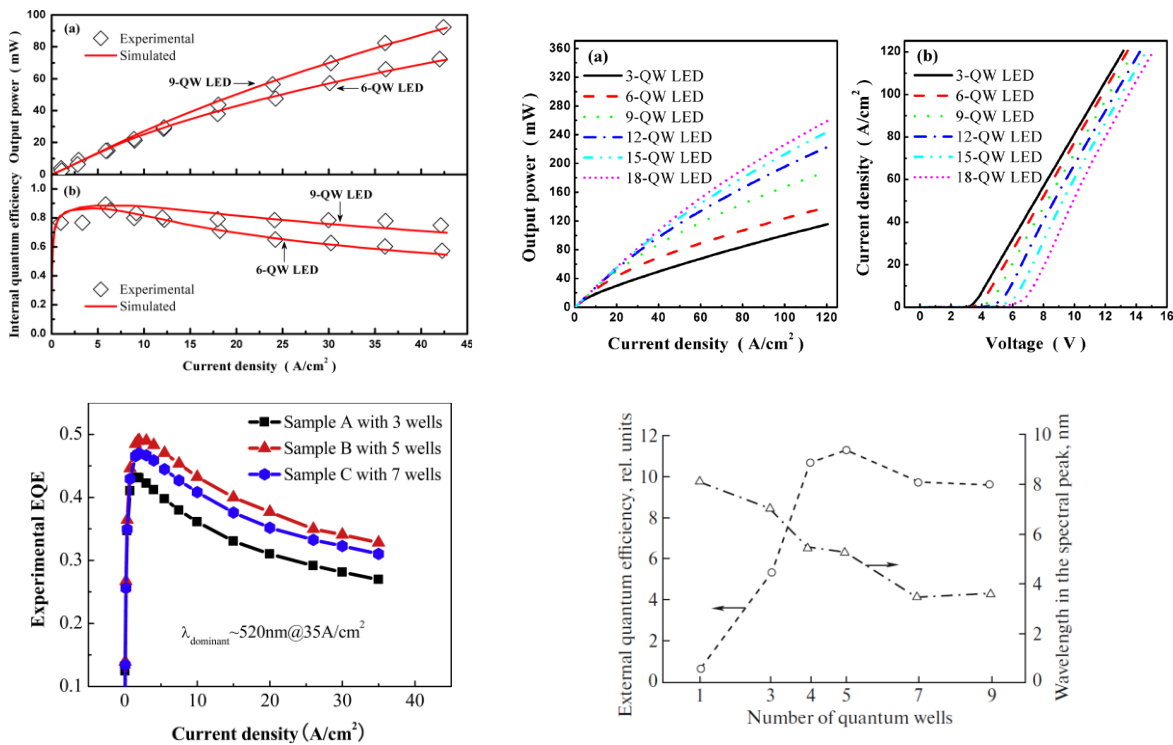


Figure A-4 : exemples de références bibliographiques (en haut : [265] ; en bas à gauche : [263] ; en bas à droite : [261]) illustrant les variations des propriétés optoélectroniques des LED GaN/InGaN en fonction du nombre de puits quantiques InGaN.

L'augmentation de performances est cependant limitée dans la plupart des cas. Avec un nombre de puits trop faible, typiquement inférieur à cinq, moins de porteurs sont capturés dans la zone active et l'efficacité EQE est réduite [262]. A contrario, avec un nombre trop important, les trous ne parviendraient pas à atteindre les derniers puits du côté  $n$  en raison de leur faible mobilité par rapport aux électrons [262]. Le recouvrement entre les concentrations d'électrons et de trous serait alors relativement mauvais dans les premiers et derniers puits, ce qui tendrait à induire une diminution du taux de recombinaisons radiatives [262], [267]. La résistance série de la LED augmenterait également avec le nombre de puits en raison de l'épaisseur totale croissante de matériau peu conducteur [263]. Cela aurait pour conséquence d'entraîner une augmentation de la tension de fonctionnement de la LED [265]. La rugosité aux interfaces serait également détériorée avec un nombre de QW trop important, réduisant alors l'efficacité d'émission [263]. Enfin, l'augmentation de la densité et de la taille des V-pits entrainerait également une diminution de la surface émissive depuis la zone active [266], limitant son efficacité radiative (sans parler des niveaux parasites que ces défauts structuraux peuvent générer dans le gap). Un équilibre doit donc être trouvé entre ces différents effets, atteint avec cinq puits quantiques pour certains [261]–[263]. Pour d'autres, cet équilibre est atteint avec six [265], sept [265], [266] ou neuf puits [264], [265].

En fait, l'optimisation de la zone active dépendra fortement de plusieurs facteurs, tels que le taux d'indium dans les puits (LED bleues vs LED vertes par exemple) ou le régime d'injection dans la LED. Effectivement, le nombre optimal de puits quantiques serait croissant avec la densité de courant qui traverse la LED en fonctionnement, ce qui n'est pas surprenant [265]. Il est donc important de prendre en compte le régime de fonctionnement de la LED pour le domaine d'application souhaité. Typiquement, dans le cas des  $\mu$ LED, une étude rapporte que des structures à mono-puit quantique ou *Single QW*, avec la bonne épaisseur et le bon choix de matériau barrière (par exemple dopé  $n$ ), pourraient s'avérer plus efficaces pour maximiser l'IQE [268]. Le type de matériau barrière utilisé entre les puits aurait également un impact. Des simulations conduites par Chang et al. [267] illustrent que des puits InGaN à barrière GaN seraient moins performants que des puits InGaN à barrière InGaN, le nombre de puits optimal variant alors en fonction de la configuration.

#### A.4 L'effet des défauts structuraux de type *v-pits* dans une LED

La capacité d'une épitaxie GaN/InGaN à émettre de la lumière à 300K avec une forte concentration de défauts est un sujet qui fait débat dans la littérature. Il est souvent fait référence aux effets de localisations liés aux fluctuations de concentration en indium ou d'épaisseur dans les puits. Pour la référence [247], les variations d'épaisseur dans les puits sont principalement en cause. La référence [248] expliquent notamment que le champ de polarisation important qui règne dans les puits InGaN impliquerait la localisation des électrons dans des zones où la largeur du puits fluctue, alors que les trous seraient plutôt localisés où la concentration en indium fluctue. Ainsi, ils expliquent qu'en raison de ces effets de localisation, importants même à 300K, la diffusion des porteurs serait limitée à environ 250nm pour les électrons, et à 10nm pour les trous (dans des puits de 3nm avec  $x_{In} \sim 12\%$ ). Par conséquent, cela tend à empêcher les porteurs d'emprunter les nombreux canaux non radiatifs présents, et justifie les IQE élevés.

Le rôle des *v-pits* ne serait d'ailleurs peut-être pas si préjudiciable dans une LED. La luminescence est éteinte au centre du défaut, en raison de la dislocation émergente (et parfois de l'absence de puits [269]). Mais certains suggèrent que la concentration en indium augmenterait légèrement autour des *v-pits*, conduisant à une localisation des excitons dans les zones de plus faible potentiel. Cela participerait à favoriser leur recombinaison, et entrainerait une augmentation du taux radiatif [270], [271], [250]. Certains supposent même que les *v-pits* sont auto-passivés, en raison de la barrière de potentiel induite par le gap plus élevé des flancs semi-polaires des *v-pits* [252], [249]. Par conséquent, les porteurs resteraient localisés dans les zones riches en indium entre les *v-pits* (de plus faible potentiel). Ce type de défauts ne conduirait donc pas nécessairement à du non radiatif, notamment en comparaison avec d'autres types de dislocations [269]. Cependant, dans le cas d'une LED, cela ne

serait plus valable à régime de forte injection : la présence d'une forte concentration de *v-pits* va tendre à limiter la section de puits quantiques « normaux », et conduit donc à augmentation prématurée de la densité de porteurs. Cela impliquerait alors une fuite depuis les zones de localisation, ce qui pourrait notamment induire (au moins en partie) le phénomène de *droop* bien connu [249].

## A.5 Contact Schottky – contact ohmique

Une LED doit disposer de contacts électriques positif et négatif, qui permettront d'injecter des trous du côté dopé p et des électrons du côté dopé n de la LED. Le choix d'un contact métallique est important et dépend directement du matériau sur lequel il doit être déposé. A la jonction entre un métal et un semiconducteur, les bandes d'énergie s'alignent par rapport au niveau de Fermi (à l'équilibre thermodynamique). La capacité d'un métal à injecter des électrons ou des trous dans le semiconducteur dépendra de la hauteur de barrière énergétique générée à l'interface. Selon la hauteur et la largeur de la barrière, le comportement du contact pourra être redresseur, ou non. Plus généralement, on qualifiera le contact de Schottky pour le premier cas et d'ohmique pour le second. Cela dépendra directement du travail de sortie du métal ( $q\Phi_M$ ) et de l'affinité électronique du matériau semiconducteur ( $q\chi_{SC}$ ). Ces grandeurs représentent l'énergie nécessaire pour extraire un électron du matériau vers le niveau du vide. Elles correspondent donc aux différences entre le niveau de vide et le niveau de Fermi pour le métal, ou entre le niveau de vide et le minimum de la bande de conduction pour le semiconducteur. Ainsi, les électrons du métal percevront une barrière de potentiel (ou barrière de Schottky) qui s'écrira de la manière suivante :

$$E_b = q\Phi_M - q\chi_{SC} \quad (A.1)$$

Les électrons du semiconducteur percevront quant à eux la barrière suivante :

$$q\Phi_{MS} = qV_d = q\Phi_M - q\Phi_{SC} \quad (A.2)$$

Ainsi, si une barrière épaisse est générée à l'interface, le passage des porteurs sera peu favorable et le contact sera Schottky. Au lieu de présenter un comportement courant-tension linéaire comme le contact ohmique, il présentera un comportement de type diode.

Le choix du métal (en fonction de son travail de sortie) est donc très important pour réaliser des LED efficaces énergétiquement. Un contact ohmique est relativement facile à réaliser sur du n-GaN, mais s'avère beaucoup plus compliqué dans le cas du p-GaN : le dopage p du GaN est délicat (c'est donc un mauvais conducteur naturellement) et il n'existe pas de métal présentant un travail de sortie adapté. Aussi, si l'un des deux contacts peut être déposé pleine plaque (selon les architectures de LED), le contact p sera donc à privilégier.

## A.6 Informations complémentaires à propos de SiO<sub>2</sub>-SiN<sub>x</sub> (chapitre 2)

Selon la référence [272], et dans le cas d'une surface n-GaN traitée avec un bain NH<sub>4</sub>OH puis un plasma N<sub>2</sub> (suppression de l'oxyde natif), le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (ECR-PECVD) se révélerait plus efficace que le SiO<sub>2</sub> (RF-PECVD) pour passiver la surface (D<sub>it</sub> minimale réduite, et caractéristique C-V plus proche de la courbe idéale). Toutefois, il serait aussi possible d'oxyder la surface n-GaN par plasma O<sub>2</sub> déporté, puis de nitrurer le Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formé avec un plasma N<sub>2</sub> avant le dépôt du film SiO<sub>2</sub> (RPECVD) [273]. L'interface avec l'oxyde SiO<sub>2</sub> serait ainsi de meilleure qualité qu'avec un nitrure comme Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (D<sub>it</sub> réduite, moins de charge d'interface, moins de fuites...). De plus, selon Chevtchenko et al. [274], une passivation SiN<sub>x</sub> serait moins efficace pour produire une augmentation de l'intensité de PL sur n-GaN, comparativement à SiO<sub>2</sub> (RPECVD).

Enfin, l'étude proposée par Chokawa et al. [275] souligne que l'oxydation d'une interface peut dépendre de l'alignement du niveau de Fermi entre le semiconducteur et le diélectrique, et que par

conséquent, elle pourra varier selon le dopage. Pour une interface n-GaN/SiO<sub>2</sub>, l'alignement serait favorable pour qu'un transfert d'électron se fasse depuis le GaN par génération de lacunes oxygènes chargées dans le SiO<sub>2</sub>. L'oxygène ainsi libéré réagit avec Ga pour former Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ce type de réaction serait favorable énergétiquement jusqu'à que la courbure de bande induite par l'oxydation (et le dipôle qui en résulte) rende moins favorable ce type d'échange. Aussi, sur p-GaN il serait théoriquement plus difficile que Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se forme, car la position du niveau de Fermi ne permettrait pas ce type d'échange. Et dans le cas de l'alumine, la formation de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> serait théoriquement moins favorable quel que soit le dopage.

## Annexes B – support théorique C-V et autres (chapitre 4)

### B.1 Calcul de la capacité dans le semiconducteur en fonction du potentiel de surface (adapté pour un semiconducteur de type n d'après [37])

Afin de modéliser et d'appréhender le comportement électrique d'un composant MIS, il est préférable de commencer par traiter le cas d'une capacité MIS dite « idéale » par soucis de simplification. Les approximations suivantes seront donc effectuées pour les analyses à suivre :

- Quelles que soient les conditions de polarisation, les seules charges qui peuvent exister dans la structure sont celles présentes dans le semiconducteur et à la surface du métal adjacente à l'oxyde, en nombre égal mais de signe opposé. Autrement dit, il n'existe pas de charges piégées à l'interface ou dans l'oxyde.
- Quelles que soient les conditions de polarisation, on considère toujours qu'il n'y a pas de transport de charges à travers l'isolant (résistivité infinie).
- Pour simplifier, il est également supposé une différence nulle entre les travaux de sortie du métal et du semiconducteur (dans un premier temps).

Dans le cas d'un semiconducteur de type n, cette dernière condition se traduit simplement par :

$$\phi_{mSC} = \phi_m - \phi_{SC} = \phi_m - (\chi_{SC} + \phi_{Bn}) = 0 \quad (B.1)$$

Avec  $\phi_{Bn}$  le potentiel du niveau de Fermi dans le volume du semiconducteur loin de la surface (*bulk*) par rapport à la bande de conduction<sup>96</sup>.

Le potentiel  $\psi(x)$  est défini comme le potentiel  $E_i(x)/q$  relatif au *bulk* du semiconducteur loin de la surface.

$$\psi(x) = -\frac{[E_i(x) - E_i(\infty)]}{q} \quad (B.2)$$

Avec  $x$  la profondeur dans le semiconducteur selon l'axe normal à sa surface ( $x = 0$ ). Le potentiel de surface est donc défini par  $\psi_s = \psi(0)$ .

Il est possible d'obtenir l'expression du potentiel  $\psi(x)$  à partir de l'équation de Poisson à une dimension :

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon} \quad (B.3)$$

<sup>96</sup>  $\phi_{Bn} = \frac{k_B T}{q} \ln\left(\frac{n_0}{N_c}\right)$

Avec  $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_{SC}$  ( $\varepsilon_0$  la permittivité électrique du vide et  $\varepsilon_{SC}$  la permittivité relative du semiconducteur) et  $\rho(x)$  la densité volumique de charges dans la zone de charge d'espace (ZCE) qui peut exister en surface du semiconducteur en fonction de son potentiel de surface :

$$\rho(x) = q[N_d^+ - N_a^- - n(x) + p(x)] \quad (B.4)$$

En posant  $\beta = q/k_B T$ , les densités d'électrons et de trous libres à la profondeur  $x$  s'écrivent :

$$n(x) = n_0 e^{+\beta\psi(x)} \quad (B.5)$$

$$p(x) = p_0 e^{-\beta\psi(x)} \quad (B.6)$$

Loin de la surface dans le volume du semiconducteur, la condition de neutralité électrique implique que :

$$\rho(\infty) = q[N_d^+ - N_a^- - n_0 + p_0] = 0 \quad (B.7)$$

$$\Leftrightarrow N_d^+ - N_a^- = n_0 - p_0 \quad (B.8)$$

L'équation de Poisson devient donc (équation B.3) :

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon} = -\frac{q}{\varepsilon} [p_0(e^{-\beta\psi(x)} - 1) - n_0(e^{\beta\psi(x)} - 1)] \quad (B.9)$$

Pour rappel, à une dimension :

$$\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}} V = -(\partial V/\partial x)\vec{e}_x \text{ donc } \|\vec{E}\|^2 = (-\partial V/\partial x)^2 \text{ soit } E = \partial V/\partial x$$

En intégrant l'équation B.9 par substitution (voir note ci-après) on peut obtenir l'expression du champ électrique  $E$  à travers la ZCE du semiconducteur :

$$\frac{1}{2} \left( \frac{d\psi(x)}{dx} \right)^2 = -\frac{q}{\varepsilon} \int_0^\psi [p_0(e^{-\beta\psi(x)} - 1) - n_0(e^{\beta\psi(x)} - 1)] d\psi \quad (B.10)$$

$$E^2 = \frac{2qn_0}{\varepsilon\beta} \left[ \frac{p_0}{n_0} (e^{-\beta\psi(x)} + \beta\psi(x) - 1) + (e^{\beta\psi(x)} - \beta\psi(x) - 1) \right] \quad (B.11)$$

**Note :**

L'équation B.9 peut s'intégrer par substitution, en posant  $u = d\psi/dx$  :

$$\int \frac{d^2\psi}{dx^2} d\psi = \int \left( \frac{d\psi}{dx} \right) \frac{d}{dx} \left( \frac{d\psi}{dx} \right) dx = \int u du = \frac{1}{2} u^2 \quad (B.12)$$

Ensuite, il est possible de définir les grandeurs suivantes :

$$L_D = \sqrt{\frac{k_B T \varepsilon}{q^2 n_0}} \quad (B.13)$$

$$F \left( \beta\psi, \frac{p_0}{n_0} \right) = \sqrt{\left[ \frac{p_0}{n_0} (e^{-\beta\psi(x)} + \beta\psi(x) - 1) + (e^{\beta\psi(x)} - \beta\psi(x) - 1) \right]} \quad (B.14)$$

Avec  $L_D$  la longueur de Debye pour les électrons. D'un point de vue physique, cette longueur permet d'évaluer la profondeur de pénétration des électrons dans une ZCE.

Il est également notable que :

$$\frac{p_0}{n_0} = e^{\frac{2(E_{F_i} - E_F)}{k_B T}} = e^{2\beta\psi_{n_i}} \quad (B.15)$$

Avec  $q\psi_{n_i} = E_{F_i} - E_F (< 0)$ , le potentiel du niveau de Fermi par rapport au niveau de Fermi intrinsèque.

Le champ électrique est alors donné par :

$$E(x) = \text{sign}(\psi) \frac{\sqrt{2}}{\beta L_D} F(\beta\psi, \beta\psi_{n_i}) \quad (B.16)$$

En appliquant le théorème de Gauss, il est possible de déterminer la charge totale par unité de surface dans la ZCE du semiconducteur à partir de l'expression précédente :

$$Q_{SC} = -\varepsilon E_s = -\text{sign}(\psi_s) \frac{\sqrt{2}}{\beta L_D} \varepsilon_0 \varepsilon_{SC} F(\beta\psi_s, \beta\psi_{n_i}) \quad (B.17)$$

Si la fréquence de mesure  $f$  est très grande devant celle caractéristique de l'inversion en  $1/\tau_{inv}$  (ce qui sera nécessairement le cas ici), la fonction  $F$  se simplifie à :

$$F(\beta\psi_s) = \sqrt{e^{\beta\psi_s} - \beta\psi_s - 1} \quad (B.18)$$

La capacité dans le semiconducteur  $C_{SC}$  ne dépendra pas uniquement du potentiel de grille (et donc de  $\psi_s$ ) mais également de la fréquence de la mesure. Dans le cas de mesures effectuées à basse fréquence, la capacité dans le semiconducteur correspond à la dérivée de la charge en fonction du potentiel de surface :

$$C_{SC} = -\frac{dQ_{SC}}{d\psi_s} = \text{sign}(\psi_s) \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{SC}}{L_D \sqrt{2}} \left[ \frac{e^{\beta\psi_s} - 1 + e^{2\beta\psi_{n_i}} (1 - e^{-\beta\psi_s})}{F(\beta\psi_s, \beta\psi_{n_i})} \right] \quad (B.19)$$

Comme le régime n'inversion ne peut pas être atteint dans des conditions normales de mesures pour le GaN, l'expression peut se simplifier à :

$$C_{SC} = \text{sign}(\psi_s) \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{SC}}{L_D \sqrt{2}} \left[ \frac{e^{\beta\psi_s} - 1}{F(\beta\psi_s)} \right] \quad (B.20)$$

En régime de déplétion ( $2\psi_{n_i} \leq \psi_s < -1/\beta$ ), on peut simplifier  $F$ , tel que  $F \approx \sqrt{-\beta\psi_s}$ . En raison de la neutralité de la charge totale, la charge dans le métal  $Q_G = -(Q_p + qN_d W_d) = -Q_{SC}$ , avec  $Q_p$  la charge des trous par unité de surface dans la zone d'inversion en surface ( $\sim 0$  ici), et  $qN_d W_d$  la charge des donneurs ionisés par unité de surface dans la zone de déplétion de largeur  $W_d$ . Il est alors possible d'exprimer la charge en fonction de la largeur de la ZCE  $W_d$  :

$$Q_{SC} = \sqrt{-2\varepsilon_0 \varepsilon_{SC} q n_0 \psi_s} = q N_d W_d \quad (B.21)$$



La conservation du potentiel implique  $V_G = V_{ox} + \psi_s + (\phi_{mSC} = 0) = -Q_{SC}/C_{ox} + \psi_s$ . Il est donc possible d'exprimer la largeur de la ZCE en fonction de la tension de grille. L'équation quadratique qui en résulte donne une solution du type (en prenant  $n_0 \sim N_d$ ) :

$$W_d = \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{SC}}{C_{ox}}\right)^2 - \frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_{SC} V_G}{qN_d}} - \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{SC}}{C_{ox}} \quad (B.22)$$

Après avoir calculé  $W_d$ , il est alors possible d'en déduire le potentiel de surface :

$$\psi_s = -\frac{qN_d^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon_{SC} n_0} W_d^2 \quad (B.23)$$

L'expression de  $C_{SC}$  peut également se simplifier à :

$$C_{SC} = \sqrt{-\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{SC} q n_0}{2\psi_s}} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{SC}}{W_d} \quad (B.24)$$

Soit :

$$\psi_s = -\frac{qN_d^2 \varepsilon_0 \varepsilon_{SC}}{2n_0 C_{SC}^2} \quad (B.25)$$

## B.2 Fréquence et densité d'états d'interface

Dans le cas réel (avec des pièges d'interface), l'oscillation de la position du niveau de Fermi avec le signal alternatif va faire varier la charge totale d'interface proportionnellement à la densité de niveaux parasites pour l'énergie associée. Ainsi, une capacité  $C_{it}$  et une résistance  $R_{it}$  associées aux niveaux pièges apparaissent en parallèle de la capacité intrinsèque du semiconducteur, avec une réponse caractéristique  $\tau_{it} = C_{it} R_{it}$ . Ce système est équivalent à la mise en parallèle d'une capacité  $C_p$  et d'une conductance  $G_p$  variant toutes deux avec la pulsation :

$$C_p = C_{SC} + \frac{C_{it}}{1 + \omega^2 \tau_{it}^2} \quad (B.26)$$

$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{C_{it} \omega \tau_{it}}{1 + \omega^2 \tau_{it}^2} \quad (B.27)$$

Dans la limite des basses fréquences, le circuit se limite à la mise en parallèle de  $C_{SC}$  et  $C_{it}$  car la résistance  $R_{it}$  est à zéro. A haute fréquence, la réponse des niveaux parasites n'est plus assez rapide donc leur effet est négligé. Le système est alors similaire au cas idéal avec une simple mise en série des capacités de l'oxyde et du semiconducteur. Ce qui donne :

$$C_{t,BF} = \frac{C_{ox}(C_{SC} + C_{it})}{C_{ox} + C_{SC} + C_{it}} \quad (B.28)$$

$$C_{t,HF} = \frac{C_{ox} C_{SC}}{C_{ox} + C_{SC}} \quad (B.29)$$

La somme de l'ensemble des pièges donneurs ou accepteurs pour une énergie donnée correspond à la densité équivalente d'états d'interface  $D_{it}$  (en  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ ), reliée à la charge d'interface  $Q_{it}$  selon :

$$D_{it} = \frac{1}{q} \frac{dQ_{it}}{dE} \quad (B.30)$$

Comme la variation du potentiel de surface avec la tension de grille continue fait varier celle du niveau de Fermi, la densité d'états dans le gap peut être sondée en fonction de l'énergie  $E_c - E_T$ , représentant l'écart entre le bas de la bande de conduction et le niveau de Fermi, modulé par  $\psi_s$ :

$$E_c - E_T = \phi_{Bn} - \psi_s \quad (B.31)$$

Avec  $E_T$  l'énergie des niveaux pièges et  $\phi_{Bn}$  le potentiel du niveau de Fermi relatif à la bande de conduction dans le volume du semiconducteur (i.e. loin des surfaces). Ainsi, sachant que  $C_{it} = dQ_{it}/d\psi_s = q^2 D_{it}$ , il est possible de montrer que, de manière générale :

$$D_{it} = \frac{C_{ox}}{q^2} \left[ \left( \frac{d\psi_s}{dV_G} \right)^{-1} - 1 \right] - \frac{C_{SC}}{q^2} \quad (B.32)$$

Dans le cas de la méthode de Terman pour des mesures hautes fréquences (voir partie 4.2.3), selon les références [233], [181], [205], si l'inversion n'est pas atteinte dans le cas de matériaux à grand gap comme le GaN, l'approximation du régime de déplétion est tout le temps valable, à condition que le dopage soit constant. Le potentiel de surface théorique peut donc également être calculé directement à partir de la capacité mesurée  $C_{mes,HF}$  (voir annexe B.1) :

$$\psi_s = -\frac{qN_d \varepsilon_0 \varepsilon_{SC}}{2C_{SC}^2} = -\frac{qN_d \varepsilon_0 \varepsilon_{SC}}{2C_{ox}^2} \left( \frac{C_{ox}}{C_{mes,HF}} - 1 \right)^2 \quad (B.33)$$

La caractéristique  $\psi_s(V_G)$  est ainsi obtenue sans calcul préalable de la courbe C-V idéale, et la  $D_{it}$  peut être estimée pour la gamme de tension appliquée. Il serait également possible d'estimer la  $D_{it}$  en calculant simplement l'écart  $\Delta V$  de tension entre la courbe C-V expérimentale et la courbe idéale pour une même valeur de capacité [181], [205] :

$$D_{it} = \frac{C_{ox}}{qA} \frac{d(\Delta V)}{d\psi_s} \quad (B.34)$$

### B.3 Bilan des analyses courant-tension du chapitre 4

	P1			P2		
	0V ≤ U ≤ +4V	-4V ≤ U ≤ 0V	-4V ≤ U ≤ +4V	0V ≤ U ≤ +4V	-4V ≤ U ≤ 0V	-4V ≤ U ≤ +4V
%C <sub>i</sub> , $\bar{J}_i \leq J_s$	0.261	0.274	0.251	0.025	0.092	0.027
$ \bar{J} $ (A/cm <sup>2</sup> )	3.08	0.66	1.85	2.66	0.47	1.55
$ \bar{J}_{max} $ (A/cm <sup>2</sup> )	10.27	1.71	10.34	11.64	1.06	11.64

Tableau B.1 : taux de composants (%C<sub>i</sub>) dont la densité de courant moyenne en valeur absolue est inférieure au seuil  $J_s=10^{-4}$ A/cm<sup>2</sup>, et moyenne sur toute la plaque de la densité de courant moyenne ou maximale (toujours en valeur absolue), pour les plaques P1 et P2.

## Annexes C – études complémentaires des résultats de CL en fonction de la température pour les échantillons références (chapitre 5)

Ces annexes présentent des analyses complémentaires des résultats de CL obtenus pour l'étude sur l'échantillon référence de la partie 5.3 (i.e. comparatif de la CL entre une zone non gravée et des mésas de 10 et 4µm en fonction de la température).

### C.1 Evaluation des énergies d'activation associées à l'extinction de la luminescence

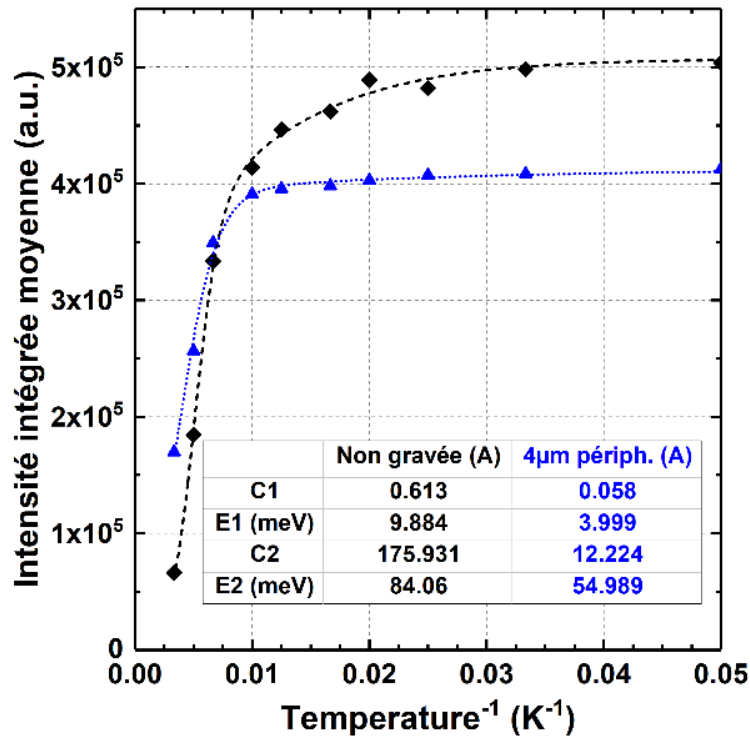


Figure C-1 : tracé de type Arrhenius pour l'intensité de CL moyenne (intégrée entre 410 et 485nm) pour la zone non gravée et la section périphérique de la méso de 4µm de référence.

L'intensité de l'épitaxie LED non gravée augmente avec la baisse de température en suivant une loi de type Arrhenius, atteignant un maximum à 10K [245], [276] :

$$I_{CL}(T) = \frac{I_{CL}(T = 10K)}{1 + C_1 \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) + C_2 \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right)} \quad (C.1)$$

Avec  $E_1$  et  $E_2$ , les énergies d'activation caractéristiques de deux processus d'extinction de la luminescence différents, et  $C_1$  et  $C_2$  des constantes de tracé ( $k_B$  la constante de Boltzmann). La comparaison est également effectuée avec l'intensité moyenne calculée en périphérie de la méso de 4µm (référence). De manière générale, la chute de l'intensité de luminescence peut s'expliquer par l'émission thermique de porteurs depuis des puits de potentiel (d'origine diverses), dont la profondeur est relative aux énergies d'activation  $E_i$  [277]. Cette délocalisation tend à réduire le taux radiatif, et peut aussi favoriser les recombinaisons non radiatives via les niveaux de défauts.

Pour les deux structures, le processus  $E_1$  de plus faible énergie (<10meV) pourrait être représentatif de la suppression d'excitons liés à très basse température [245]. Sinon, la baisse de l'intensité semble associée à des énergies d'activation de l'ordre de 55-85meV ( $E_2$ ). Cela paraît faible comparativement

aux décalages entre les bandes de l'InGaN et celles des barrières i-GaN : la chute d'intensité ne serait pas due à une fuite de porteurs des puits vers les barrières i-GaN. Il serait plutôt question d'effets de localisation résultant de fluctuations dans la composition des puits [278]. Pour la périphérie de la méso de 4 $\mu\text{m}$ , l'écart d'environ 30meV avec la zone non gravée pour  $E_2$  est peut-être conséquent à la présence d'une nomenclature de canaux non radiatifs différents, en raison des défauts de bords qui s'additionnent aux défauts intrinsèques de l'épitaxie non gravée.

## C.2 Energie d'émission de la zone active en fonction de la température et de la structure (zone non gravée vs mésas 10 et 4 $\mu\text{m}$ références)

Les graphes de la figure C-2 illustrent les variations de l'énergie du maximum d'intensité du pic des puits InGaN (2.7-2.8eV) et du premier moment<sup>97</sup>, calculé pour la zone active selon l'équation C.2 [279] :

$$M_1 = \frac{\int_{E_1}^{E_2} I(h\nu) \cdot h\nu}{\int_{E_1}^{E_2} I(h\nu)} \quad (\text{C.2})$$

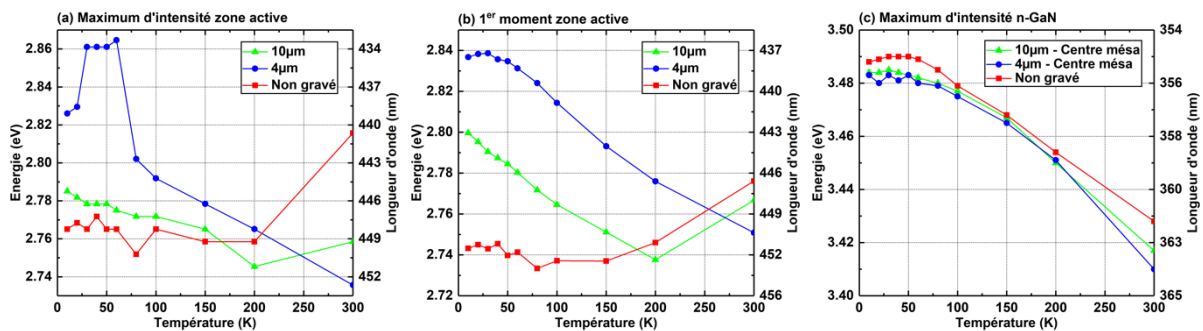


Figure C-2 : évolution de la longueur d'onde du spectre moyen dans la zone non gravée et sur les mésas, en fonction de la température, (a) énergie du maximum d'intensité hors pic n-GaN, (b) calcul du premier moment associé au pic des puits (sur 420-490nm si zone NG, sinon 400-490nm) et (c) estimation de l'énergie du maximum d'intensité pour le pic n-GaN.

A l'exception des cassures de pentes observées sur la figure C-2.a (logiquement lissées par calcul du premier moment), l'énergie d'émission du maximum d'intensité (fig. C-2.a) ainsi que le premier moment (fig. C-2.b) suivent globalement les mêmes tendances lorsque la température diminue. Après avoir diminué notablement (300K-150K), l'énergie d'émission de la zone active de l'épitaxie non gravée augmente très légèrement jusqu'à 10K. Dans le cas des mésas, elle augmente significativement (*blue-shift*) avec la baisse de température, ce qui pourrait être cohérent avec une loi de Varshni [280].

Cette différence de comportement pourrait suggérer que le champ de polarisation dans la zone active des mésas est modifié, par exemple en raison d'une relaxation des contraintes cristallines (modification du QCSE). Si le gap du n-GaN varie entre une méso, et la zone non gravée, cela procurerait un premier élément pour justifier une telle hypothèse. Or, la figure C-2.c suggère que le gap du n-GaN estimé au centre des mésas (notamment celle de 4 $\mu\text{m}$ ) est légèrement plus faible comparativement à la zone non gravée. Bien que l'estimation de la position de ce pic soit sujette à une incertitude plus ou moins forte (en raison de sa faible intensité pour les températures les plus élevées), cela pourrait être cohérent avec une variation des contraintes dans le GaN (des contraintes compressives entraîneraient

<sup>97</sup> Dans le cas de pics avec plusieurs contributions d'intensités voisines, le premier moment permet d'estimer une sorte de barycentre, plus représentatif qu'un simple maximum.

une augmentation du gap, par exemple [281]). Il paraît donc plausible que cela puisse être le cas pour les puits quantiques InGaN (toutefois, nous avons pu voir lors du chapitre 1 que la littérature divergeait globalement à ce propos).

D'autre part, cela pourrait également suggérer la présence d'effets de localisation significatifs pour les puits de la zone non gravée, qui seraient plus modérés dans le cas des mésas. La littérature explique en effet que les paires électron-trou peuvent rester localisées dans des zones de défauts lorsque la température diminue. Il peut par exemple être question d'une variation de l'épaisseur des puits (QCSE et gap modifiés) [247], ou de fluctuations de la concentration en indium (notamment la présence d'agrégats) [270], conduisant à l'apparition de puits de potentiels localisés plus ou moins profonds. La position du pic suivrait une variation en « S » avec la température (i.e. augmentation-baisse-augmentation de l'énergie quand la température diminue) [282]–[284], [277]. Cependant ce n'est pas exactement observé ici.

## Annexes D – informations supports pour le comparatif de passivation du chapitre 5 (partie 5.4)

### D.1 $\eta_r$ moyen du comparatif large entre les différentes solutions de passivation

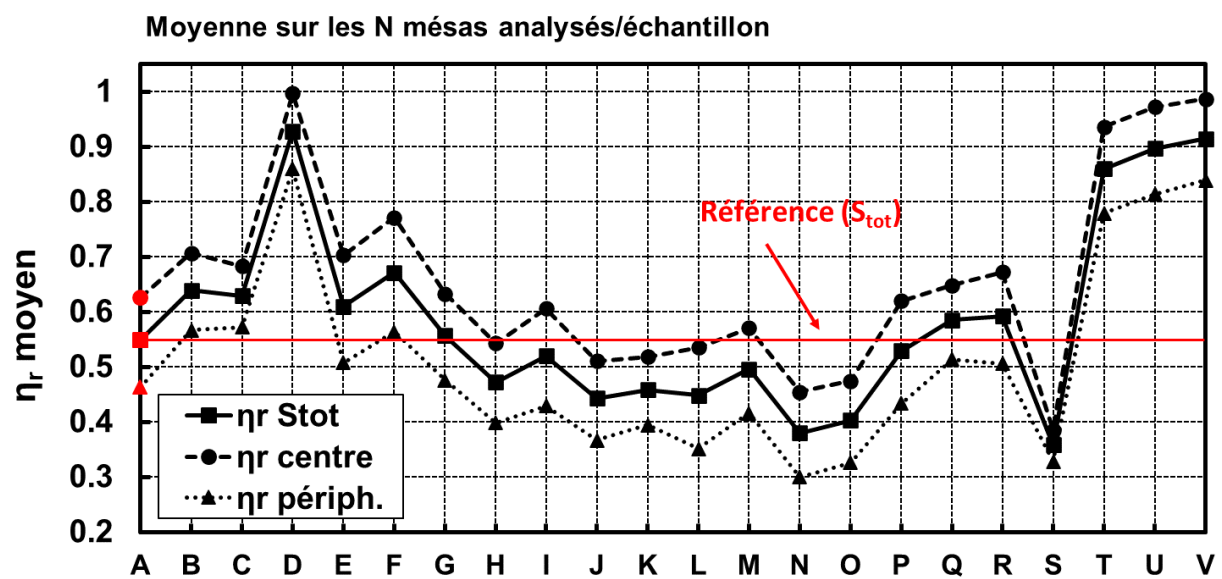


Figure D-1 : moyenne de l'efficacité relative ( $\eta_r$ ) sur toute la surface de la mésa (Stot), dans une section centrale, ou dans une section périphérique, après moyenne sur les N mésas analysées par échantillon. Ici, plus la valeur est élevée et proche de 1, meilleur est l'impact de la passivation expérimentée.

### D.2 Ecart-types du comparatif large entre les différentes solutions de passivation

Les prochaines figures illustrent les écart-types calculés pour les N valeurs obtenues par échantillon (N mésas), et ce pour les différentes grandeurs de l'étude : proportion de pixels de la surface supérieur des mésas sous un seuil fixé (fig. D-2), intensité intégrée (410-485nm) moyenne (fig. D-3), et efficacité relative  $\eta_r$  moyenne (fig. D-4).

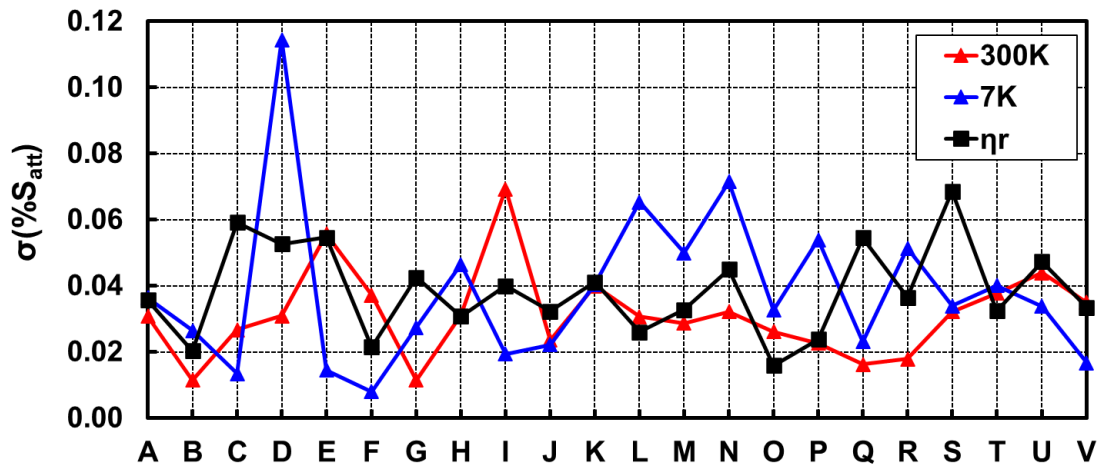


Figure D-2 : écart-type pour la proportion de surface à luminescence (ou  $\eta_r$ ) atténuée sur les N mésas scannées par échantillon.

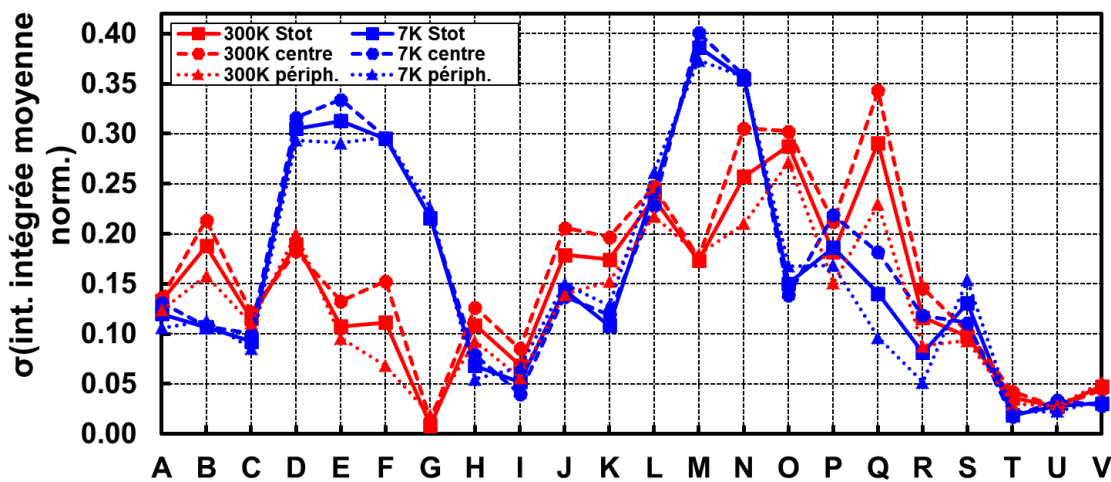


Figure D-3 : écart-type pour l'intensité intégrée moyenne (410-485nm) sur les N mésas scannées par échantillon (Stot : toute la surface supérieure de la méso).

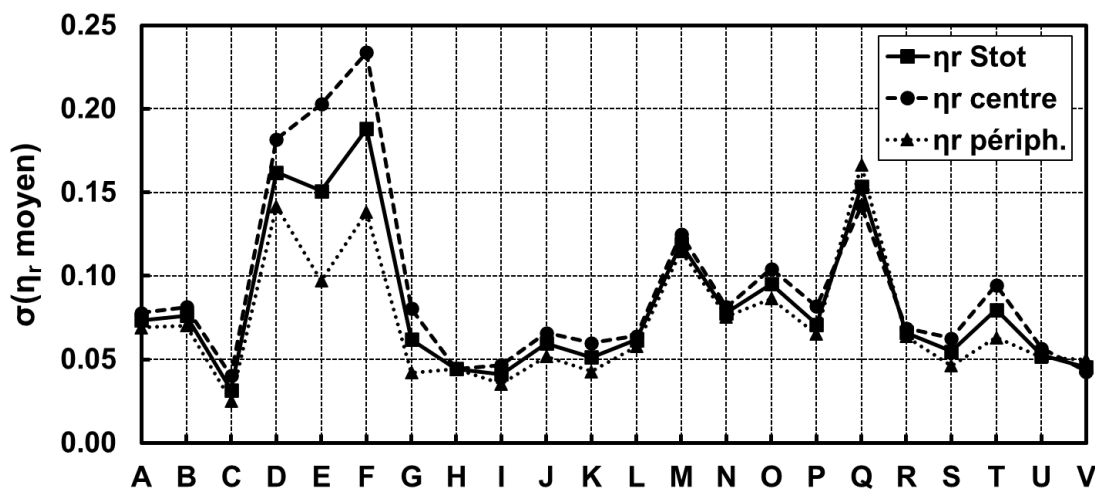


Figure D-4 : écart-type pour l'efficacité relative  $\eta_r$  moyenne sur les N mésas scannées par échantillon (Stot : toute la surface supérieure de la méso).





---

# Bibliographie

- [1] H. Morkoç, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices, Materials Properties, Physics and Growth*. John Wiley & Sons, 2009.
- [2] O. Ambacher, « Growth and applications of Group III-nitrides », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 31, n° 20, p. 2653-2710, oct. 1998, doi: 10.1088/0022-3727/31/20/001.
- [3] A. E. Romanov, T. J. Baker, S. Nakamura, et J. S. Speck, « Strain-induced polarization in wurtzite III-nitride semipolar layers », *J. Appl. Phys.*, vol. 100, n° 2, p. 023522, juill. 2006, doi: 10.1063/1.2218385.
- [4] « Physique des semi-conducteurs : Fondamentaux - Semi-conducteurs intrinsèques ». [http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI\\_fr\\_M05\\_C02/co/Contenu\\_03.html](http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M05_C02/co/Contenu_03.html) (consulté le sept. 08, 2021).
- [5] W. Götz, N. M. Johnson, C. Chen, H. Liu, C. Kuo, et W. Imler, « Activation energies of Si donors in GaN », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, n° 22, p. 3144-3146, mai 1996, doi: 10.1063/1.115805.
- [6] I. P. Smorchkova *et al.*, « Mg doping of GaN layers grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, n° 6, p. 718-720, févr. 2000, doi: 10.1063/1.125872.
- [7] W. Götz, N. M. Johnson, J. Walker, D. P. Bour, et R. A. Street, « Activation of acceptors in Mg-doped GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, n° 5, p. 667-669, janv. 1996, doi: 10.1063/1.116503.
- [8] J. O. Song, J.-S. Ha, et T.-Y. Seong, « Ohmic-Contact Technology for GaN-Based Light-Emitting Diodes: Role of P-Type Contact », *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 57, n° 1, p. 42-59, janv. 2010, doi: 10.1109/TED.2009.2034506.
- [9] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, et I. Akasaki, « P-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI) », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 28, n° Part 2, No. 12, p. L2112-L2114, déc. 1989, doi: 10.1143/JJAP.28.L2112.
- [10] S. Nakamura, T. Mukai, M. S. M. Senoh, et N. I. N. Iwasa, « Thermal Annealing Effects on P-Type Mg-Doped GaN Films », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 31, n° 2B, p. L139, févr. 1992, doi: 10.1143/JJAP.31.L139.
- [11] S. Nakamura, T. M. T. Mukai, et M. S. M. Senoh, « High-Power GaN P-N Junction Blue-Light-Emitting Diodes », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, n° 12A, p. L1998, déc. 1991, doi: 10.1143/JJAP.30.L1998.
- [12] H. Mathieu et H. Fanet, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques - 6ème édition: Cours et exercices corrigés*. Dunod, 2009.
- [13] Y. C. Yeo, T. C. Chong, et M. F. Li, « Electronic band structures and effective-mass parameters of wurtzite GaN and InN », *J. Appl. Phys.*, vol. 83, n° 3, p. 1429-1436, févr. 1998, doi: 10.1063/1.366847.
- [14] « NSM Archive - Gallium Nitride (GaN) - Mobility and Hall Effect ». <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaN/hall.html> (consulté le juin 02, 2021).
- [15] E. F. Schubert, *LIGHT-EMITTING DIODES*. Consulté le: oct. 08, 2018. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.ifsc.usp.br/~lavfis2/BancoApostilasImagens/ApConstantePlanck/ApCtePlanck2013/LIGHT-EMITTING%20DIODES.e-0521865387-2e.pdf>
- [16] G. Yu *et al.*, « Optical properties of wurtzite structure GaN on sapphire around fundamental absorption edge (0.78–4.77 eV) by spectroscopic ellipsometry and the optical transmission method », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, n° 24, p. 3209-3211, juin 1997, doi: 10.1063/1.119157.
- [17] H. Morkoç, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices, Electronic and Optical Processes in Nitrides*. John Wiley & Sons, 2009.
- [18] K. Kornitzer *et al.*, « Photoluminescence and reflectance spectroscopy of excitonic transitions in high-quality homoepitaxial GaN films », *Phys. Rev. B*, vol. 60, n° 3, p. 1471-1473, juill. 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.60.1471.

- [19] T. Schmidt, K. Lischka, et W. Zulehner, « Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors », *Phys. Rev. B*, vol. 45, n° 16, p. 8989-8994, avr. 1992, doi: 10.1103/PhysRevB.45.8989.
- [20] J. Bai *et al.*, « A Direct Epitaxial Approach To Achieving Ultrasmall and Ultrabright InGaN Micro Light-Emitting Diodes ( $\mu$ LEDs) », *ACS Photonics*, vol. 7, n° 2, p. 411-415, févr. 2020, doi: 10.1021/acsp Photonics.9b01351.
- [21] S.-H. Han *et al.*, « Effect of electron blocking layer on efficiency droop in InGaN/GaN multiple quantum well light-emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, n° 23, p. 231123, juin 2009, doi: 10.1063/1.3153508.
- [22] C. H. Wang *et al.*, « Hole injection and efficiency droop improvement in InGaN/GaN light-emitting diodes by band-engineered electron blocking layer », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, n° 26, p. 261103, déc. 2010, doi: 10.1063/1.3531753.
- [23] C. S. Xia *et al.*, « Efficiency enhancement of blue InGaN/GaN light-emitting diodes with an AlGaIn-GaN-AlGaIn electron blocking layer », *J. Appl. Phys.*, vol. 111, n° 9, p. 094503, mai 2012, doi: 10.1063/1.4709450.
- [24] K. S. Kim, J. H. Kim, S. J. Jung, Y. J. Park, et S. N. Cho, « Stable temperature characteristics of InGaN blue light emitting diodes using AlGaIn/GaN/InGaIn superlattices as electron blocking layer », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, n° 9, p. 091104, mars 2010, doi: 10.1063/1.3340939.
- [25] E. Rosencher et B. Vinter, *Optoélectronique*. Paris: Masson, 1998.
- [26] W. Shockley et W. T. Read, « Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons », *Phys. Rev.*, vol. 87, n° 5, p. 835-842, sept. 1952, doi: 10.1103/PhysRev.87.835.
- [27] R. N. Hall, « Electron-Hole Recombination in Germanium », *Phys. Rev.*, vol. 87, n° 2, p. 387-387, juill. 1952, doi: 10.1103/PhysRev.87.387.
- [28] M. A. Reshchikov et H. Morkoç, « Luminescence properties of defects in GaN », *J. Appl. Phys.*, vol. 97, n° 6, p. 061301, mars 2005, doi: 10.1063/1.1868059.
- [29] R. D. Long et P. C. McIntyre, « Surface Preparation and Deposited Gate Oxides for Gallium Nitride Based Metal Oxide Semiconductor Devices », *Materials*, vol. 5, n° 7, p. 1297-1335, juill. 2012, doi: 10.3390/ma5071297.
- [30] B.-G. Park, S.-T. Lee, M. Reddeppa, M.-D. Kim, J.-E. Oh, et S.-K. Lee, « A study of the red-shift of a neutral donor bound exciton in GaN nanorods by hydrogenation », *Nanotechnology*, vol. 28, n° 36, p. 365702, août 2017, doi: 10.1088/1361-6528/aa7b9a.
- [31] S. J. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul, et F. Ren, « GaN: Processing, defects, and devices », *J. Appl. Phys.*, vol. 86, n° 1, p. 1-78, juill. 1999, doi: 10.1063/1.371145.
- [32] J. Neugebauer et C. G. Van de Walle, « Gallium vacancies and the yellow luminescence in GaN », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, n° 4, p. 503-505, juill. 1996, doi: 10.1063/1.117767.
- [33] X. A. Cao, E. B. Stokes, P. M. Sandvik, S. F. LeBoeuf, J. Kretchmer, et D. Walker, « Diffusion and tunneling currents in GaN/InGaIn multiple quantum well light-emitting diodes », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 23, n° 9, p. 535-537, sept. 2002, doi: 10.1109/LED.2002.802601.
- [34] C. E. Dreyer, A. Alkauskas, J. L. Lyons, J. S. Speck, et C. G. Van de Walle, « Gallium vacancy complexes as a cause of Shockley-Read-Hall recombination in III-nitride light emitters », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, n° 14, p. 141101, avr. 2016, doi: 10.1063/1.4942674.
- [35] L. E. Black, « Surface Recombination Theory », in *New Perspectives on Surface Passivation: Understanding the Si-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Interface*, Springer, Cham, 2016, p. 15-28. doi: 10.1007/978-3-319-32521-7\_2.
- [36] J. Bardeen, « Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact », *Phys. Rev.*, vol. 71, n° 10, p. 717-727, mai 1947, doi: 10.1103/PhysRev.71.717.
- [37] S. M. Sze et K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices*, 3rd ed. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2007.
- [38] D. Segev et C. G. V. de Walle, « Origins of Fermi-level pinning on GaN and InN polar and nonpolar surfaces », *EPL Europhys. Lett.*, vol. 76, n° 2, p. 305, sept. 2006, doi: 10.1209/epl/i2006-10250-2.

- [39] M. Mishra, S. T. Krishna, N. Aggarwal, S. Vihari, A. K. S. Chauhan, et G. Gupta, « A Comparative Photoelectron Spectroscopic Analysis of MBE and MOCVD Grown Epitaxial GaN Films », *Sci. Adv. Mater.*, vol. 7, n° 3, p. 546-551, mars 2015, doi: 10.1166/sam.2015.2138.
- [40] K. Prabhakaran, T. G. Andersson, et K. Nozawa, « Nature of native oxide on GaN surface and its reaction with Al », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, n° 21, p. 3212-3214, nov. 1996, doi: 10.1063/1.117964.
- [41] M. Mishra, S. K. T. C, N. Aggarwal, M. Kaur, S. Singh, et G. Gupta, « Pit assisted oxygen chemisorption on GaN surfaces », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, n° 23, p. 15201-15208, 2015, doi: 10.1039/C5CP00540J.
- [42] T. Yamada *et al.*, « Comprehensive study on initial thermal oxidation of GaN(0001) surface and subsequent oxide growth in dry oxygen ambient », *J. Appl. Phys.*, vol. 121, n° 3, p. 035303, janv. 2017, doi: 10.1063/1.4974458.
- [43] Y. Dong, R. M. Feenstra, et J. E. Northrup, « Electronic states of oxidized GaN(0001) surfaces », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, n° 17, p. 171920, oct. 2006, doi: 10.1063/1.2370519.
- [44] M. Passlack *et al.*, « Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films for electronic and optoelectronic applications », *J. Appl. Phys.*, vol. 77, n° 2, p. 686-693, janv. 1995, doi: 10.1063/1.359055.
- [45] Y.-W. Chen et J.-L. Kuo, « Density Functional Study of the First Wetting Layer on the GaN (0001) Surface », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 17, p. 8774-8783, mai 2013, doi: 10.1021/jp312377t.
- [46] I. Shalish, Y. Shapira, L. Burstein, et J. Salzman, « Surface states and surface oxide in GaN layers », *J. Appl. Phys.*, vol. 89, n° 1, p. 390-395, déc. 2000, doi: 10.1063/1.1330553.
- [47] L. Plucinski *et al.*, « Photoemission study of sulfur and oxygen adsorption on GaN() », *Surf. Sci.*, vol. 600, n° 1, p. 116-123, janv. 2006, doi: 10.1016/j.susc.2005.10.021.
- [48] C. M. Foster, R. Collazo, Z. Sitar, et A. Ivanisevic, « Aqueous Stability of Ga- and N-Polar Gallium Nitride », *Langmuir*, vol. 29, n° 1, p. 216-220, janv. 2013, doi: 10.1021/la304039n.
- [49] H. Zhong *et al.*, « Surface morphology of polar, semipolar and nonpolar freestanding GaN after chemical etching », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 511, p. 145524, mai 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.145524.
- [50] M. Mishra, T. C. S. Krishna, N. Aggarwal, et G. Gupta, « Surface chemistry and electronic structure of nonpolar and polar GaN films », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 345, p. 440-447, août 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.03.166.
- [51] T. Auzelle *et al.*, « Electronic properties of air-exposed GaN(11-00) and (0001) surfaces after several device processing compatible cleaning steps », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 495, p. 143514, nov. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.07.256.
- [52] X. A. Cao *et al.*, « Depth and thermal stability of dry etch damage in GaN Schottky diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, n° 2, p. 232-234, juill. 1999, doi: 10.1063/1.124332.
- [53] R. J. Shul *et al.*, « Inductively coupled plasma-induced etch damage of GaN p-n junctions », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 18, n° 4, p. 1139-1143, juill. 2000, doi: 10.1116/1.582313.
- [54] M. Minami *et al.*, « Analysis of GaN Damage Induced by Cl<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub>/Ar Plasma », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 50, n° 8S1, p. 08JE03, août 2011, doi: 10.1143/JJAP.50.08JE03.
- [55] P. Wang, B. Cao, Z. Gan, et S. Liu, « A study of GaN-based LED structure etching using inductively coupled plasma », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 276, p. 012082, févr. 2011, doi: 10.1088/1742-6596/276/1/012082.
- [56] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, et F. Ren, Éd., « Dry Etching of Gallium Nitride and Related Materials », in *Gallium Nitride Processing for Electronics, Sensors and Spintronics*, London: Springer, 2006, p. 97-177. doi: 10.1007/1-84628-359-0\_2.
- [57] S. J. Pearton, J. W. Lee, J. D. MacKenzie, C. R. Abernathy, et R. J. Shul, « Dry etch damage in InN, InGaN, and InAlN », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, n° 16, p. 2329-2331, oct. 1995, doi: 10.1063/1.114334.
- [58] J. Y. Chen, C. J. Pan, et G. C. Chi, « Electrical and optical changes in the near surface of reactively ion etched n-GaN », *Solid-State Electron.*, vol. 43, n° 3, p. 649-652, mars 1999, doi: 10.1016/S0038-1101(98)00314-1.

- [59] H. W. Choi, S. J. Chua, A. Raman, J. S. Pan, et A. T. S. Wee, « Plasma-induced damage to n-type GaN », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, n° 12, p. 1795-1797, sept. 2000, doi: 10.1063/1.1311605.
- [60] H. S. Yang, S. Y. Han, K. H. Baik, S. J. Pearton, et F. Ren, « Effect of inductively coupled plasma damage on performance of GaN–InGaN multi-quantum-well light-emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, n° 10, p. 102104, mars 2005, doi: 10.1063/1.1882749.
- [61] C. R. Eddy et B. Molnar, « Plasma etch-induced conduction changes in gallium nitride », *J. Electron. Mater.*, vol. 28, n° 3, p. 314-318, mars 1999, doi: 10.1007/s11664-999-0033-y.
- [62] Y.-J. Lin et Y.-L. Chu, « Effect of reactive ion etching-induced defects on the surface band bending of heavily Mg-doped p-type GaN », *J. Appl. Phys.*, vol. 97, n° 10, p. 104904, avr. 2005, doi: 10.1063/1.1894580.
- [63] Z. L. Li, K. H. Li, et H. W. Choi, « Mechanism of optical degradation in microstructured InGaN light-emitting diodes », *J. Appl. Phys.*, vol. 108, n° 11, p. 114511, déc. 2010, doi: 10.1063/1.3517829.
- [64] X. A. Cao *et al.*, « Electrical effects of plasma damage in p-GaN », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, n° 17, p. 2569-2571, oct. 1999, doi: 10.1063/1.125080.
- [65] Z. Liu *et al.*, « Suppression of plasma-induced damage on GaN etched by a Cl<sub>2</sub> plasma at high temperatures », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 54, n° 6S2, p. 06GB04, juin 2015, doi: 10.7567/JJAP.54.06GB04.
- [66] M. E. Lin, Z. F. Fan, Z. Ma, L. H. Allen, et H. Morkoç, « Reactive ion etching of GaN using BCl<sub>3</sub> », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, n° 7, p. 887-888, févr. 1994, doi: 10.1063/1.110985.
- [67] S. J. Pearton *et al.*, « Dry etching of thin-film InN, AlN and GaN », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 8, n° 2, p. 310-312, févr. 1993, doi: 10.1088/0268-1242/8/2/026.
- [68] X. Li *et al.*, « Implementation of slow and smooth etching of GaN by inductively coupled plasma », *J. Semicond.*, vol. 39, n° 11, p. 113002, nov. 2018, doi: 10.1088/1674-4926/39/11/113002.
- [69] D. S. Rawal, B. K. Sehgal, R. Muralidharan, H. K. Malik, et A. Dasgupta, « Effect of BCl<sub>3</sub> concentration and process pressure on the GaN mesa sidewalls in BCl<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub> based inductively coupled plasma etching », *Vacuum*, vol. 86, n° 12, p. 1844-1849, juill. 2012, doi: 10.1016/j.vacuum.2012.04.018.
- [70] M. Tahhan *et al.*, « Optimization of a chlorine-based deep vertical etch of GaN demonstrating low damage and low roughness », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 34, n° 3, p. 031303, mars 2016, doi: 10.1116/1.4944054.
- [71] A. Tanide *et al.*, « Effects of BCl<sub>3</sub> addition to Cl<sub>2</sub> gas on etching characteristics of GaN at high temperature », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 37, n° 2, p. 021209, mars 2019, doi: 10.1116/1.5082345.
- [72] H. P. Gillis, D. A. Choutov, K. P. Martin, M. D. Bremser, et R. F. Davis, « Highly anisotropic, ultra-smooth patterning of GaN/SiC by low energy electron enhanced etching in DC plasma », *J. Electron. Mater.*, vol. 26, n° 3, p. 301-305, mars 1997, doi: 10.1007/s11664-997-0168-7.
- [73] D. Massoubre *et al.*, « Micro-structured light emission from planar InGaN light-emitting diodes », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 29, n° 1, p. 015005, déc. 2013, doi: 10.1088/0268-1242/29/1/015005.
- [74] S. X. Jin, J. Li, J. Z. Li, J. Y. Lin, et H. X. Jiang, « GaN microdisk light emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, n° 5, p. 631-633, janv. 2000, doi: 10.1063/1.125841.
- [75] S. X. Jin, J. Li, J. Y. Lin, et H. X. Jiang, « InGaN/GaN quantum well interconnected microdisk light emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, n° 20, p. 3236-3238, nov. 2000, doi: 10.1063/1.1326479.
- [76] S. X. Jin, J. Shakya, J. Y. Lin, et H. X. Jiang, « Size dependence of III-nitride microdisk light-emitting diode characteristics », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, n° 22, p. 3532-3534, mai 2001, doi: 10.1063/1.1376152.
- [77] L. Dai, B. Zhang, J. Y. Lin, et H. X. Jiang, « Comparison of optical transitions in InGaN quantum well structures and microdisks », *J. Appl. Phys.*, vol. 89, n° 9, p. 4951-4954, avr. 2001, doi: 10.1063/1.1355280.

- [78] H. W. Choi, C. W. Jeon, M. D. Dawson, P. R. Edwards, R. W. Martin, et S. Tripathy, « Mechanism of enhanced light output efficiency in InGaN-based micro-light emitting diodes », *J. Appl. Phys.*, vol. 93, n° 10, p. 5978-5982, mai 2003, doi: 10.1063/1.1567803.
- [79] C. W. Jeon, H. W. Choi, et M. D. Dawson, « Fabrication of matrix-addressable InGaN-based microdisplays of high array density », *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 15, n° 11, p. 1516-1518, nov. 2003, doi: 10.1109/LPT.2003.818643.
- [80] J. Cho, C. Sone, Y. Park, et E. Yoon, « Measuring the junction temperature of III-nitride light emitting diodes using electro-luminescence shift », *Phys. Status Solidi A*, vol. 202, n° 9, p. 1869-1873, 2005, doi: 10.1002/pssa.200520041.
- [81] Z. Gong *et al.*, « Size-dependent light output, spectral shift, and self-heating of 400 nm InGaN light-emitting diodes », *J. Appl. Phys.*, vol. 107, n° 1, p. 013103, janv. 2010, doi: 10.1063/1.3276156.
- [82] Y. B. Tao *et al.*, « Size effect on efficiency droop of blue light emitting diode », *Phys. Status Solidi C*, vol. 9, n° 3-4, p. 616-619, 2012, doi: 10.1002/pssc.201100483.
- [83] P. Tian *et al.*, « Size-dependent efficiency and efficiency droop of blue InGaN micro-light emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, n° 23, p. 231110, déc. 2012, doi: 10.1063/1.4769835.
- [84] F. Olivier, A. Daami, C. Licitra, et F. Templier, « Shockley-Read-Hall and Auger non-radiative recombination in GaN based LEDs: A size effect study », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 111, n° 2, p. 022104, juill. 2017, doi: 10.1063/1.4993741.
- [85] F. Olivier, S. Tirano, L. Dupré, B. Aventurier, C. Langeron, et F. Templier, « Influence of size-reduction on the performances of GaN-based micro-LEDs for display application », *J. Lumin.*, vol. 191, p. 112-116, nov. 2017, doi: 10.1016/j.jlumin.2016.09.052.
- [86] S. S. Konoplev, K. A. Bulashevich, et S. Y. Karpov, « From Large-Size to Micro-LEDs: Scaling Trends Revealed by Modeling », *Phys. Status Solidi A*, vol. 215, n° 10, mai 2018, doi: 10.1002/pssa.201700508.
- [87] J. Kou *et al.*, « Impact of the surface recombination on InGaN/GaN-based blue micro-light emitting diodes », *Opt. Express*, vol. 27, n° 12, p. A643-A653, juin 2019, doi: 10.1364/OE.27.00A643.
- [88] H. X. Jiang, S. X. Jin, J. Li, J. Shakya, et J. Y. Lin, « III-nitride blue microdisplays », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, n° 9, p. 1303-1305, févr. 2001, doi: 10.1063/1.1351521.
- [89] S. Lu *et al.*, « Designs of InGaN Micro-LED Structure for Improving Quantum Efficiency at Low Current Density », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 16, n° 1, p. 99, juin 2021, doi: 10.1186/s11671-021-03557-4.
- [90] S. J. Rosner, E. C. Carr, M. J. Ludowise, G. Girolami, et H. I. Erikson, « Correlation of cathodoluminescence inhomogeneity with microstructural defects in epitaxial GaN grown by metalorganic chemical-vapor deposition », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, n° 4, p. 420-422, janv. 1997, doi: 10.1063/1.118322.
- [91] J. Wang *et al.*, « Investigation on minority carrier lifetime, diffusion length and recombination mechanism of Mg-doped GaN grown by MOCVD », *J. Alloys Compd.*, vol. 870, p. 159477, juill. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.159477.
- [92] A. Vertikov, I. Ozden, et A. V. Nurmikko, « Diffusion and relaxation of excess carriers in InGaN quantum wells in localized versus extended states », *J. Appl. Phys.*, vol. 86, n° 8, p. 4697-4699, oct. 1999, doi: 10.1063/1.371423.
- [93] A. David, « Long-Range Carrier Diffusion in  $(\text{In}, \text{Ga})\text{N}$  Quantum Wells and Implications from Fundamentals to Devices », *Phys. Rev. Appl.*, vol. 15, n° 5, p. 054015, mai 2021, doi: 10.1103/PhysRevApplied.15.054015.
- [94] K. M. Chang, C. C. Lang, et C. C. Cheng, « The Silicon Nitride Film Formed by ECR-CVD for GaN-Based LED Passivation », *Phys. Status Solidi A*, vol. 188, n° 1, p. 175-178, 2001, doi: 10.1002/1521-396X(200111)188:1<175::AID-PSSA175>3.0.CO;2-H.

- [95] X. Da, X. Guo, L. Dong, Y. Song, W. Ai, et G. Shen, « The silicon oxynitride layer deposited at low temperature for high-brightness GaN-based light-emitting diodes », *Solid-State Electron.*, vol. 50, n° 3, p. 508-510, mars 2006, doi: 10.1016/j.sse.2006.02.005.
- [96] G. Shen, X. Da, X. Guo, Y. Zhu, et N. Niu, « Effects of the passivation layer deposition temperature on the electrical and optical properties of GaN-based light-emitting diodes », *J. Lumin.*, vol. 127, n° 2, p. 441-445, déc. 2007, doi: 10.1016/j.jlumin.2007.02.002.
- [97] S.-J. So et C.-B. Park, « Improvement of brightness with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> passivation layers on the surface of InGaN/GaN-based light-emitting diode chips », *Thin Solid Films*, vol. 516, n° 8, p. 2031-2034, févr. 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2007.07.143.
- [98] Y. Yang et X. A. Cao, « Complete suppression of surface leakage currents in microperforated blue light-emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, n° 1, p. 011109, juill. 2009, doi: 10.1063/1.3173201.
- [99] Y. Yang et X. A. Cao, « Removing plasma-induced sidewall damage in GaN-based light-emitting diodes by annealing and wet chemical treatments », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.*, vol. 27, n° 6, p. 2337-2341, oct. 2009, doi: 10.1116/1.3244590.
- [100] C.-M. Yang, D.-S. Kim, Y. S. Park, J.-H. Lee, Y. S. Lee, et J.-H. Lee, « Enhancement in Light Extraction Efficiency of GaN-Based Light-Emitting Diodes Using Double Dielectric Surface Passivation », vol. 2012, sept. 2012, doi: 10.4236/opj.2012.23028.
- [101] H. Guo *et al.*, « High-Performance GaN-Based Light-Emitting Diodes on Patterned Sapphire Substrate with a Novel Patterned SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Passivation Layer », *Appl. Phys. Express*, vol. 6, n° 7, p. 072103, juill. 2013, doi: 10.7567/APEX.6.072103.
- [102] H. Liu *et al.*, « Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> Passivation Layer for InGaN/GaN LED Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis », *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 26, n° 12, p. 1243-1246, juin 2014, doi: 10.1109/LPT.2014.2319309.
- [103] P. Zuo *et al.*, « Improved optical and electrical performances of GaN-based light emitting diodes with nano truncated cone SiO<sub>2</sub> passivation layer », *Opt. Quantum Electron.*, vol. 48, n° 5, p. 288, avr. 2016, doi: 10.1007/s11082-016-0551-9.
- [104] W. Chen *et al.*, « Nanoscale Characterization of Carrier Dynamic and Surface Passivation in InGaN/GaN Multiple Quantum Wells on GaN Nanorods », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, n° 46, p. 31887-31893, nov. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b11675.
- [105] M. Latzel *et al.*, « Significant performance enhancement of InGaN/GaN nanorod LEDs with multi-layer graphene transparent electrodes by alumina surface passivation », *Nanotechnology*, vol. 28, n° 5, p. 055201, 2017, doi: 10.1088/1361-6528/28/5/055201.
- [106] W. Chen *et al.*, « Free charges versus excitons: photoluminescence investigation of InGaN/GaN multiple quantum well nanorods and their planar counterparts », *Nanoscale*, vol. 10, n° 11, p. 5358-5365, mars 2018, doi: 10.1039/C7NR07567G.
- [107] K. Kim, M. Hua, D. Liu, J. Kim, K. J. Chen, et Z. Ma, « Efficiency enhancement of InGaN/GaN blue light-emitting diodes with top surface deposition of AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> », *Nano Energy*, vol. 43, p. 259-269, janv. 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.11.047.
- [108] H. Jeong *et al.*, « Suppressing spontaneous polarization of p-GaN by graphene oxide passivation: Augmented light output of GaN UV-LED », *Sci. Rep.*, vol. 5, n° 1, juill. 2015, doi: 10.1038/srep07778.
- [109] V. Sheremet *et al.*, « Two-step passivation for enhanced InGaN/GaN light emitting diodes with step graded electron injectors », *Superlattices Microstruct.*, vol. 113, p. 623-634, janv. 2018, doi: 10.1016/j.spmi.2017.11.050.
- [110] M. S. Wong *et al.*, « High efficiency of III-nitride micro-light-emitting diodes by sidewall passivation using atomic layer deposition », *Opt. Express*, vol. 26, n° 16, p. 21324-21331, août 2018, doi: 10.1364/OE.26.021324.
- [111] M. Peng *et al.*, « A large-scale, ultrahigh-resolution nanoemitter ordered array with PL brightness enhanced by PEALD-grown AlN coating », *Nanoscale*, vol. 11, n° 8, p. 3710-3717, 2019, doi: 10.1039/C8NR07946C.

- [112] S.-W. Huang Chen *et al.*, « Full-color monolithic hybrid quantum dot nanoring micro light-emitting diodes with improved efficiency using atomic layer deposition and nonradiative resonant energy transfer », *Photonics Res.*, vol. 7, n° 4, p. 416, avr. 2019, doi: 10.1364/PRJ.7.000416.
- [113] B. Xu *et al.*, « Enhanced luminescence property of InGaN/GaN nanorod array light emitting diode », *Opt. Eng.*, vol. 58, n° 4, p. 045102, avr. 2019, doi: 10.1117/1.OE.58.4.045102.
- [114] M. S. Wong *et al.*, « Size-independent peak efficiency of III-nitride micro-light-emitting-diodes using chemical treatment and sidewall passivation », *Appl. Phys. Express*, vol. 12, n° 9, p. 097004, août 2019, doi: 10.7567/1882-0786/ab3949.
- [115] M. Hartensveld, G. Ouin, C. Liu, et J. Zhang, « Effect of KOH passivation for top-down fabricated InGaN nanowire light emitting diodes », *J. Appl. Phys.*, vol. 126, n° 18, p. 183102, nov. 2019, doi: 10.1063/1.5123171.
- [116] D.-H. Lee, J.-H. Lee, J.-S. Park, T.-Y. Seong, et H. Amano, « Improving the Leakage Characteristics and Efficiency of GaN-based Micro-Light-Emitting Diode with Optimized Passivation », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 9, n° 5, p. 055001, mai 2020, doi: 10.1149/2162-8777/ab915d.
- [117] R. T. Ley *et al.*, « Revealing the importance of light extraction efficiency in InGaN/GaN microLEDs via chemical treatment and dielectric passivation », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 116, n° 25, p. 251104, juin 2020, doi: 10.1063/5.0011651.
- [118] A. Y. Polyakov *et al.*, « Post dry etching treatment of nanopillar GaN/InGaN multi-quantum-wells », *J. Alloys Compd.*, vol. 868, p. 159211, juill. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.159211.
- [119] J. Yu *et al.*, « Investigations of Sidewall Passivation Technology on the Optical Performance for Smaller Size GaN-Based Micro-LEDs », *Crystals*, vol. 11, n° 4, p. 403, avr. 2021, doi: 10.3390/cryst11040403.
- [120] M.-J. Jeng, Y.-H. Chang, L.-B. Chang, M.-J. Huang, et J.-C. Lin, « Effective Suppression of Surface Recombination of AlGaInP Light-Emitting Diodes by Sulfur Passivation », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 46, n° 4L, p. L291, mars 2007, doi: 10.1143/JJAP.46.L291.
- [121] D.-M. Geum *et al.*, « Strategy toward the fabrication of ultrahigh-resolution micro-LED displays by bonding-interface-engineered vertical stacking and surface passivation », *Nanoscale*, vol. 11, n° 48, p. 23139-23148, déc. 2019, doi: 10.1039/C9NR04423J.
- [122] S. Han *et al.*, « AlGaInP-based Micro-LED array with enhanced optoelectrical properties », *Opt. Mater.*, vol. 114, p. 110860, avr. 2021, doi: 10.1016/j.optmat.2021.110860.
- [123] M. S. Wong *et al.*, « Improved performance of AlGaInP red micro-light-emitting diodes with sidewall treatments », *Opt. Express*, vol. 28, n° 4, p. 5787, févr. 2020, doi: 10.1364/OE.384127.
- [124] S. S. Pasayat *et al.*, « Demonstration of ultra-small ( $\leq 10 \mu\text{m}$ ) 632 nm red InGaN micro-LEDs with useful on-wafer external quantum efficiency ( $> 0.2\%$ ) for mini-displays », *Appl. Phys. Express*, vol. 14, n° 1, p. 011004, déc. 2020, doi: 10.35848/1882-0786/abd06f.
- [125] H.-H. Huang *et al.*, « Investigation on reliability of red micro-light emitting diodes with atomic layer deposition passivation layers », *Opt. Express*, vol. 28, n° 25, p. 38184-38195, déc. 2020, doi: 10.1364/OE.411591.
- [126] J. Zhu *et al.*, « Near-Complete Elimination of Size-Dependent Efficiency Decrease in GaN Micro-Light-Emitting Diodes », *Phys. Status Solidi A*, vol. 216, n° 22, p. 1900380, 2019, doi: 10.1002/pssa.201900380.
- [127] L. Chang *et al.*, « Alternative Strategy to Reduce Surface Recombination for InGaN/GaN Micro-light-Emitting Diodes—Thinning the Quantum Barriers to Manage the Current Spreading », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 15, n° 1, p. 160, août 2020, doi: 10.1186/s11671-020-03372-3.
- [128] K. Behrman, I. Kymissis, et I. Kymissis, « Enhanced microLED efficiency via strategic pGaN contact geometries », *Opt. Express*, vol. 29, n° 10, p. 14841-14852, mai 2021, doi: 10.1364/OE.425800.
- [129] M. Reddeppa *et al.*, « Hydrogen passivation: a proficient strategy to enhance the optical and photoelectrochemical performance of InGaN/GaN single-quantum-well nanorods », *Nanotechnology*, vol. 31, n° 47, p. 475201, sept. 2020, doi: 10.1088/1361-6528/aba301.



- [130] Y. Shon *et al.*, « The study of hydrogenation effect for the deep levels in GaN epilayers », *Curr. Appl. Phys.*, vol. 1, n° 2, p. 191-195, août 2001, doi: 10.1016/S1567-1739(01)00025-6.
- [131] S.-L. Chen, C.-C. Chen, Y.-L. Lai, W.-J. Chiang, et H.-W. Chen, « PL Intensity and Life-Time Enhancements of the n-GaN Light-Emitting Diode During the Device Fabrication », *Open Mater. Sci. J.*, vol. 10, n° 1, juill. 2016, doi: 10.2174/1874088X01610010020.
- [132] M. Kodama *et al.*, « GaN-Based Trench Gate Metal Oxide Semiconductor Field-Effect Transistor Fabricated with Novel Wet Etching », *Appl. Phys. Express*, vol. 1, n° 2, p. 021104, févr. 2008, doi: 10.1143/APEX.1.021104.
- [133] A. Gundimeda, M. Mishra, et G. Gupta, « Influence of wet chemical etching on electronic structure and optical response of polar (0001) GaN films », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 230, p. 326-330, mai 2019, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.03.073.
- [134] N. R. Johnson, J. K. Hite, M. A. Mastro, Charles. R. Eddy, et S. M. George, « Thermal atomic layer etching of crystalline GaN using sequential exposures of XeF<sub>2</sub> and BCl<sub>3</sub> », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 114, n° 24, p. 243103, juin 2019, doi: 10.1063/1.5095938.
- [135] C. Kauppinen *et al.*, « Atomic layer etching of gallium nitride (0001) », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 35, n° 6, p. 060603, août 2017, doi: 10.1116/1.4993996.
- [136] T. Ohba, W. Yang, S. Tan, K. J. Kanarik, et K. Nojiri, « Atomic layer etching of GaN and AlGaIn using directional plasma-enhanced approach », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 56, n° 6S2, p. 06HB06, mai 2017, doi: 10.7567/JJAP.56.06HB06.
- [137] C. Mannequin *et al.*, « Comparative study of two atomic layer etching processes for GaN », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 38, n° 3, p. 032602, mai 2020, doi: 10.1116/1.5134130.
- [138] S. Ruel *et al.*, « Atomic layer etching of GaN using Cl<sub>2</sub> and He or Ar plasma », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 39, n° 2, p. 022601, mars 2021, doi: 10.1116/6.0000830.
- [139] S. W. King *et al.*, « Cleaning of AlN and GaN surfaces », *J. Appl. Phys.*, vol. 84, n° 9, p. 5248-5260, oct. 1998, doi: 10.1063/1.368814.
- [140] L. L. Smith, S. W. King, R. J. Nemanich, et R. F. Davis, « Cleaning of GaN surfaces », *J. Electron. Mater.*, vol. 25, n° 5, p. 805-810, mai 1996, doi: 10.1007/BF02666640.
- [141] K. N. Lee *et al.*, « Surface Chemical Treatment for the Cleaning of AlN and GaN Surfaces », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, n° 8, p. 3087-3090, janv. 2000, doi: 10.1149/1.1393860.
- [142] M. Diale, F. D. Auret, N. G. van der Berg, R. Q. Odendaal, et W. D. Roos, « Analysis of GaN cleaning procedures », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 246, n° 1, p. 279-289, juin 2005, doi: 10.1016/j.apsusc.2004.11.024.
- [143] R. Meunier *et al.*, « XPS Analysis of AlGaIn/GaN Surface after Chemical and N-Containing Plasma Treatments », *ECS Trans.*, vol. 50, n° 3, p. 451-460, mars 2013, doi: 10.1149/05003.0451ecst.
- [144] D. M. Zhernokletov, M. A. Negara, R. D. Long, S. Aloni, D. Nordlund, et P. C. McIntyre, « Interface Trap Density Reduction for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN (0001) Interfaces by Oxidizing Surface Preparation prior to Atomic Layer Deposition », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n° 23, p. 12774-12780, juin 2015, doi: 10.1021/acsami.5b01600.
- [145] F. Machuca, Z. Liu, Y. Sun, P. Pianetta, W. E. Spicer, et R. F. W. Pease, « Simple method for cleaning gallium nitride (0001) », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 20, n° 5, p. 1784-1786, sept. 2002, doi: 10.1116/1.1503782.
- [146] D. Gallet et G. Hollinger, « Chemical, structural, and electronic properties of sulfur-passivated InP(001) (2×1) surfaces treated with (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub> », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, n° 9, p. 982-984, mars 1993, doi: 10.1063/1.108541.
- [147] Y.-H. Jeong, S.-K. Jo, B.-H. Lee, et T. Sugano, « Enhancement mode InP MISFET's with sulfide passivation and photo-CVD grown P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> gate insulators », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 16, n° 3, p. 109-111, mars 1995, doi: 10.1109/55.363240.
- [148] C.-D. Tsai et C.-T. Lee, « Passivation mechanism analysis of sulfur-passivated InGaP surfaces using x-ray photoelectron spectroscopy », *J. Appl. Phys.*, vol. 87, n° 9, p. 4230-4233, mai 2000, doi: 10.1063/1.373057.

- [149] H. Sik, Y. Feurprier, C. Cardinaud, G. Turban, et A. Scavennec, « Reduction of Recombination Velocity on GaAs Surface by Ga-S and As-S Bond-Related Surface States from (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Sx Treatment », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, n° 6, p. 2106, juin 1997, doi: 10.1149/1.1837749.
- [150] J.-L. Lee, J. K. Kim, J. W. Lee, Y. J. Park, et T. Kim, « Transparent Pt Ohmic Contact on p-Type GaN with Low Resistivity Using (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Sx Treatment », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 3, n° 1, p. 53, nov. 1999, doi: 10.1149/1.1390956.
- [151] C. Huh, S.-W. Kim, H.-S. Kim, I.-H. Lee, et S.-J. Park, « Effective sulfur passivation of an n-type GaN surface by an alcohol-based sulfide solution », *J. Appl. Phys.*, vol. 87, n° 9, p. 4591-4593, mai 2000, doi: 10.1063/1.373107.
- [152] C. Huh, S.-W. Kim, H.-S. Kim, H.-M. Kim, H. Hwang, et S.-J. Park, « Effects of sulfur treatment on electrical and optical performance of InGaN/GaN multiple-quantum-well blue light-emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, n° 12, p. 1766-1768, mars 2001, doi: 10.1063/1.1355990.
- [153] Y.-J. Lin et C.-T. Lee, « Surface analysis of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Sx-treated InGaN using x-ray photoelectron spectroscopy », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.*, vol. 19, n° 5, p. 1734-1738, sept. 2001, doi: 10.1116/1.1395618.
- [154] Y.-J. Lin, C.-D. Tsai, Y.-T. Lyu, et C.-T. Lee, « X-ray photoelectron spectroscopy study of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Sx-treated Mg-doped GaN layers », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, n° 5, p. 687-689, juill. 2000, doi: 10.1063/1.127086.
- [155] G. L. Martinez, M. R. Curiel, B. J. Skromme, et R. J. Molnar, « Surface recombination and sulfide passivation of GaN », *J. Electron. Mater.*, vol. 29, n° 3, p. 325-331, mars 2000, doi: 10.1007/s11664-000-0072-x.
- [156] J. O. Song, S.-J. Park, et T.-Y. Seong, « Effects of sulfur passivation on Ti/Al ohmic contacts to n-type GaN using CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub> solution », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, n° 17, p. 3129-3131, avr. 2002, doi: 10.1063/1.1475773.
- [157] X. Cao *et al.*, « Passivation of GaAs/AlGaAs heterojunction bipolar transistors by S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, n° 6, p. 747-749, févr. 1997, doi: 10.1063/1.118268.
- [158] X. A. Cao, H. T. Hu, Y. Dong, X. M. Ding, et X. Y. Hou, « The structural, chemical, and electronic properties of a stable GaS/GaAs interface », *J. Appl. Phys.*, vol. 86, n° 12, p. 6940-6944, déc. 1999, doi: 10.1063/1.371776.
- [159] M. Houssa *et al.*, « H<sub>2</sub>S exposure of a (100)Ge surface: Evidences for a (2×1) electrically passivated surface », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, n° 22, p. 222105, mai 2007, doi: 10.1063/1.2743385.
- [160] H.-L. Lu, Y. Terada, Y. Shimogaki, Y. Nakano, et M. Sugiyama, « *In situ* passivation of InP surface using H<sub>2</sub>S during metal organic vapor phase epitaxy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, n° 15, p. 152103, oct. 2009, doi: 10.1063/1.3233935.
- [161] L. Zhou, B. Bo, X. Yan, C. Wang, Y. Chi, et X. Yang, « Brief Review of Surface Passivation on III-V Semiconductor », *Crystals*, vol. 8, n° 5, p. 226, mai 2018, doi: 10.3390/cryst8050226.
- [162] J. I. Pankove, J. E. Berkeyheiser, S. J. Kilpatrick, et C. W. Magee, « Passivation of GaAs surfaces\* », *J. Electron. Mater.*, vol. 12, n° 2, p. 359-370, mars 1983, doi: 10.1007/BF02651137.
- [163] M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, G. Perna, et V. Capozzi, « N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> remote plasma nitridation for GaAs surface passivation », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, n° 1, p. 16-18, juill. 2002, doi: 10.1063/1.1490414.
- [164] V. Cremers, R. L. Puurunen, et J. Dendooven, « Conformality in atomic layer deposition: Current status overview of analysis and modelling », *Appl. Phys. Rev.*, vol. 6, n° 2, p. 021302, juin 2019, doi: 10.1063/1.5060967.
- [165] T. Hashizume, K. Nishiguchi, S. Kaneki, J. Kuzmik, et Z. Yatabe, « State of the art on gate insulation and surface passivation for GaN-based power HEMTs », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 78, p. 85-95, mai 2018, doi: 10.1016/j.mssp.2017.09.028.
- [166] Z. Yatabe, J. T. Asubar, et T. Hashizume, « Insulated gate and surface passivation structures for GaN-based power transistors », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 49, n° 39, p. 393001, 2016, doi: 10.1088/0022-3727/49/39/393001.

- [167] H. Kambayashi *et al.*, « High Quality SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Gate Stack for GaN Metal–Oxide–Semiconductor Field-Effect Transistor », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 52, n° 4S, p. 04CF09, mars 2013, doi: 10.7567/JJAP.52.04CF09.
- [168] D. (菊田 大悟) Kikuta, K. (伊藤 健治) Itoh, T. (成田 哲生) Narita, et T. (森 朋彦) Mori, « Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nanolaminate for a gate oxide in a GaN-based MOS device », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 35, n° 1, p. 01B122, déc. 2016, doi: 10.1116/1.4971399.
- [169] L. G. Meiners et H. H. Wieder, « Semiconductor surface passivation », *Mater. Sci. Rep.*, vol. 3, n° 3-4, p. 139-216, janv. 1988, doi: 10.1016/S0920-2307(88)80008-2.
- [170] A. M. Herrero *et al.*, « Environmental stability of candidate dielectrics for GaN-based device applications », *J. Appl. Phys.*, vol. 106, n° 7, p. 074105, oct. 2009, doi: 10.1063/1.3236568.
- [171] J. Yang, B. S. Eller, et R. J. Nemanich, « Surface band bending and band alignment of plasma enhanced atomic layer deposited dielectrics on Ga- and N-face gallium nitride », *J. Appl. Phys.*, vol. 116, n° 12, p. 123702, sept. 2014, doi: 10.1063/1.4895985.
- [172] T. Kubo, J. J. Freedman, Y. Iwata, et T. Egawa, « Electrical properties of GaN-based metal–insulator–semiconductor structures with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposited by atomic layer deposition using water and ozone as the oxygen precursors », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 29, n° 4, p. 045004, 2014, doi: 10.1088/0268-1242/29/4/045004.
- [173] G. Dingemans, N. M. Terlinden, M. A. Verheijen, M. C. M. van de Sanden, et W. M. M. Kessels, « Controlling the fixed charge and passivation properties of Si(100)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interfaces using ultrathin SiO<sub>2</sub> interlayers synthesized by atomic layer deposition », *J. Appl. Phys.*, vol. 110, n° 9, p. 093715, nov. 2011, doi: 10.1063/1.3658246.
- [174] Y. Hotta *et al.*, « Control of dipole properties in high-k and SiO<sub>2</sub> stacks on Si substrates with tricolor superstructure », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 113, n° 1, p. 012103, juill. 2018, doi: 10.1063/1.5034494.
- [175] T. L. Duan, J. S. Pan, et D. S. Ang, « Interfacial chemistry and valence band offset between GaN and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> studied by X-ray photoelectron spectroscopy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, n° 20, p. 201604, mai 2013, doi: 10.1063/1.4807736.
- [176] K. Kim *et al.*, « Band-Bending of Ga-Polar GaN Interfaced with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> through Ultraviolet/Ozone Treatment », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n° 20, p. 17576-17585, mai 2017, doi: 10.1021/acsami.7b01549.
- [177] M. L. Huang *et al.*, « Surface passivation of III-V compound semiconductors using atomic-layer-deposition-grown Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, n° 25, p. 252104, déc. 2005, doi: 10.1063/1.2146060.
- [178] M. Milojevic *et al.*, « Half-cycle atomic layer deposition reaction studies of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>As (100) surfaces », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, n° 20, p. 202902, nov. 2008, doi: 10.1063/1.3033404.
- [179] M. Milojevic *et al.*, « Half-cycle atomic layer deposition reaction studies of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S passivated GaAs(100) surfaces », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, n° 25, p. 252905, déc. 2008, doi: 10.1063/1.3054348.
- [180] R. D. Long, A. Hazeghi, M. Gunji, Y. Nishi, et P. C. McIntyre, « Temperature-dependent capacitance-voltage analysis of defects in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gate dielectric stacks on GaN », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, n° 24, p. 241606, déc. 2012, doi: 10.1063/1.4769827.
- [181] T. Hossain *et al.*, « Effect of GaN surface treatment on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / n -GaN MOS capacitors », *J. Vac. Sci. Technol. B Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, vol. 33, n° 6, p. 061201, nov. 2015, doi: 10.1116/1.4931793.
- [182] N. Nepal, N. Y. Garces, D. J. Meyer, J. K. Hite, M. A. Mastro, et J. Charles R. Eddy, « Assessment of GaN Surface Pretreatment for Atomic Layer Deposited High-k Dielectrics », *Appl. Phys. Express*, vol. 4, n° 5, p. 055802, mai 2011, doi: 10.1143/APEX.4.055802.
- [183] H. S. Jin *et al.*, « Improved interface properties of atomic-layer-deposited HfO<sub>2</sub> film on InP using interface sulfur passivation with H<sub>2</sub>S pre-deposition annealing », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 357, p. 2306-2312, déc. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.09.232.

- [184] S. Sioncke *et al.*, « Atomic layer deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on S-passivated Ge », *Microelectron. Eng.*, vol. 88, n° 7, p. 1553-1556, juill. 2011, doi: 10.1016/j.mee.2011.03.060.
- [185] S. Sioncke *et al.*, « S-passivation of the Ge gate stack: Tuning the gate stack properties by changing the atomic layer deposition oxidant precursor », *J. Appl. Phys.*, vol. 110, n° 8, p. 084907, oct. 2011, doi: 10.1063/1.3622514.
- [186] S. Sioncke *et al.*, « Atomic Layer Deposition of High-κ Dielectrics on Sulphur-Passivated Germanium », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, n° 7, p. H687, 2011, doi: 10.1149/1.3582524.
- [187] A. Delabie *et al.*, « Mechanisms for the Trimethylaluminum Reaction in Aluminum Oxide Atomic Layer Deposition on Sulfur Passivated Germanium », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 35, p. 17523-17532, sept. 2011, doi: 10.1021/jp206070y.
- [188] A. Delabie *et al.*, « Reaction mechanisms for atomic layer deposition of aluminum oxide on semiconductor substrates », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 30, n° 1, p. 01A127, janv. 2012, doi: 10.1116/1.3664090.
- [189] S. H. Kim, S. Y. Joo, H. S. Jin, W.-B. Kim, et T. J. Park, « Ultrathin ZnS and ZnO Interfacial Passivation Layers for Atomic-Layer-Deposited HfO<sub>2</sub> Films on InP Substrates », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, n° 32, p. 20880-20884, août 2016, doi: 10.1021/acsami.6b06643.
- [190] A. T. Lucero *et al.*, « Formation of a ZnO/ZnS interface passivation layer on (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S treated In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As: Electrical and in-situ X-ray photoelectron spectroscopy characterization », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 55, n° 8S2, p. 08PC02, août 2016, doi: 10.7567/JJAP.55.08PC02.
- [191] H. S. Jin *et al.*, « Interface sulfur passivation using H<sub>2</sub>S annealing for atomic-layer-deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on an ultrathin-body In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As-on-insulator », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 315, p. 178-183, oct. 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.07.123.
- [192] X.-Y. Liu *et al.*, « AlGaIn/GaN MISHEMTs with AlN gate dielectric grown by thermal ALD technique », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 10, n° 1, p. 109, mars 2015, doi: 10.1186/s11671-015-0802-x.
- [193] A.-J. Tzou *et al.*, « AlN Surface Passivation of GaN-Based High Electron Mobility Transistors by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, n° 1, p. 315, avr. 2017, doi: 10.1186/s11671-017-2082-0.
- [194] K. J. Chen et S. Huang, « AlN passivation by plasma-enhanced atomic layer deposition for GaN-based power switches and power amplifiers », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 28, n° 7, p. 074015, juin 2013, doi: 10.1088/0268-1242/28/7/074015.
- [195] S. Huang, Q. Jiang, S. Yang, Z. Tang, et K. J. Chen, « Mechanism of PEALD-Grown AlN Passivation for AlGaIn/GaN HEMTs: Compensation of Interface Traps by Polarization Charges », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 34, n° 2, p. 193-195, févr. 2013, doi: 10.1109/LED.2012.2229106.
- [196] S. Huang, Q. Jiang, S. Yang, C. Zhou, et K. J. Chen, « Effective Passivation of AlGaIn/GaN HEMTs by ALD-Grown AlN Thin Film », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 33, n° 4, p. 516-518, avr. 2012, doi: 10.1109/LED.2012.2185921.
- [197] C. Liu, S. Liu, S. Huang, et K. J. Chen, « Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of AlN Epitaxial Thin Film for AlN/GaN Heterostructure TFTs », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 34, n° 9, p. 1106-1108, sept. 2013, doi: 10.1109/LED.2013.2271973.
- [198] Z. Tang, S. Huang, Q. Jiang, S. Liu, C. Liu, et K. J. Chen, « High-Voltage (600-V) Low-Leakage Low-Current-Collapse AlGaIn/GaN HEMTs with AlN/SiNx Passivation », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 34, n° 3, p. 366-368, mars 2013, doi: 10.1109/LED.2012.2236638.
- [199] S. Liu *et al.*, « Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlN/GaN MOS-Channel-HEMTs With an AlN Interfacial Layer », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 35, n° 7, p. 723-725, juill. 2014, doi: 10.1109/LED.2014.2322379.
- [200] S. Liu *et al.*, « Interface/border trap characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlN/GaN metal-oxide-semiconductor structures with an AlN interfacial layer », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, n° 5, p. 051605, févr. 2015, doi: 10.1063/1.4907861.
- [201] M. Legallais *et al.*, « Improvement of AlN Film Quality Using Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition with Substrate Biasing », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, n° 35, p. 39870-39880, sept. 2020, doi: 10.1021/acsami.0c10515.

- [202] G. Dingemans et W. M. M. Kessels, « (Invited) Aluminum Oxide and Other ALD Materials for Si Surface Passivation », *ECS Trans.*, vol. 41, n° 2, p. 293, oct. 2011, doi: 10.1149/1.3633680.
- [203] G. Dingemans, F. Einsele, W. Beyer, M. C. M. van de Sanden, et W. M. M. Kessels, « Influence of annealing and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> properties on the hydrogen-induced passivation of the Si/SiO<sub>2</sub> interface », *J. Appl. Phys.*, vol. 111, n° 9, p. 093713, mai 2012, doi: 10.1063/1.4709729.
- [204] G. Dingemans, R. Seguin, P. Engelhart, M. C. M. van de Sanden, et W. M. M. Kessels, « Silicon surface passivation by ultrathin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films synthesized by thermal and plasma atomic layer deposition », *Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett.*, vol. 4, n° 1-2, p. 10-12, 2010, doi: 10.1002/pssr.200903334.
- [205] Y. Q. Wu, T. Shen, P. D. Ye, et G. D. Wilk, « Photo-assisted capacitance-voltage characterization of high-quality atomic-layer-deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN metal-oxide-semiconductor structures », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, n° 14, p. 143504, avr. 2007, doi: 10.1063/1.2719228.
- [206] T. L. Duan, J. S. Pan, et D. S. Ang, « Effect of Post-Deposition Annealing on the Interface Electronic Structures of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Capped GaN and GaN/AlGaIn/GaN Heterostructure », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 4, n° 9, p. P364-P368, janv. 2015, doi: 10.1149/2.0081509jss.
- [207] E. Martinez *et al.*, « Impact of vacuum anneal at low temperature on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In-based III–V interfaces », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 539-540, p. 139-143, juin 2012, doi: 10.1016/j.cplett.2012.05.029.
- [208] C. Cheng *et al.*, « Performance improvement of light-emitting diodes with double superlattices confinement layer », *J. Semicond.*, vol. 39, n° 11, p. 114005, nov. 2018, doi: 10.1088/1674-4926/39/11/114005.
- [209] X.-J. Zhuo *et al.*, « Enhanced performances of InGaIn/GaN-based blue light-emitting diode with InGaIn/AlInGaIn superlattice electron blocking layer », *Chin. Phys. B*, vol. 23, n° 6, p. 068502, mai 2014, doi: 10.1088/1674-1056/23/6/068502.
- [210] N. Liu *et al.*, « Effects of the p-AlInGaIn/GaN superlattices\textquotesingle structure on the performance of blue LEDs », *J. Semicond.*, vol. 35, n° 2, p. 024010, févr. 2014, doi: 10.1088/1674-4926/35/2/024010.
- [211] C. Haller, J.-F. Carlin, G. Jacopin, D. Martin, R. Butté, et N. Grandjean, « Burying non-radiative defects in InGaIn underlayer to increase InGaIn/GaN quantum well efficiency », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 111, n° 26, p. 262101, déc. 2017, doi: 10.1063/1.5007616.
- [212] M. Mantler *et al.*, « Quantitative analysis », in *Handbook of Practical X-ray Fluorescence Analysis*, Germany: Springer: Berlin, 2006, p. 309-410. Consulté le: janv. 06, 2020. [En ligne]. Disponible sur: [https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-3-540-36722-2\\_5.pdf](https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-3-540-36722-2_5.pdf)
- [213] Y. Mazel *et al.*, « Multitechnique elemental depth profiling of InAlGaIn and InAlIn films », *J. Vac. Sci. Technol. B Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, vol. 36, n° 3, p. 03F119, mai 2018, doi: 10.1116/1.5019635.
- [214] W. Vieth et J. C. Huneke, « Relative sensitivity factors in glow discharge mass spectrometry », *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 46, n° 2, p. 137-153, janv. 1991, doi: 10.1016/0584-8547(91)80017-W.
- [215] F. L. King, J. Teng, et R. E. Steiner, « Special feature: Tutorial. Glow discharge mass spectrometry: Trace element determinations in solid samples », *J. Mass Spectrom.*, vol. 30, n° 8, p. 1061-1075, 1995, doi: 10.1002/jms.1190300802.
- [216] S. W. Schmitt *et al.*, « Glow discharge techniques in the chemical analysis of photovoltaic materials », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 22, n° 3, p. 371-382, 2014, doi: 10.1002/pip.2264.
- [217] G. Moldovan, M. J. Roe, I. Harrison, M. Kappers, C. J. Humphreys, et P. D. Brown, « Effects of KOH etching on the properties of Ga-polar n-GaN surfaces », *Philos. Mag.*, vol. 86, n° 16, p. 2315-2327, juin 2006, doi: 10.1080/14786430500522628.
- [218] H. Chen, R. M. Feenstra, J. E. Northrup, T. Zywietz, et J. Neugebauer, « Spontaneous Formation of Indium-Rich Nanostructures on InGaIn(0001) Surfaces », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, n° 9, p. 1902-1905, août 2000, doi: 10.1103/PhysRevLett.85.1902.

- [219] S. Y. Karpov et Y. N. Makarov, « Surface Segregation in Group-III Nitride MBE », *Phys. Status Solidi A*, vol. 188, n° 2, p. 611-614, 2001, doi: 10.1002/1521-396X(200112)188:2<611::AID-PSSA611>3.0.CO;2-Z.
- [220] S. Choi *et al.*, « Indium adlayer kinetics on the gallium nitride (0001) surface: Monitoring indium segregation and precursor-mediated adsorption », *Phys. Rev. B*, vol. 77, n° 11, p. 115435, mars 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.77.115435.
- [221] M. Moseley, J. Lowder, D. Billingsley, et W. A. Doolittle, « Control of surface adatom kinetics for the growth of high-indium content InGaN throughout the miscibility gap », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, n° 19, p. 191902, nov. 2010, doi: 10.1063/1.3509416.
- [222] M. Moseley, B. Gunning, J. Greenlee, J. Lowder, G. Namkoong, et W. Alan Doolittle, « Observation and control of the surface kinetics of InGaN for the elimination of phase separation », *J. Appl. Phys.*, vol. 112, n° 1, p. 014909, juill. 2012, doi: 10.1063/1.4733347.
- [223] H. Lei, J. Chen, et P. Ruterana, « Role of c-screw dislocations on indium segregation in InGaN and InAlN alloys », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, n° 16, p. 161901, avr. 2010, doi: 10.1063/1.3394007.
- [224] C. Bazioti *et al.*, « Defects, strain relaxation, and compositional grading in high indium content InGaN epilayers grown by molecular beam epitaxy », *J. Appl. Phys.*, vol. 118, n° 15, p. 155301, oct. 2015, doi: 10.1063/1.4933276.
- [225] H. Woo *et al.*, « Correlation between pit formation and phase separation in thick InGaN film on a Si substrate », *Curr. Appl. Phys.*, vol. 18, n° 12, p. 1558-1563, déc. 2018, doi: 10.1016/j.cap.2018.10.002.
- [226] H. Kim, D. H. Kim, et B. J. Choi, « Interfacial and electrical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN metal-oxide-semiconductor junctions with ultrathin AlN layer », *Appl. Phys. A*, vol. 123, n° 12, p. 800, nov. 2017, doi: 10.1007/s00339-017-1430-3.
- [227] A. Delabie, S. Sioncke, S. Van Elshocht, M. Caymax, G. Pourtois, et K. Pierloot, « (Invited) Chemisorption Reaction Mechanisms for Atomic Layer Deposition of High-k Oxides on High Mobility Channels », Las Vegas, NV, 2010, p. 343-353. doi: 10.1149/1.3485270.
- [228] « NSM Archive - Gallium Nitride (GaN) ».  
<http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaN/index.html>
- [229] C. Masante, « Diamond MOSFET for power electronics ».
- [230] E. H. Nicollian et J. R. Brews, *MOS (metal oxide semiconductor) physics and technology*. 1982.
- [231] M. T. Hibberd *et al.*, « Dielectric response of wurtzite gallium nitride in the terahertz frequency range », *Solid State Commun.*, vol. 247, p. 68-71, déc. 2016, doi: 10.1016/j.ssc.2016.08.017.
- [232] F. Bernardini, V. Fiorentini, et D. Vanderbilt, « Polarization-Based Calculation of the Dielectric Tensor of Polar Crystals », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, n° 20, p. 3958-3961, nov. 1997, doi: 10.1103/PhysRevLett.79.3958.
- [233] T. T. Pham *et al.*, « Comprehensive electrical analysis of metal/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/O-terminated diamond capacitance », *J. Appl. Phys.*, vol. 123, n° 16, p. 161523, oct. 2017, doi: 10.1063/1.4996114.
- [234] L. M. Terman, « An investigation of surface states at a silicon/silicon oxide interface employing metal-oxide-silicon diodes », *Solid-State Electron.*, vol. 5, n° 5, p. 285-299, sept. 1962, doi: 10.1016/0038-1101(62)90111-9.
- [235] E. Schilirò, R. Lo Nigro, P. Fiorenza, et F. Roccaforte, « Negative charge trapping effects in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown by atomic layer deposition onto thermally oxidized 4H-SiC », *AIP Adv.*, vol. 6, n° 7, p. 075021, juill. 2016, doi: 10.1063/1.4960213.
- [236] J. R. Weber, A. Janotti, et C. G. Van de Walle, « Native defects in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and their impact on III-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metal-oxide-semiconductor-based devices », *J. Appl. Phys.*, vol. 109, n° 3, p. 033715, févr. 2011, doi: 10.1063/1.3544310.
- [237] X. Liu, R. Yeluri, J. Lu, et U. K. Mishra, « Effects of H<sub>2</sub>O Pretreatment on the Capacitance-Voltage Characteristics of Atomic-Layer-Deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Ga-Face GaN Metal-Oxide-Semiconductor Capacitors », *J. Electron. Mater.*, vol. 42, n° 1, p. 33-39, janv. 2013, doi: 10.1007/s11664-012-2246-8.

- [238] D. Yan *et al.*, « Distribution of deep-level traps at atomic-layer-deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-GaN interface », *Solid-State Electron.*, vol. 72, p. 56-59, juin 2012, doi: 10.1016/j.sse.2012.02.012.
- [239] R. D. Long *et al.*, « Interface trap evaluation of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN metal oxide semiconductor capacitors and the influence of near-interface hydrogen », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, n° 20, p. 201607, nov. 2013, doi: 10.1063/1.4827102.
- [240] H.-S. Kang *et al.*, « Effect of oxygen species on the positive flat-band voltage shift in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN metal-insulator-semiconductor capacitors with post-deposition annealing », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 46, n° 15, p. 155101, mars 2013, doi: 10.1088/0022-3727/46/15/155101.
- [241] Y. Irokawa *et al.*, « Investigation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaN interface properties by sub-bandgap photo-assisted capacitance-voltage technique », *AIP Adv.*, vol. 9, n° 8, p. 085319, août 2019, doi: 10.1063/1.5098489.
- [242] M. Matys, B. Adamowicz, et T. Hashizume, « Determination of the deep donor-like interface state density distribution in metal/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-GaN structures from the photocapacitance-light intensity measurement », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, n° 23, p. 231608, déc. 2012, doi: 10.1063/1.4769815.
- [243] K. Ooyama, H. Kato, M. Miczek, et T. Hashizume, « Temperature-Dependent Interface-State Response in an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-GaN Structure », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, n° 7R, p. 5426, juill. 2008, doi: 10.1143/JJAP.47.5426.
- [244] Y. Boussadi *et al.*, « Investigation of sidewall damage induced by reactive ion etching on AlGaInP MESA for micro-LED application », *J. Lumin.*, vol. 234, p. 117937, juin 2021, doi: 10.1016/j.jlumin.2021.117937.
- [245] M. Leroux *et al.*, « Temperature quenching of photoluminescence intensities in undoped and doped GaN », *J. Appl. Phys.*, vol. 86, n° 7, p. 3721-3728, sept. 1999, doi: 10.1063/1.371242.
- [246] J. Binder *et al.*, « Dynamics of thermalization in GaInN/GaN quantum wells grown on ammonothermal GaN », *J. Appl. Phys.*, vol. 114, n° 22, p. 223504, déc. 2013, doi: 10.1063/1.4845715.
- [247] D. M. Graham *et al.*, « Optical and microstructural studies of InGaN/GaN single-quantum-well structures », *J. Appl. Phys.*, vol. 97, n° 10, p. 103508, avr. 2005, doi: 10.1063/1.1897070.
- [248] P. Dawson, S. Schulz, R. A. Oliver, M. J. Kappers, et C. J. Humphreys, « The nature of carrier localisation in polar and nonpolar InGaN/GaN quantum wells », *J. Appl. Phys.*, vol. 119, n° 18, p. 181505, mai 2016, doi: 10.1063/1.4948237.
- [249] I. A. Ajia *et al.*, « Generated Carrier Dynamics in V-Pit-Enhanced InGaN/GaN Light-Emitting Diode », *ACS Photonics*, vol. 5, n° 3, p. 820-826, mars 2018, doi: 10.1021/acsp Photonics.7b00944.
- [250] M. Kim *et al.*, « Investigating carrier localization and transfer in InGaN/GaN quantum wells with V-pits using near-field scanning optical microscopy and correlation analysis », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, p. 42221, févr. 2017, doi: 10.1038/srep42221.
- [251] C.-Y. Chang, H. Li, Y.-T. Shih, et T.-C. Lu, « Manipulation of nanoscale V-pits to optimize internal quantum efficiency of InGaN multiple quantum wells », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, n° 9, p. 091104, mars 2015, doi: 10.1063/1.4914116.
- [252] A. Hangleiter *et al.*, « Suppression of Nonradiative Recombination by V-Shaped Pits in  $\text{InGaIn}/\text{GaIn}$  Quantum Wells Produces a Large Increase in the Light Emission Efficiency », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, n° 12, p. 127402, sept. 2005, doi: 10.1103/PhysRevLett.95.127402.
- [253] M. Baranowski *et al.*, « Direct evidence of photoluminescence broadening enhancement by local electric field fluctuations in polar InGaIn/GaN quantum wells », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 57, n° 2, p. 020305, janv. 2018, doi: 10.7567/JJAP.57.020305.
- [254] S.-Q. Lai *et al.*, « Photoluminescence of green InGaIn/GaN MQWs grown on pre-wells », *Chin. Phys. B*, vol. 29, n° 12, p. 127802, déc. 2020, doi: 10.1088/1674-1056/abb65b.
- [255] A. Ndiaye *et al.*, « Enhanced light-extraction efficiency and emission directivity in compact photonic-crystal based AlGaInP thin-films for color conversion applications », *Opt. Express*, vol. 29, n° 22, p. 35965-35979, oct. 2021, doi: 10.1364/OE.441116.



- [256] S. Finot *et al.*, « Carrier dynamics near a crack in GaN microwires with AlGaIn multiple quantum wells », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 117, n° 22, p. 221105, nov. 2020, doi: 10.1063/5.0023545.
- [257] S. Finot, C. L. Maoult, E. Gheeraert, D. Vaufrey, et G. Jacopin, « Surface recombinations in III-nitride micro-LEDs probed by photon-correlation cathodoluminescence (En cours de publication) ».
- [258] M. R. Krames *et al.*, « Status and Future of High-Power Light-Emitting Diodes for Solid-State Lighting », *J. Disp. Technol.*, vol. 3, n° 2, p. 160-175, juin 2007, doi: 10.1109/JDT.2007.895339.
- [259] J.-H. Ryou *et al.*, « Control of Quantum-Confined Stark Effect in InGaIn-Based Quantum Wells », *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 15, n° 4, p. 1080-1091, juill. 2009, doi: 10.1109/JSTQE.2009.2014170.
- [260] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, et S. Nakamura, « Spontaneous emission of localized excitons in InGaIn single and multi-quantum well structures », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, n° 27, p. 4188-4190, déc. 1996, doi: 10.1063/1.116981.
- [261] E. N. Vigdorovich, « Quantum Efficiency of Gallium Nitride-Based Heterostructures with GaInN Quantum Wells », *Semiconductors*, vol. 52, n° 15, p. 1925-1930, déc. 2018, doi: 10.1134/S1063782618150149.
- [262] K. Meel, P. Mahala, et S. Singh, « Design and Fabrication of Multi Quantum well based GaN/InGaIn Blue LED », *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 331, p. 012008, mars 2018, doi: 10.1088/1757-899X/331/1/012008.
- [263] Q. Wu *et al.*, « Effects of the number of wells on the performance of green InGaIn/GaN LEDs with V-shape pits grown on Si substrates », *Superlattices Microstruct.*, vol. 114, p. 89-96, févr. 2018, doi: 10.1016/j.spmi.2017.12.012.
- [264] S. Tanaka *et al.*, « Droop improvement in high current range on PSS-LEDs », *Electron. Lett.*, vol. 47, n° 5, p. 335-336, mars 2011, doi: 10.1049/el.2010.3306.
- [265] C. S. Xia *et al.*, « Optimal number of quantum wells for blue InGaIn/GaN light-emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, n° 26, p. 263504, juin 2012, doi: 10.1063/1.4731625.
- [266] Z.-H. Wang *et al.*, « Effect of Green Quantum Well Number on Properties of Green GaN-Based Light-Emitting Diodes\* », *Chin. Phys. Lett.*, vol. 35, n° 8, p. 087302, août 2018, doi: 10.1088/0256-307X/35/8/087302.
- [267] J.-Y. Chang, Y.-K. Kuo, et M.-C. Tsai, « Correlation of barrier material and quantum-well number for InGaIn/(In)GaIn blue light-emitting diodes », *Phys. Status Solidi A*, vol. 208, n° 3, p. 729-734, 2011, doi: 10.1002/pssa.201026369.
- [268] X. Jia *et al.*, « A simulation study on the enhancement of the efficiency of GaN-based blue light-emitting diodes at low current density for micro-LED applications », *Mater. Res. Express*, vol. 6, n° 10, p. 105915, sept. 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab3f7b.
- [269] D. Cherns, S. J. Henley, et F. A. Ponce, « Edge and screw dislocations as nonradiative centers in InGaIn/GaN quantum well luminescence », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, n° 18, p. 2691-2693, avr. 2001, doi: 10.1063/1.1369610.
- [270] A. Bansal, J. M. Redwing, et Z. Y. Al Balushi, « Cathodoluminescence spatially resolves optical transitions in thick group-III and N-polar InGaIn films », *J. Appl. Phys.*, vol. 128, n° 17, p. 175305, nov. 2020, doi: 10.1063/5.0025361.
- [271] Z. Y. Al Balushi et J. M. Redwing, « The effect of polarity on MOCVD growth of thick InGaIn », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, n° 2, p. 022101, janv. 2017, doi: 10.1063/1.4972967.
- [272] R. Nakasaki, T. Hashizume, et H. Hasegawa, « Insulator-GaN interface structures formed by plasma-assisted chemical vapor deposition », *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 7, n° 3-4, p. 953-957, mai 2000, doi: 10.1016/S1386-9477(00)00095-3.
- [273] C. Bae, C. Krug, G. Lucovsky, A. Chakraborty, et U. Mishra, « Surface passivation of n-GaN by nitrided-thin-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films », *J. Appl. Phys.*, vol. 96, n° 5, p. 2674-2680, sept. 2004, doi: 10.1063/1.1772884.
- [274] S. A. Chevtchenko *et al.*, « Study of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiO<sub>2</sub> passivation of GaN surfaces », *J. Appl. Phys.*, vol. 101, n° 11, p. 113709, juin 2007, doi: 10.1063/1.2740324.

- [275] K. Chokawa, T. Narita, D. Kikuta, T. Kachi, K. Shiozaki, et K. Shiraishi, « Theoretical prediction of a self-forming gallium oxide layer at an n-type GaN/SiO<sub>2</sub> interface », *Appl. Phys. Express*, vol. 11, n° 3, p. 031002, févr. 2018, doi: 10.7567/APEX.11.031002.
- [276] M. Hao, J. Zhang, X. H. Zhang, et S. Chua, « Photoluminescence studies on InGaN/GaN multiple quantum wells with different degree of localization », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, n° 27, p. 5129-5131, déc. 2002, doi: 10.1063/1.1531837.
- [277] Y.-H. Cho *et al.*, « “S-shaped” temperature-dependent emission shift and carrier dynamics in InGaN/GaN multiple quantum wells », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, n° 10, p. 1370-1372, sept. 1998, doi: 10.1063/1.122164.
- [278] C. Netzel *et al.*, « Temperature and excitation power dependent photoluminescence intensity of GaInN quantum wells with varying charge carrier wave function overlap », *J. Appl. Phys.*, vol. 107, n° 3, p. 033510, févr. 2010, doi: 10.1063/1.3294624.
- [279] N. Gmeinwieser *et al.*, « Correlation of strain, wing tilt, dislocation density, and photoluminescence in epitaxial lateral overgrown GaN on SiC substrates », *J. Appl. Phys.*, vol. 96, n° 7, p. 3666-3672, oct. 2004, doi: 10.1063/1.1784617.
- [280] Y. P. Varshni, « Temperature dependence of the energy gap in semiconductors », *Physica*, vol. 34, n° 1, p. 149-154, janv. 1967, doi: 10.1016/0031-8914(67)90062-6.
- [281] G. Rossbach, « High-Density Excitonic Effects in GaN : Mott-Transition and Polariton Lasing ».
- [282] J. Danhof, C. Vierheilig, U. T. Schwarz, T. Meyer, M. Peter, et B. Hahn, « Temperature-dependent photoluminescence measurements on a sub-micrometer length scale on green light emitting InGaN/GaN quantum wells », *Phys. Status Solidi B*, vol. 248, n° 5, p. 1270-1274, 2011, doi: <https://doi.org/10.1002/pssb.201046108>.
- [283] T.-H. Hsueh, J.-K. Sheu, W.-C. Lai, Y.-T. Wang, H.-C. Kuo, et S.-C. Wang, « Improvement of the Efficiency of InGaN–GaN Quantum-Well Light-Emitting Diodes Grown With a Pulsed-Trimethylindium Flow Process », *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 21, n° 7, p. 414-416, avr. 2009, doi: 10.1109/LPT.2009.2012872.
- [284] P. G. Eliseev, P. Perlin, J. Lee, et M. Osiński, « “Blue” temperature-induced shift and band-tail emission in InGaN-based light sources », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, n° 5, p. 569-571, août 1997, doi: 10.1063/1.119797.



## Résumé

La  $\mu$ LED à base de nitrure de gallium (GaN) constitue un candidat de choix pour répondre aux spécifications des nouvelles applications de réalité augmentée, et pourrait également trouver sa place dans une gamme plus large d'applications à plus grande échéance. Cependant, le ratio périmètre-surface élevé des  $\mu$ LED les rend très sensibles aux défauts de bords générés, en particulier, par la gravure de pixellisation. Des étapes de post-traitement des flancs des  $\mu$ LED, relevant du domaine de la passivation de surface, doivent donc être implémentées et optimisées, afin de minimiser la chute d'efficacité à laquelle les  $\mu$ LED inorganiques sont confrontées plus généralement. C'est ce qui constitue la problématique de cette thèse, traitant plus spécifiquement de  $\mu$ LED bleues à base de GaN/InGaN.

En premier lieu, cette thèse s'est efforcée d'identifier les pistes les plus prometteuses pour la passivation des  $\mu$ LED GaN à partir de la littérature. Ensuite, des caractérisations physico-chimiques ont permis d'étudier l'effet de traitements chimiques ou encore de dépôts d'alumine par méthodes ALD (Atomic Layer Deposition) sur les propriétés de surface de l'InGaN, le matériau constituant la zone active des  $\mu$ LED. Certains comportements spécifiques ont pu être observés, notamment après des traitements avec de l'acide chlorhydrique ou du sulfure d'ammonium, plutôt efficaces pour réduire la quantité d'indium en surface, ou encore l'oxydation de ce dernier. Cependant, un traitement avec de l'ammoniaque serait plus favorable à une bonne nucléation de la couche ALD de passivation, toute aussi importante pour la qualité de l'interface. Cela a pu être étayé par des caractérisations électriques C-V (capacité-tension) de condensateurs MIS (métal-isolant-semiconducteur), qui ont permis de souligner une forte réduction de la densité d'états d'interface peu profonds entre une couche ALD d'alumine et du n-GaN par l'ajout d'un simple prétraitement avec l'ammoniaque avant dépôt (plus de 98% de réduction). Enfin, à l'aide d'une méthodologie d'étude en cycles courts, des caractérisations de cathodoluminescence ont permis de comparer l'effet de plus d'une vingtaine de variantes différentes de passivation sur les propriétés de luminescence de mésas  $\mu$ LED de 4 $\mu$ m. L'étude a permis d'illustrer l'efficacité d'une gravure chimique avec de l'hydroxyde de potassium combinée à un dépôt ALD d'alumine, mais également celle de l'alternative très prometteuse que constitue la passivation en bicouche nitrure d'aluminium/alumine. Dans les deux cas, l'émission était nettement plus homogène sur la surface des mésas : la zone « critique » à luminescence atténuée en périphérie de  $\mu$ LED était réduite de près de 50% et 65%, respectivement.

## Abstract

The gallium nitride (GaN)  $\mu$ LED is a prime candidate to meet the specifications of new augmented reality applications and could also find its place in a wider range of applications in the longer term. However, the high perimeter-to-surface ratio of  $\mu$ LEDs makes them very sensitive to edge defects generated by pixelation etching. Therefore, passivation post-treatment steps of the  $\mu$ LEDs sidewalls must be implemented and optimized in order to minimize the decrease in efficiency that inorganic  $\mu$ LEDs are facing more generally. This constitutes the problematic of this thesis, dealing more specifically with GaN/InGaN blue  $\mu$ LEDs.

First, this thesis has attempted to identify the most promising path for the passivation of GaN  $\mu$ LEDs from the literature. Then, physicochemical characterizations allowed to study the effect of chemical treatments or alumina deposition by ALD (Atomic Layer Deposition) methods on the surface properties of InGaN from  $\mu$ LEDs active region. Some specific behaviors have been observed especially after treatments with hydrochloric acid or ammonium sulfide, rather effective in reducing the amount of indium on the surface, or even oxidation of the latter. However, an ammonia treatment would be more favorable to enhance ALD passivation layer nucleation, which is just as important for the quality of the interface. This could be supported by C-V (capacitance-voltage) electrical characterizations of MIS (metal-insulator-semiconductor) capacitors, which highlighted a strong reduction in the density of shallow interface states between an alumina ALD layer and n-GaN by adding a simple pretreatment with ammonia prior to deposition (over 98% reduction). Finally, using a short cycle study methodology, cathodoluminescence characterizations were used to compare the effect of more than twenty different passivation variants on the luminescence properties of 4 $\mu$ m  $\mu$ LED mesas. The study illustrated the effectiveness of chemical etching with potassium hydroxide combined with ALD alumina deposition, but also of the very promising aluminum nitride/alumina bilayer passivation alternative. In both cases, the emission was significantly more homogeneous across mesas surfaces: the "critical" area with attenuated luminescence at the  $\mu$ LED periphery was reduced by nearly 50% and 65%, respectively.