



HAL
open science

Croissance de l'alliage AlGa_N en configurations planaire et nanopyramidale pour la réalisation de LEDs UV-C efficaces

Sofia Boughaleb

► **To cite this version:**

Sofia Boughaleb. Croissance de l'alliage AlGa_N en configurations planaire et nanopyramidale pour la réalisation de LEDs UV-C efficaces. Cristallographie. Université Montpellier, 2021. Français. NNT : 2021MONTTS109 . tel-03626644

HAL Id: tel-03626644

<https://theses.hal.science/tel-03626644>

Submitted on 31 Mar 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'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Physique

École doctorale I2S : Informations, Structures, Systèmes

Unité de recherche UMR 5221 – L2C – Laboratoire Charles Coulomb

CROISSANCE DE L'ALLIAGE ALGAN EN CONFIGURATION PLANAIRE ET NANOPYRAMIDALE POUR LA REALISATION DE LEDS UV-C EFFICACES

Présentée par Sofia BOUGHALEB

Le 16 décembre 2021

Sous la direction de Bernard GIL, directeur de recherche au L2C, Montpellier
et Amélie DUSSAIGNE, ingénieure chercheur au CEA LETI, Grenoble

Devant le jury composé de

Maria TCHERNYCHEVA, Directrice de recherche, CNRS/C2N

Agnès TRASSOUDAINÉ, Professeur, Institut pascal

Julien BRAULT, Directeur de recherche, CNRS/CRHEA

Martin STUTZMANN, Professeur, Walter Schottky Institute

Bassem SALEM, Chargé de recherche, LTM

Mickael MARTIN, Ingénieur, LTM

Présidente de jury

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Invité



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Remerciements

Voici venu l'heure des remerciements. A travers ces quelques lignes je souhaite remercier toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à l'aboutissement de cette thèse, et dans sa réalisation dans les meilleures conditions possibles.

Tout d'abord, je souhaite remercier les membres du jury : sa présidente Maria Tchernycheva, les deux rapporteurs Agnès Trassoudaine et Julien Brault, les deux examinateurs Martin Stutzmann, Bassem Salem et enfin notre membre invité Mickael Martin.

Cette thèse a été préparée au sein du laboratoire LMP au CEA LETI. Je tiens à remercier Anne Roule qui m'a très bien accueilli dans ce laboratoire, et ce, depuis le début de mon stage de fin d'étude, et Lucile Roulet qui a pris sa suite au cours de ma thèse. Merci également à Laurent Vaudroux chef de service. Merci pour votre intérêt porté à ma thèse, pour votre soutien dans les périodes un peu plus difficiles, notamment suite à la crise sanitaire et aux différents confinements mais aussi merci pour tous les nombreux moyens que vous m'avez mis à disposition pour que ma thèse se passe dans de très bonnes conditions.

Une des actrices majeures de ma thèse n'est autre que mon encadrante de thèse Amélie Dussaigne. Tu m'as tout d'abord accueilli au sein de ton équipe entant que jeune stagiaire pour mon stage de fin d'étude et tu m'as proposé par la suite de continuer notre collaboration à travers cette thèse. Le courant est très bien passé et ce, depuis notre premier entretien en 2017. J'ai énormément appris à tes côtés, je te remercie pour ta disponibilité, tes nombreux conseils, mais aussi pour la liberté que m'as donnée. Tu as su me motiver dans les moments où ça n'allait pas, aussi bien sur le plan professionnel mais aussi personnel. Enfin, je te remercie pour ta confiance, et pour ton accompagnement durant la phase dans laquelle je devais jongler entre mon travail à ALEDIA, la rédaction de ma thèse et la préparation de ma soutenance. Tu as cru en moi jusqu'à la dernière seconde et je ne saurai t'exprimer ici à quel point ceci a été moteur pour moi pour soutenir ma thèse.

Je souhaite également remercier mon directeur de thèse Bernard Gil. Nous n'avons malheureusement pas pu travailler étroitement ensemble, mais tu suivais de loin mon travail et je t'en remercie. Ta présence, ton soutien et tes encouragements au cours de la phase de rédaction et de la soutenance de ma thèse me donnaient confiance en moi dans la période où j'en avais le plus besoin. La soutenance s'est très bien déroulée grâce à toi et à Amélie et je vous en serai toujours reconnaissante.

J'ai eu la chance d'intégrer une très bonne équipe - la team MOCVD GaN qui a fait en sorte que je me sente bien intégrée dès le départ et qui a toujours répondu présente quand ceci était nécessaire.

Tout d'abord, je souhaite remercier Benjamin, qui m'a très bien accueilli dès mon premier

jour de thèse et avec qui j'ai partagé un bureau à la PFP. Nous nous sommes très bien entendus dès le départ et nous nous sommes soutenus mutuellement au cours de notre thèse. Le fait d'avoir Amélie comme encadrante commune nous a d'autant plus rapproché. L'ambiance dans le bureau n'aurait pas été la même sans toi et je te remercie pour ton soutien tout le long de ces dernières années de thèse et de ton écoute notamment pour les différents potins dont je te faisais part. A l'heure où j'écris ces quelques lignes, nous avons pu nous retrouver à ALEDIA et je suis très contente de retravailler avec toi et j'espère que notre amitié et collaboration dureront le plus longtemps possible.

Fred, notre papa poule. Tu as été une pièce maitresse au cours de ma thèse, à toujours veiller que tout se passe bien et à m'aider notamment au cours de mes différentes campagnes de croissance. Tu ne cessais de me proposer ton aide que ce soit pour lancer des runs, faire des caractérisations post épi pour me libérer du temps pour avancer sur la rédaction notamment. Tu as toujours répondu présent, même lorsque je t'appelais tard les soirs ou très tôt les matins lorsque j'avais des doutes concernant le bâti de croissance. Ta curiosité et ta soif d'apprendre ont été une source d'inspiration pour moi. J'aurai été tellement contente de te voir présenter ton poster lors d'une conférence internationale, cependant la crise sanitaire en a voulu autrement. J'espère que l'occasion se présentera à toi à nouveau. Enfin, merci aussi pour tes conseils bricolage car je ne m'y connais pas du tout.

Pierre, Guy et Matt, je suis heureuse d'avoir fait partie de votre équipe. Vous avez toujours répondu présents dès lors que je vous sollicitais. Vous m'avez permis de prendre du recul sur mon travail quand ceci était nécessaire. Merci d'avoir partagé avec moi votre expertise théorique sur la physique des semi conducteurs et sur la croissance des matériaux nitrures mais aussi vos connaissances sur les bâtis de croissance. Vous avez aussi porté énormément d'intérêt à mon sujet de thèse. Je vous remercie pour votre bonne humeur et vos conseils bien avisés. J'espère que nos chemins se recroiseront un jour.

Bérangère, merci pour ta gentillesse, ta bonne humeur, ta douceur et aussi d'avoir pris le temps de corriger un de mes chapitres. Merci pour tout !

Matthieu, je te remercie de m'avoir formé au bâti de croissance et d'avoir répondu présent quand j'avais besoin d'aide sur le plan professionnel mais aussi de conseils sur le plan personnel. Ta bonne humeur et ta sympathie font que chaque nouvel arrivant au sein de l'équipe peut s'y sentir très bien.

Merci à toi Guillaume, ton arrivée au sein de l'équipe a été un souffle d'air frais. J'aurai bien aimé que notre collaboration dure plus longtemps, mais malheureusement tu es arrivé vers la fin de mon contrat de thèse. Merci aussi d'être venu tôt le jour de ma soutenance pour m'aider à tout mettre en place pour que la soutenance se déroule dans les meilleures conditions.

Merci à mes prédécesseurs, Armelle qui s'est toujours rendue disponible pour répondre à mes questions, même pendant sa rédaction de thèse, et biensûr Timotée, pour son aide notamment quand il s'agissait de Latex, et ce, jusqu'à la dernière minute avant l'impression du manuscrit. Merci aussi pour le super bon fromage du Jura !

Ce travail de thèse n'aurait pas pu être le même sans l'aide et la collaboration de nombreuses personnes au sein du CEA.

Je souhaite remercier chaleureusement Roselyne. Merci pour ton aide pour les images AFM

et MEB mais aussi pour l'EDX sur mes tous petits échantillons de pyramides, ou il fallait passer énormément de temps à chercher des pyramides bien clivées. J'appréciais passer du temps avec toi, à papoter, discuter du travail mais aussi de nos tracas de la vie quotidienne. Merci pour tous tes conseils. J'espère que nos chemins se recroiseront un jour.

Constantin, merci à toi pour ton temps et ton aide précieuse pour la caractérisation de mes pyramides AlGaN. Ce n'était absolument pas chose facile, mais ta disponibilité et ton implication m'ont permis de bien avancer dans mes travaux, étant donné que le MEB/EDX étaient des caractérisations clés pour mes pyramides.

Brigitte, ton aide m'a été précieuse. Merci pour tout le temps que tu m'as consacré pour me former en salle blanche du LITP pour que je puisse être indépendante et faire avancer mes étapes de techno à mon rythme. Merci pour ton assistance dès lors que j'en avais besoin et ta persévérance aussi lorsque nous avons des problèmes de retrait de résine par exemple. Enfin je te remercie de m'avoir aidé à la fin de ma thèse et de me préparer mes plaques pour la croissance car je croulais sous la charge de travail, notamment au cours de ma rédaction.

Névine, merci pour ton aide et ta collaboration pour la caractérisation CL de mes couches planaires AlGaN mais aussi des pyramides AlGaN. Tu as toujours répondu présente quand je te sollicitais, même lorsque j'avais de très courtes deadlines. Merci aussi pour ta bonne humeur très communicative et ta positivité.

Adeline, merci pour tes innombrables images TEM et EDX, et merci pour le temps que tu as consacré à caractériser chacun de mes échantillons.

Merci Denis d'avoir pris le temps de me former au banc d'AFM, de me débloquer dès lors que j'avais un petit soucis de mesure mais aussi pour d'avoir pris le temps de répondre à mes questions quand j'en avais.

Je tiens également à remercier Benoit Amstatt et Denis Rouchon d'avoir accepté de faire partie de mon CSI. Vos points de vue extérieurs et bienveillants sur mon travail m'ont bien aiguillé et ont été très enrichissants.

Je tiens à saluer tous les post-docs, thésards et stagiaires que j'ai pu côtoyer au cours de ma thèse et avec qui nous nous sommes aidés, épaulés et discutés aussi autour de verres : Roy, Can, Jules, Colin, Sidharth, Sarah, Victor, Ramy, Anindita, Nicolas. Merci aussi à Jean Rottner.

Merci à toute l'équipe du II-VI : Jean Louis, Rémy, Dom, Samira, Nico, Philippe, David, Antoine, Erik, Jérémy. Merci Axel pour ton écoute et conseils sur la vie sur ta chaise que j'appelais la chaise du psychologue. Merci aussi à l'équipe du LITP qui m'a bien aidé quand j'étais en salle blanche en galère : Quentin, Jérémy, Vincent, Frank, Alphonse, Sarah, Antoine, Cédric...

Enfin, mes dernières lignes de remerciements sont consacrés à ma famille et amis. Tout d'abord, je tiens à remercier mes copains d'ALEDIA : Romain, Tim, Aymeric, Yoann et Thomas qui ont dû me supporter tous les jours dans l'open space quand je parlais de ma thèse. Merci à vous de m'avoir épaulé, rassuré et soutenu le jour de ma soutenance. Nos sorties after work me changeaient les idées. J'espère qu'on restera en contact et soudés comme nous le sommes à l'heure ou j'écris ces quelques lignes.

Merci Pierre de m'avoir proposé ce poste d'ingénieur épitaxie à la fin de mon contrat de thèse au CEA. Merci aussi de m'avoir dégagé du temps la semaine pour que je puisse avancer au

Remerciements

maximum sur ma rédaction. J'ai énormément appris en travaillant chez ALEDIA à vos côtés.

Merci enfin à ma famille, et plus particulièrement mes parents qui m'ont permis d'en arriver là aujourd'hui. Merci à mes soeurs, mon beau frère Arthur qui m'épaulent et m'aiguillent au quotidien, et d'être toujours là quand j'en ai besoin. Enfin merci à mon neveu Paul qui illumine nos vies.

Table des matières

Remerciements	i
Liste des acronymes	1
Introduction	3
1 Alliage AlGaN	7
1.1 Propriétés structurales et électroniques des nitrures d'éléments III	7
1.1.1 Propriétés structurales	7
1.1.1.1 Structure cristallographique	7
1.1.1.2 Polarité	8
1.1.2 Propriétés optiques et électroniques	9
1.1.2.1 Polarisation spontanée et piézoélectrique	9
1.1.2.2 Expression de l'énergie de gap de l'AlGaN	10
1.2 Hétéroépitaxie de nitrures d'éléments III	12
1.2.1 Choix du substrat pour la croissance de couches AlGaN	12
1.2.1.1 Bulk AlN	12
1.2.1.2 Template GaN sur saphir	14
1.2.1.3 Template AlN sur saphir	14
1.2.2 Contraintes liées à l'hétéroépitaxie	15
1.2.2.1 Désaccord de paramètre de maille	15
1.2.2.2 Différence de coefficient de dilatation thermique	16
1.2.2.3 Contraintes bi-axiales	17
1.2.2.4 Epaisseur critique	18
1.2.3 Conséquences des contraintes : cas général des nitrures d'éléments III . .	19
1.2.3.1 Défauts cristallins	19
1.2.3.2 Polarisation piézoélectrique	21
1.2.3.3 Plan de croissance	22
1.3 LEDs UV à base d'AlGaN	23
1.3.1 Purification de l'eau	23
1.3.2 LEDs UV	25
1.3.2.1 Structure complète des LEDs UV	25
1.3.2.2 Etat de l'art actuel des LEDs UV	28
1.3.3 Verrous technologiques de l'AlGaN à fort taux d'Al	30

1.3.3.1	Dopage de type n	30
1.3.3.2	Dopage de type p	31
1.3.3.3	Défauts ponctuels	33
1.3.3.4	Dislocations traversantes	36
1.3.3.5	Extraction de la lumière	37
1.3.3.6	Localisation des porteurs dans les puits quantiques AlGa _x N/AlGa _{1-x} N	39
1.4	Croissance des couches minces par MOCVD	39
1.5	Caractérisation de couches AlGa _x N	40
1.5.1	Caractérisations par microscopie	40
1.5.1.1	Microscopie à force atomique	40
1.5.1.2	Microscopie électronique à balayage	40
1.5.1.3	Spectrométrie à dispersion d'énergie	42
1.5.1.4	Microscopie électronique en transmission	42
1.5.2	Caractérisations optiques	43
1.5.2.1	Photoluminescence	43
1.5.2.2	Cathodoluminescence	45
1.5.3	Caractérisation chimique : Spectroscopie de masse des ions secondaires	46
1.5.4	Caractérisation structurale : DRX	46
1.6	Conclusion et présentation du sujet de thèse	49
	Références du chapitre 1	51
2	Couches Al_xGa_(1-x)N à fort taux d'Al pour LEDs UV-C	57
2.1	Reprise de croissance d'une couche d'AlN sur template AlN	57
2.1.1	Intérêt	57
2.1.2	Cinétique de surface	57
2.1.3	Influence du flux d'ammoniac	63
2.2	Etude paramétrique des couches AlGa _x N	65
2.2.1	Pression de croissance	65
2.2.2	Paramètres de croissance cinétiques	67
2.2.2.1	Cinétique de surface de l'AlGa _x N	67
2.2.2.2	Température de croissance à $v_{moy} = 0.8 \mu\text{m/h}$	67
2.2.2.3	Température de croissance à $v_{moy} = 0.4 \mu\text{m/h}$	72
2.2.3	Rapport V/III	77
2.3	Relaxation des couches AlGa _x N en compression	79
2.3.1	Mécanisme de relaxation	79
2.3.2	Incorporation de Ga et Al en fonction de la relaxation	81
2.3.3	Etude de la réduction de la relaxation des couches AlGa _x N	83
2.4	Conclusion	87
	Références du chapitre 2	88

3	Croissance de puits quantiques AlGaN/AlGaN	91
3.1	Propriétés optiques des puits quantiques à base d'AlGaN	91
3.1.1	Champ électrique	91
3.1.1.1	Effet Stark confiné quantiquement - QCSE	92
3.1.1.2	Influence des épaisseurs des puits quantiques sur la longueur d'onde d'émission de la structure UV	93
3.1.2	Recombinaisons type SRH et Auger	95
3.1.2.1	Recombinaisons Shockley Read Hall	96
3.1.2.2	Recombinaisons type Auger	96
3.1.3	Localisation des porteurs	96
3.1.4	Détermination de l'efficacité de PL	98
3.2	Influence de la qualité cristalline des templates AlN sur saphir	100
3.2.1	Densité de dislocations	100
3.2.2	Concentrations en impuretés	101
3.3	Optimisation de la structure UV	102
3.3.1	Effet de la relaxation des couches AlGaN sur les propriétés optiques des puits quantiques AlGaN/AlGaN	102
3.3.2	Influence des épaisseurs de buffer AlGaN sur l'efficacité de PL de puits quantiques AlGaN/AlGaN	104
3.3.2.1	Présentation des échantillons	104
3.3.2.2	Caractérisations optiques	105
3.3.2.3	Investigation des raisons expliquant les différences d'IQE	107
3.3.3	Conclusion de l'étude	116
3.4	Optimisation des conditions de croissance des puits quantiques	116
3.4.1	Présentation des échantillons	116
3.4.2	Caractérisations des deux structures UV	117
3.4.2.1	Morphologie de surface	117
3.4.2.2	Caractérisations optiques par PL	118
3.4.2.3	Diffraction par rayons X - DRX	120
3.5	Premiers essais de croissance de LEDs UV	121
3.5.1	LED UV avec jonction tunnel	121
3.6	Conclusion	126
	Références du chapitre 3	127
4	Croissance sélective de pyramides AlGaN	131
4.1	Introduction	131
4.1.1	Intérêt des nanostructures	131
4.1.2	Croissance de boîtes quantiques $Al_yGa_{1-y}N$	133
4.1.3	Croissance de nanofils AlGaN / AlN	133
4.1.3.1	Croissance par Vapeur Liquide Solide - VLS	133
4.1.3.2	Croissance de nanofils AlGaN axiaux	133
4.1.3.3	Croissance de nanofils AlGaN en configuration coeur coquille - <i>core shell</i>	135

4.1.4	Croissance sélective - SAG et nanoSAG	136
4.1.4.1	Introduction	136
4.1.4.2	Croissance de pyramides par SAG - cas du GaN	137
4.1.4.3	Problématiques liées à la croissance de pyramides AlGaN	140
4.2	Influence du design du masque diélectrique SiN	141
4.2.1	SAG par lithographie UV conventionnelle	141
4.2.1.1	Effet de l'augmentation du taux d'Al sur la morphologie des pyramides AlGaN	142
4.2.1.2	Etude paramétrique	145
4.2.2	NanoSAG de pyramides AlGaN par e-beam	149
4.2.2.1	D200P2 : Effet de l'augmentation du taux d'Al	149
4.2.2.2	Indépendance du template de départ	151
4.2.2.3	Incorporation d'Al dans les pyramides de l'échantillon P9	152
4.2.3	Influence des conditions de croissance sur la morphologie des pyramides épitaxiées en utilisant le masque D200P2	153
4.2.3.1	Gaz porteur	153
4.2.3.2	Pression	154
4.2.4	Influence du temps de croissance sur la morphologie des pyramides sur masque D200P2	155
4.2.5	Bilan des croissances de pyramides AlGaN sur masque D200P2 en utilisant un mode de croissance conventionnel	157
4.3	Conclusion	158
	Références du chapitre 4	159
5	Croissance pulsée de nanopyramides d'AlGaN	163
5.1	Alternatives pour une meilleure incorporation d'Al	163
5.1.1	Arrêt de croissance séquentiel	163
5.1.2	Croissance pulsée	164
5.1.2.1	Principe de la croissance pulsée	165
5.1.2.2	Comparaison de la croissance pulsée vs croissance conventionnelle en utilisant le masque D200P2	166
5.1.3	NanoSAG D100P250 : comparaison de la croissance conventionnelle vs croissance pulsée	168
5.1.4	Conclusion intermédiaire	171
5.2	Croissance pulsée de nanopyramides AlGaN sur le masque D100P250	172
5.2.1	Etude paramétrique de la croissance pulsée	172
5.2.1.1	Température de croissance	172
5.2.1.2	Durée de fermeture des organométalliques	174
5.2.1.3	Influence du temps de croissance sur l'incorporation d'Al	175
5.2.2	Premiers essais de croissance de puits quantiques AlGaN sur des pyramides AlGaN	177
5.2.2.1	Conditions de croissance non optimisées	177
5.2.2.2	Optimisation des conditions de croissance	179

5.2.3 Conclusion	183
Références du chapitre 5	184
Conclusion générale et perspectives	185

Liste des acronymes

AFM	Microscope à force atomique (de l'anglais <i>Atomic Force Microscope</i>)
AlGaN	Nitride de gallium-aluminium
BQs	Boîtes quantiques
CL	Cathodoluminescence
DRX	Diffraction par les Rayons X
EDX	Spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie (de l'anglais <i>Energy-Dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EQE	Rendement Quantique Externe (de l'anglais <i>External Quantum Efficiency</i>)
GaN	Nitride de gallium
HAADF	Mode d'acquisition en STEM (de l'anglais <i>High Angle Annular Dark-Field Imaging</i>)
IL	Couche intermédiaire (de l'anglais <i>Interlayer</i>)
InGaN	Nitride de gallium-indium
IQE	Rendement quantique interne (de l'anglais <i>Internal Quantum Efficiency</i>)
LED	Diode électroluminescente (de l'anglais <i>Light-Emitting Diode</i>)
LMH	Largeur à Mi-Hauteur (en anglais FWHM pour <i>Full Width Half Maximum</i>)
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MOCVD	En anglais pour <i>MetalOrganic Chemical Vapour Deposition</i> et en français Épitaxie en Phase Vapeur aux Organométalliques pour EVPOM
MPQ	Multi Puits Quantiques (en anglais MQW pour <i>Multiple Quantum Wells</i>)
MD	Dislocation d'accommodation (de l'anglais <i>Misfit Dislocation</i>)

PL	Photoluminescence
PQ	Puits Quantique, QW ou <i>Quantum Well en anglais</i>
QCSE	Effet Stark confiné quantique (de l'anglais <i>Quantique Quantum Confined Stark Effect</i>)
RC	de l'anglais <i>Rocking Curve</i>
SAG	En anglais pour <i>Selective Area Growth</i> et en français Croissance Sélective
SIMS	Spectrométrie de masse des ions secondaires (de l'anglais <i>Secondary Ion Mass Spectroscopy</i>)
RMS	Valeur quadratique moyenne, utilisée pour donner une valeur de rugosité d'une surface (de l'anglais <i>Roughness Mean Square</i>)
sccm	Unité quantifiant un débit volumique de gaz : $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (de l'anglais <i>Standard Cubic Centimeters per Minute</i>)
SiO₂	Oxyde de Silicium
SiN	Nitride de Silicium
STEM	Microscopie électronique en transmission à balayage (de l'anglais <i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i>)
TD	Dislocation traversante (de l'anglais <i>Threading Dislocation</i>)
TEM	Microscopie électronique en transmission (de l'anglais <i>Transmission Electron Microscopy</i>)
UV	Ultra-Violet
YAG	Yttrium Aluminum Garnet

Introduction

De nos jours, et ce depuis la fin du XX^{ème} siècle, les dispositifs optoélectroniques à base de semi-conducteurs ne cessent de se développer et d’envahir nos foyers. Qu’il s’agisse de transistors, diodes électroluminescentes (LEDs), diodes lasers ou photodétecteurs, ces dispositifs se retrouvent dans nos ordinateurs, télévisions, voitures, téléphones portables,...

Les matériaux nitrures d’éléments III (GaN, InN ou AlN) ainsi que leurs alliages, avaient été étudiés dans les années 1970. Cependant, la difficulté de doper de type p de tels matériaux, ainsi que leur mauvaise qualité cristalline ont été responsables de l’arrêt des recherches sur ce sujet. Seuls quelques chercheurs convaincus ont continué.

En 1989, la première jonction *p-n* a été réalisée grâce aux travaux d’Hiroshi Amano et Isamu Akasaki. En 1994, la première LED nitrure à base de puits quantiques InGaN/GaN émettant dans le bleu a été fabriquée par Shuji Nakamura. Ces 3 chercheurs se sont vus discerner le prix Nobel de Physique en 2014 pour leurs travaux conduits sur les LEDs bleus à base de GaN et de leur utilisation pour l’éclairage domestique. En effet, depuis la fin du XX^{ème} siècle, les nitrures d’élément III ont connu un essor considérable notamment pour l’élaboration de LEDs blanches, obtenues en superposant un phosphore YAG émettant dans le jaune sur les puces à base de LEDs bleues.

Ces progrès ont permis l’émergence l’éclairage domestique à base de la technologie LED étant donné leurs avantages (durée de vie élevée, compacité, et surtout faible consommation électrique). Leur domaine d’applications est aussi très large : en plus de l’éclairage, elles peuvent être utilisées pour les afficheurs, les écrans et micro-écrans (exemple : casques à réalité virtuelle). Ces matériaux III-N sont particulièrement intéressants pour l’industrie optoélectronique du fait de leur large bande spectrale allant de 0.7 eV pour l’InN à 6.2 eV pour l’AlN, permettant de couvrir la totalité de la gamme du visible, à partir de l’ultraviolet jusqu’à l’infrarouge.

L’épidémie de coronavirus qui touche le monde depuis 2019 a sensibilisé les établissements de santé et les gouvernements à l’amélioration de la désinfection des lieux publics.

Largement utilisée depuis des décennies pour la purification de l’eau par exemple, la technologie de désinfection par UV s’est avérée tout aussi excellente dans la lutte contre le virus COVID-19.

Les LEDs UV présentent l’avantage d’être moins chères, moins toxiques que les lampes UV à mercure et plus efficace étant donné la possibilité de moduler la longueur d’onde en fonction de la teneur en Al dans l’alliage AlGaN.

Depuis quelques années, le marché des LEDs UV a remarquablement augmenté : depuis l’apparition du Covid-19, l’industrie des LEDs UV-C est passée de 144 millions de dollars en

2019 à 2 fois plus en 2020 et devrait atteindre plus de 2.5 milliards de dollars en 2025.

Néanmoins, les rendements des LEDs UV sont limités par de nombreuses problématiques liées à l'utilisation de l'alliage AlGaN à forte teneur en Al.

Le dopage de type p pose l'une des problématiques les plus importantes limitant les efficacités des LEDs UV-C notamment. L'efficacité d'injection est faible à cause de l'énergie d'activation du dopant Mg qui augmente considérablement à mesure que l'énergie de bande interdite de l'AlGaN augmente. A ceci s'ajoute la forte résistivité des couches dopées de type p et avec une faible injection des trous dans la zone active.

De plus, les couches AlGaN présentent de fortes densités de dislocations pouvant provenir de l'hétéroépitaxie des couches AlGaN sur les template AlN sur saphir utilisés mais aussi de la qualité cristalline de ce dernier. Ces dislocations peuvent être à l'origine de recombinaisons non radiatives, impactant ainsi l'efficacité radiative des puits quantiques AlGaN/AlGaN.

Enfin, l'efficacité d'extraction est plus faible que celle des LEDs bleues, notamment à cause de l'absorption des photons UV dans la couche de contact p-GaN, habituellement utilisée pour réduire la résistivité du contact de type p.

Le sujet de la thèse s'inscrit dans ce cadre et vise dans un premier temps à étudier des structures de LEDs UV planaires émettant dans la gamme des UV-C en déterminant les paramètres de croissance permettant d'obtenir des couches d'AlGaN de concentration en Al homogènes tout en maîtrisant leur qualité cristalline, et des puits quantiques AlGaN/AlGaN émettant dans l'UV-C, la longueur d'onde visée étant de 265 nm, longueur d'onde nécessaire pour la désinfection de l'eau.

La seconde partie de cette thèse est dédiée à l'étude de la croissance sélective de nanopyramides AlGaN dans le but de passer les problématiques posées par les structures planaires (qualité cristalline, efficacité des puits quantiques, rendement d'extraction).

Pour cela, ce manuscrit s'organise en cinq chapitres dont les thématiques de chacun sont données ci-dessous :

Chapitre 1 : Ce chapitre décrit dans un premier temps les caractéristiques générales des nitrures d'éléments III. Ensuite, l'hétéroépitaxie de l'alliage AlGaN est abordé et la structure des LEDs UV est décrite avec un état de l'art actuel. Les verrous technologiques sont expliqués afin de comprendre les origines des faibles rendements des LEDs dans la gamme des UV-C. Les objectifs de cette thèse sont présentés à la fin du chapitre.

Chapitre 2 : Ce deuxième chapitre est consacré à la croissance des couches tampon d'AlGaN à fort taux d'Al. Une étude paramétrique est faite pour pouvoir cibler les paramètres de croissance clés de façon à avoir des couches AlGaN homogènes en concentration en Al, présentant une faible rugosité de surface et une bonne qualité cristalline, ce qui devrait assurer une bonne interface avec les puits quantiques qui seront déposés par la suite.

Chapitre 3 : Ce troisième chapitre porte sur la croissance de puits quantiques AlGaN/AlGaN permettant une émission dans la gamme des UV-C. Il a été établi au cours de ce chapitre que divers paramètres peuvent influencer sur l'efficacité radiative des puits quantiques, notamment la densité de dislocations et/ou d'impuretés. Une optimisation des conditions de croissance de la

zone active est aussi faite. Enfin, les résultats des premières LEDs UV sont donnés en fin de chapitre.

Chapitre 4 : Ce quatrième chapitre présente nos premiers essais de croissance sélective de pyramides AlGa_N. Dans un premier temps les avantages des nanostructures par rapport aux structures planaires sont donnés, ensuite, les problématiques liées à la croissance de nanostructures à base d'AlGa_N sont énoncées à travers notamment l'utilisation de divers designs de masques pour la croissance des pyramides à base d'AlGa_N.

Chapitre 5 : A la fin du chapitre 4, nous ferons le constat qu'un buffer Ga_N persiste lors de la croissance des pyramides AlGa_N quelque soit les différents designs de masques utilisés. Ce dernier chapitre présente alors un nouveau mode de croissance, la croissance pulsée permettant d'améliorer l'incorporation des atomes Al, et ceci, dès lors que la croissance commence. Ce chapitre se clôture avec une comparaison de puits quantiques crus sur les pyramides AlGa_N obtenus en début et fin de thèse.

Ce travail sera terminé par un résumé des principaux résultats obtenus au cours de la thèse et d'une conclusion, et par l'exposition des perspectives pour la suite de ce travail.

1

Alliage AlGaN

Ce premier chapitre présente le contexte du sujet de thèse. Dans un premier temps, les caractéristiques générales des nitrures d'éléments III telles que les propriétés structurales et optiques sont détaillées. Par la suite, nous abordons en détail l'hétéroépitaxie de l'AlGaN à savoir les contraintes qui peuvent subvenir lors de l'épitaxie mais aussi les conséquences qui en découlent. Enfin nous nous concentrons sur la structure des LEDs UV et l'état de l'art actuel. Nous expliquons les verrous technologiques entraînant les rendements actuels des LEDs dans la gamme de l'UV-C notamment. Cette étude bibliographique va ainsi nous permettre de présenter l'intérêt et l'objectif des travaux de thèse, qui sont détaillés dans les prochains chapitres.

1.1 Propriétés structurales et électroniques des nitrures d'éléments III

1.1.1 Propriétés structurales

1.1.1.1 Structure cristallographique

Les nitrures d'éléments III sont des matériaux faisant partie de la famille des semi-conducteurs et qui sont constitués de deux éléments : l'azote (N) - issu de la colonne V du tableau périodique et de l'aluminium (Al), gallium (Ga), indium (In) qui sont issus de la colonne III. Ces nitrures peuvent cristalliser selon deux formes cristallographiques comme présenté sur la Figure 1.1 [1] zinc-blende (cubique) et wurzite (hexagonale).

La structure cubique est métastable thermodynamiquement et est obtenue en réalisant des croissances sur des substrats cubiques tels que le silicium [3] ou arséniure de gallium par exemple. Néanmoins, la qualité cristalline de ce type de structure n'est pas bonne en comparaison avec la phase wurzite. Pour cela, la structure wurzite sera la seule étudiée au cours de cette thèse. Cette dernière est constituée de deux sous réseaux hexagonaux compacts : l'un composé par les éléments de la colonne III tels que le gallium, l'aluminium et l'indium et l'autre par l'azote. Ces deux réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre suivant l'axe \vec{c} (0001) de $\vec{u} = \frac{3}{8} \cdot \vec{c}$

Les paramètres de maille a et c de la structure wurzite des nitrures d'éléments III binaires les plus courants à savoir le GaN, InN et AlN sont donnés dans le Tableau 1.1.

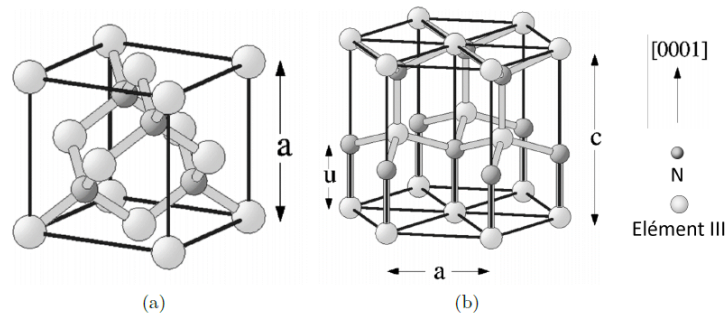


FIGURE 1.1 – Structures cristallographiques des nitrures III, (a) Structure cubique (zinc-blende), (b) Structure hexagonale (wurtzite) [2]

III-N	a (\AA)	c (\AA)
GaN [4]	3.1878	5.185
AlN [5]	3.112	4.981
InN [6]	3.538	5.703

TABLE 1.1 – Paramètres de maille a et c du GaN, AlN et InN dans la phase wurtzite, à 300 K.

Afin de décrire les familles de plans cristallographiques de la structure wurtzite, on s'appuiera sur la notation de Bravais-Miller à 4 indices (h, k, i, l) , avec $i = -(h + k)$. Sur la Figure 1.2, certains de ces plans sont mis en évidence. Un plan est appelé polaire lorsque la direction de croissance est parallèle à l'axe polaire c et non polaire lorsque cette direction est perpendiculaire à c . Les plans dont l'orientation est intermédiaire entre ces plans polaires et non polaires sont appelés semi-polaires.

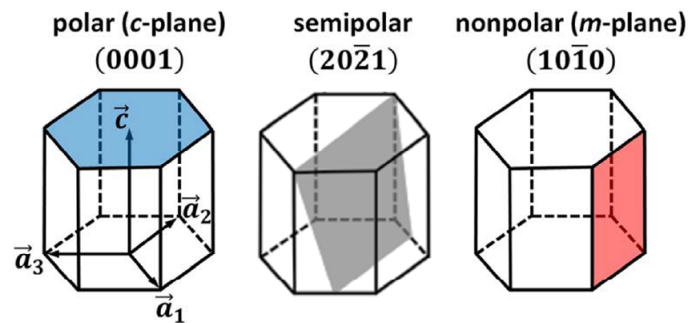


FIGURE 1.2 – Représentation de certains plans cristallographiques de la structure wurtzite : les plans c (0001) (bleu), les plans semi-polaires $(20\bar{2})$ (gris), les plans m $(10\bar{1}0)$ (rouge).

1.1.1.2 Polarité

Les nitrures d'éléments III sont caractérisés par l'absence de centre d'inversion, ils ne sont donc pas centrosymétriques. Ainsi les directions (0001) et $(000\bar{1})$ ne sont pas équivalentes. Si

nous considérons le cas du GaN (Figure 1.3), la surface 0001 est terminée par des atomes gallium et présentent une liaison pendante : la surfaces est alors de polarité métal (Ga), tandis que la surface 000 $\bar{1}$ est terminée par des atomes azote, qui a aussi une liaison pendante : il s'agit alors d'une polarité azote (N) [7]. Les films épitaxiés le long des ces directions présentent des propriétés différentes que ce soit en terme de morphologie de surface, de densité de dislocations mais aussi de stabilité thermique [8]. Les substrats utilisés pour réaliser les croissances dans le cadre de la thèse sont tous de polarité métal.

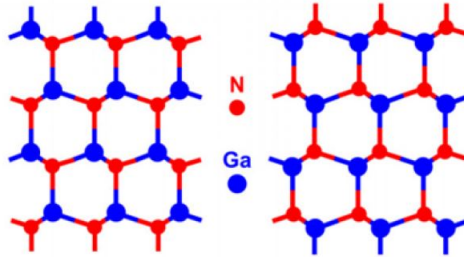


FIGURE 1.3 – Schéma d'une structure de polarité gallium (à gauche) et azote (à droite) dans une structure GaN [9].

1.1.2 Propriétés optiques et électroniques

1.1.2.1 Polarisation spontanée et piézoélectrique

Comme énoncé ci-dessus, la structure wurtzite des nitrures d'éléments III est non centrosymétrique, c'est-à-dire que les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas exactement, créant ainsi des dipôles au sein du cristal. Une polarisation interne intrinsèque au cristal apparaît, appelée polarisation spontanée (Figure 1.4). Elle apparaît à l'équilibre en l'absence de toute contrainte extérieure. Cette polarisation \vec{P}_{sp} est orientée selon l'axe \vec{c} pour les structures wurtzite [10] [11].

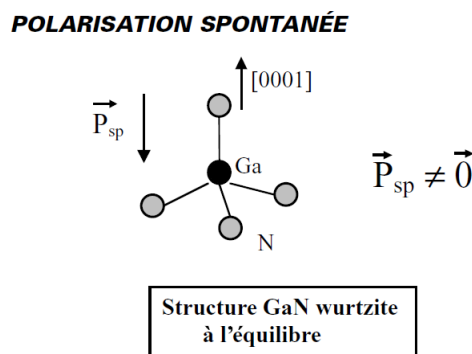


FIGURE 1.4 – Schéma de la maille élémentaire de la structure GaN wurtzite orientée selon l'axe c et orientation de la polarisation spontanée associée [10].

Les valeurs de polarisations spontanées pour le GaN, AlN et l'InN sont répertoriées dans le tableau 1.2 [12].

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

TABLE 1.2 – Valeurs de polarisation spontanée pour GaN, AlN et InN [12]

Pour déterminer la polarisation spontanée de l'AlGaN, on part de la formule suivante :

$$P_{sp}(AlGaN) = x \times P_{sp}(AlN) + (1 - x) \times P_{sp}(GaN) - b \times x \times (1 - x) \quad (1.1)$$

où $b = 0.019$ représente le paramètre de courbure (bowing parameter), d'après [13].

Néanmoins, sous l'action d'une contrainte interne, extérieure ou thermique [14], une polarisation dite piézoélectrique apparaît. Celle ci est orientée selon l'axe (0001). Ainsi, pour les cristaux à structure wurzite soumis à une contrainte, la polarisation totale sera la somme de ces deux contributions.

$$P_{tot} = P_{sp} + P_{pz} \quad (1.2)$$

1.1.2.2 Expression de l'énergie de gap de l'AlGaN

Les nitrures d'éléments III sont des semi-conducteurs à gap direct : le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au centre de la zone de Brillouin $\Gamma(k=0)$. Les diagrammes de bande de l'AlN et du GaN wurzite sont représentés sur la figure 1.5 : leur gap direct fait d'eux d'excellents candidats pour les applications optoélectroniques ce qui promet une grande probabilité de recombinaisons radiatives des porteurs au sein du matériau.

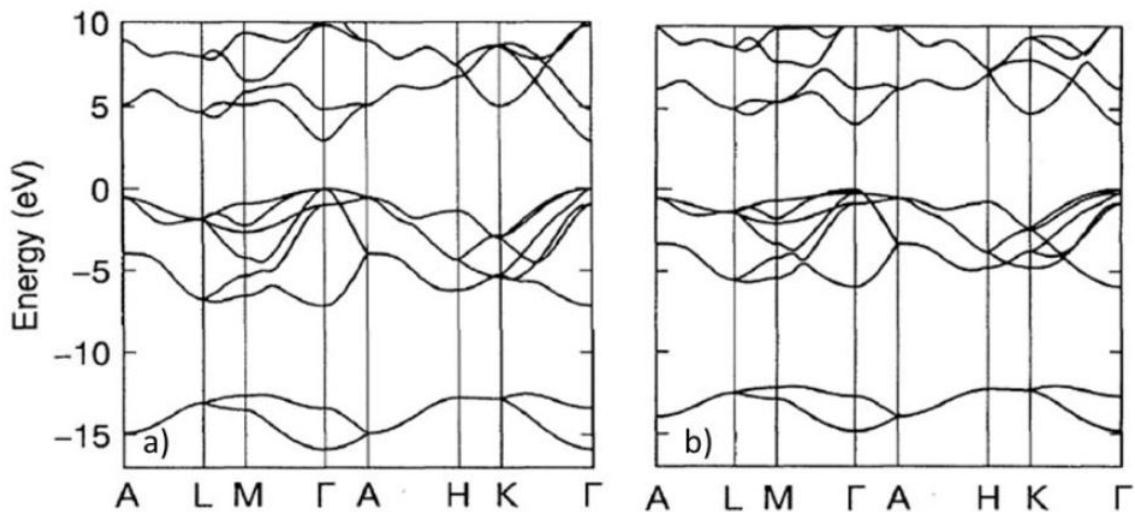


FIGURE 1.5 – Structures de bande du GaN (a) et de l'AlN (b) [15] [16].

Les énergies de bande interdite des nitrures d'éléments III et des semi-conducteurs III-V et II-VI sont représentés sur la figure 1.6 en fonction de leur paramètre de maille dans le plan. Les nitrures d'éléments III couvrent une large bande spectrale allant de l'infrarouge avec l'InN à l'UV profond pour l'AlN, en passant par le proche UV avec le GaN. Leurs énergies de bande interdite sont répertoriées dans le tableau 1.3.

III-N	$E_{g0K}(eV)$	$E_{g300K}(eV)$
GaN	3.510	3.39
AlN	6.25	6.03
InN	0.78	0.74

TABLE 1.3 – Energies de bande interdite du GaN, AlN et InN à 0K et 300K [12]

L'utilisation du ternaire $Al_xGa_{1-x}N$ permettrait de couvrir toute la gamme UV. L'énergie de bande interdite est déterminée par la loi de Vegard à laquelle un facteur de correction de non linéarité b est ajouté (*bowing parameter* dont la valeur est à 1eV [17]) :

$$E_{gAl_xGa_{1-x}N} = x \times E_{gAlN} + (1 - x) \times E_{gGaN} + b \times (1 - x) \times x \quad (1.3)$$

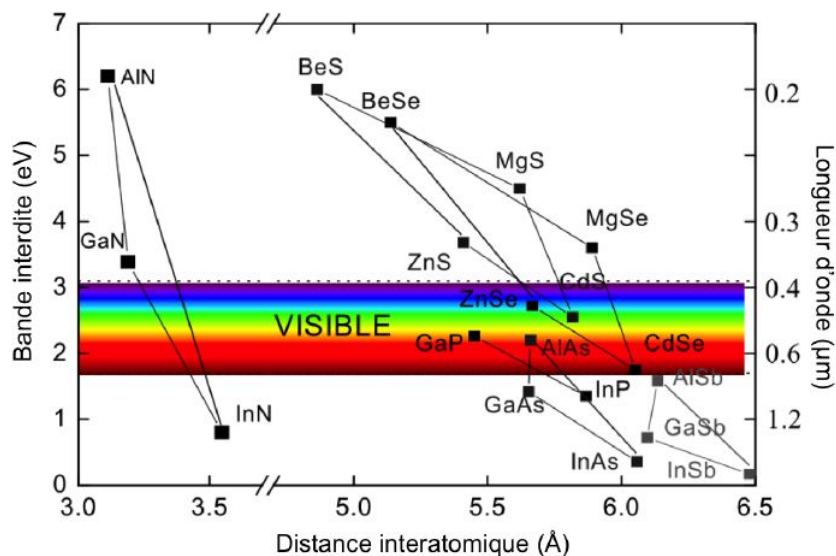


FIGURE 1.6 – Energies à 300K de la bande interdite des nitrures d'éléments III, et des semi-conducteurs III-V et II-VI en fonction de leur paramètre de maille [18].

1.2 Hétéroépitaxie de nitrures d'éléments III

1.2.1 Choix du substrat pour la croissance de couches AlGaN

1.2.1.1 Bulk AlN

Les substrats AlN appelés communément *bulk AlN* représentent les candidats idéaux pour la croissance de couches AlN ou $Al_xGa_{1-x}N$ à fort taux d'aluminium ($x > 50\%$) dû à leur faible différence de paramètre de maille et de coefficient d'expansion thermique. [19].

La très faible densité de dislocations de ces substrats AlN ($10^3 cm^{-2}$) permet d'obtenir des couches $Al_xGa_{1-x}N$ de très bonne qualité cristalline. Elles sont pseudomorphiques dans les cas suivants : des couches d'épaisseur allant jusqu'à 500 nm de composition x en aluminium de 60% peuvent croître de manière pseudomorphique, tandis que des couches à 70% d'Al peuvent atteindre des épaisseurs de 1 μm . L'avantage de croissances pseudomorphiques réside dans la densité de dislocation présente dans les couches AlGaN, celle-ci étant équivalente à celle du substrat AlN de départ. En effet, les contraintes au sein de la couche épitaxiée ne sont pas très importantes étant donné la faible différence de paramètre de maille entre le substrat et la couche. Ainsi, la génération de dislocations traversantes pour relâcher les contraintes n'est pas nécessaire tant que la couche d'AlGaN reste en contrainte pseudomorphique. De ce fait, la qualité cristalline des couches AlGaN peut demeurer aussi bonne que celle du substrat de départ [20]. La figure 1.7 représente la morphologie de surface d'une couche AlGaN à 80% crue sur substrat AlN : une couche homogène avec une morphologie de surface par avancée de bord de marche est obtenue. La rugosité de surface rms est quand à elle inférieure à 0.05nm témoignant ainsi d'une couche très lisse [21].

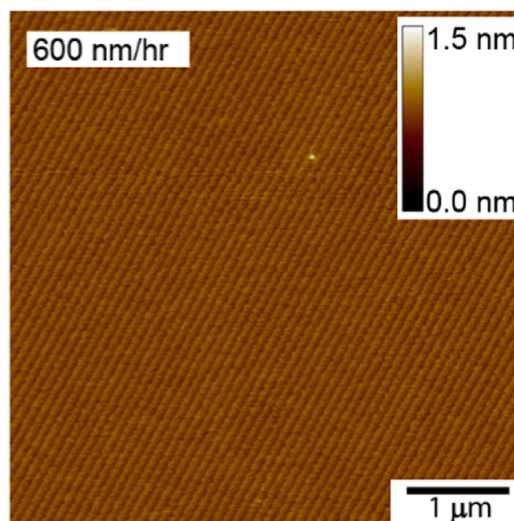


FIGURE 1.7 – Image AFM d'une couche d'AlGaN à 80% d'aluminium crue sur un substrat AlN [21].

La croissance de cristaux AlN se fait usuellement par PVT (*Transport Physique en phase Vapeur*), dont le principe général consiste en une sublimation, sous atmosphère azote, de poudre AlN puis à une condensation des espèces gazeuses aluminium et azote créées lors de l'étape de

sublimation sur une cible qui constituera par la suite le substrat AlN (cf Figure 1.8) [22].

L'équation représentant ce procédé de sublimation re-condensation est la suivante :



La source de la poudre est placée dans un creuset en TaC (*Tantalum carbide*). Le transport physique est assuré grâce au gradient de température entre la poudre d'AlN à l'intérieur du creuset (partie chaude) et la partie cible contenant le substrat (partie froide) pour ainsi permettre la condensation sur la cible [23] [24]. La croissance de l'AlN se fait à des températures excédant les 2000 °C et à des vitesses de croissance de quelques centaines de micromètres par heure. Ainsi, des cristaux AlN à très faible densité de dislocations peuvent être obtenus. Néanmoins, malgré les progrès technologiques en terme de densités de dislocations mais aussi de dimensions de plaques, ces substrats AlN présentent une incorporation importante d'impuretés oxygène et carbone, provenant de l'oxyde natif de la poudre AlN et du graphite utilisé autour du creuset, respectivement. Une bande d'absorption apparait pour des énergies autour de 3.3 eV et 4.3 eV associée aux impuretés oxygène qui forment des complexes avec les lacunes d'Al. Lorsque le carbone se place dans un site d'azote (C_N), une bande d'absorption apparait quant à elle autour de 4.7eV [25] [26]. De ce fait, les propriétés de transparence de ces substrats AlN sont affectées par ces impuretés pour des longueurs d'onde autour de 265 nm notamment, ce qui est problématique pour les LEDs UV-C dont l'objectif est de remplacer les lampes mercure pour la stérilisation de surface ou purification de l'eau, le pic germicide étant à 265nm.

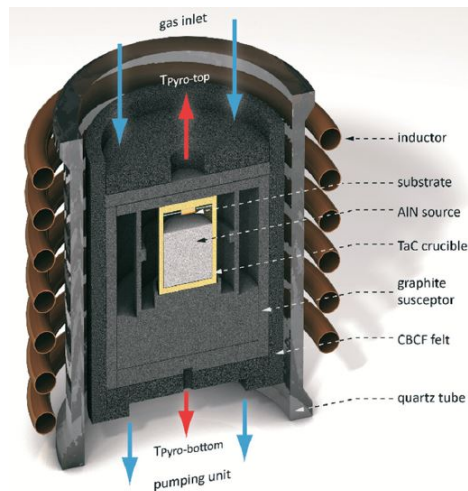


FIGURE 1.8 – Schéma 3D d'un réacteur PVT pour la synthèse de substrat AlN [23].

Il est évident que la croissance de bulk AlN permet d'obtenir des cristaux massifs d'une très bonne cristallinité (mesure de la largeur à mi hauteur d'une rocking curve obtenue par diffraction aux rayons X (DRX) de 15 arcsec pour le pic (002) d'une couche AlN [23]), mais ces derniers demeurent néanmoins inadaptés pour l'industrie à cause notamment de leur coût de fabrication, de leur disponibilité et de la petite taille du substrat, mais aussi des problématiques liées à leur

concentration en impuretés [27].

Pour cela, nous envisagerons deux alternatives pour la croissance de structures UV à base d'AlGaN : les templates GaN sur saphir et les templates AlN sur saphir.

1.2.1.2 Template GaN sur saphir

Les templates GaN sur saphir sont usuellement utilisés pour la croissance de LEDs émettant dans le visible à base d'InGaN. Leur coût plutôt attractif fait d'eux des candidats potentiels pour la croissance de LEDs UV. Néanmoins, l'un des freins à leur utilisation est la différence de paramètres de maille entre la couche GaN du template et la couche AlGaN ou AlN épitaxiée (cf Tableau 1.1). Ces dernières seront en tension sur ces templates, entraînant l'apparition de cracks à leur surface (Figure 1.9). Ces défauts seront à l'origine de la détérioration des performances électro-optiques des structures UV [28].

De plus, les templates GaN sont absordants pour les longueurs d'onde inférieures à 363 nm les rendant inadaptés pour des applications visant des émissions dans la gamme des UV sans le retrait du substrat et de la couche GaN [29].

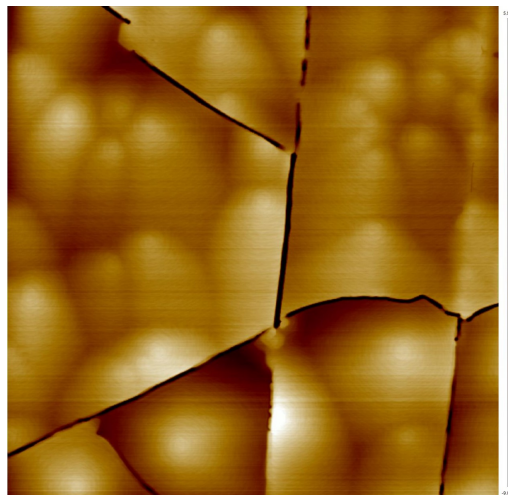


FIGURE 1.9 – Image AFM d'une couche $Al_xGa_{1-x}N$ avec $x_{Al} = 30\%$ d'Al d'épaisseur 150 nm craquée, crue sur substrat GaN sur saphir.

1.2.1.3 Template AlN sur saphir

Les templates AlN sur saphir présentent des énergies de bande de gap assez élevées permettant ainsi une transparence dans la gamme des UVA, UVB et UVC contrairement aux substrats AlN inadaptés à cause des bandes d'absorption dans le bleu et la région UV, dues aux défauts intrinsèques de croissance telles que les lacunes d'aluminium et les impuretés d'oxygène et de carbone comme expliqué ci dessus [19]. Pour cela, la majorité des structures UV sont réalisées sur des templates AlN sur saphir orientés selon la direction $\vec{c}(0001)$. En effet, ces derniers représentent des templates faibles coûts pour les structures émissives UV. Mais la différence de paramètre de maille de plus de 14% entre le saphir et l'AlN engendre la formation de dislocations à leur interface [30]. Des densités de dislocations de plus de $10^{10}cm^{-2}$ sont à l'origine des faibles

rendements quantiques internes et externes des LEDs UV [31] [32].

Afin de contourner ces problèmes de fortes densités de dislocations, plusieurs approches ont été explorées pour obtenir des templates AlN à densités de dislocations inférieures à 10^{10}cm^{-2} .

Des buffers AlN ont été obtenus en utilisant une technique de croissance dite MEE (*migration enhanced epitaxy*) par MBE (*molecular beam epitaxy*) permettant de diminuer la densité de dislocations traversantes à $2 \cdot 10^9 \text{cm}^{-2}$ [33]. Nemoz et al. ont prouvé une diminution de plus de 75% sur les dislocations coin et vis sur des couches fines d'AlN crues sur substrat saphir par MBE en procédant à un recuit post croissance à plus de $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ sous N_2 . Le recuit permet une diminution des contraintes en tension engendrées dans les couches AlN dues à la différence de paramètre de maille entre l'AlN et le saphir, ceci étant possible grâce à l'annihilation des dislocations [34]. Des essais de croissance de templates AlN sur saphir ont aussi été testés par MOCVD (*metalorganic chemical vapor deposition*). Pour cela, une fine couche de quelques centaines de nanomètres d'AlN a été crue sur saphir, ensuite un recuit à plus de $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ sous atmosphère $N_2 - CO$ saturée en carbone a été effectué sur ces couches AlN avant une reprise de croissance de $2 \mu\text{m}$ d'AlN par dessus. Ainsi, la densité de dislocations obtenue dans ces couches a pu atteindre des valeurs de $4,7 \cdot 10^8 \text{cm}^{-2}$ [35]. Différentes autres techniques ont été étudiées aussi telles que l'introduction d'un super réseau AlN/ $Al_xGa_{1-x}N$ ($x > 50\%$) entre une fine couche AlN crue par MOCVD à basse température et une couche épaisse AlN de plus de $2 \mu\text{m}$ à haute température. Dans ce cas là, le super réseau va permettre de filtrer les dislocations, améliorant ainsi la densité de dislocations dans la couche épaisse d'AlN en surface [36].

Pour la suite de nos études, nous utiliserons des templates AlN sur saphir achetées auprès d'un fournisseur *Nitride Solutions* dont la densité de dislocation, d'après les spécifications du fournisseur, se situe autour de $2 \cdot 10^8 \text{cm}^{-2}$.

1.2.2 Contraintes liées à l'hétéroépitaxie

Le choix du substrat est une étape assez importante afin de réaliser de bonnes croissances. En effet, l'utilisation de substrats de même nature et composition que la couche à épitaxier est très limitée pour les raisons mentionnées précédemment. Pour cela, l'hétéroépitaxie est incontournable. L'une des conséquences de cette hétéroépitaxie est l'apparition d'une contrainte biaxiale dans la couche épitaxiée qui a deux origines : d'une part la différence de paramètres de maille entre le substrat et la couche déposée, et d'autre part la différence de coefficient de dilatation thermique. Ces deux phénomènes surviennent à des moments différents de la croissance : au cours de l'épitaxie pour l'un et lors du refroidissement pour l'autre.

1.2.2.1 Désaccord de paramètre de maille

La différence de nature du substrat et de la couche à épitaxier ne permet pas d'obtenir une interface sans contraintes. Si l'on considère que a_s et a_c représentent respectivement les paramètres de maille du substrat et de la couche épitaxiée, leur différence entrainera l'apparition d'une déformation dans cette dernière. Lorsque $a_s < a_c$, cette couche est en compression et quand $a_s > a_c$, elle est en tension (cf. Figure 1.10).

La différence de paramètre de maille entre le substrat et la couche s'exprime de la manière suivante :

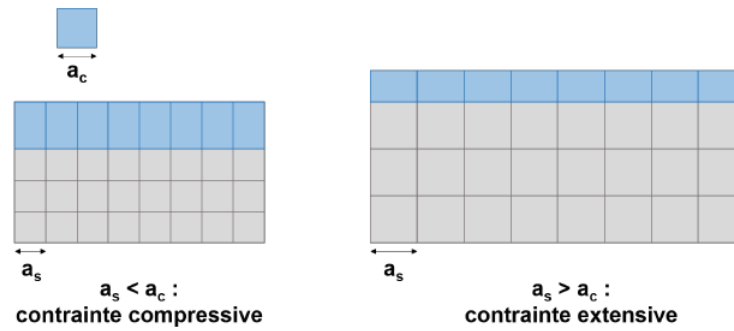


FIGURE 1.10 – Schéma d'une couche épitaxiée en contrainte compressive et extensive

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_c - a_s}{a_s} \quad (1.5)$$

Plus ce rapport sera élevé, et plus la couche sera mise sous contrainte - compressive dans le cas de l'AlGaN cru sur un template AlN.

De plus, au cours de l'accommodation des paramètres de maille du substrat et couche, le système formé par ces derniers emmagasine de l'énergie élastique dont l'expression est la suivante :

$$E_{\text{élastique}} = M_c \cdot \epsilon_c^2 \cdot h_c + M_s \cdot \epsilon_s^2 \cdot h_s \quad (1.6)$$

Avec :

- M_c, M_s = Module biaxial, fonction des coefficients élastiques de la couche et substrat respectivement,
 - h_c, h_s = Epaisseur de la couche et substrat respectivement,
- Et,

$$\epsilon_i = \frac{a - a_i^0}{a_i^0} \quad \text{où } i = c, s \quad (1.7)$$

En effet, pendant la déformation élastique, l'hétérostructure adopte un paramètre de maille moyen. Dans le cas d'un système à deux couches, les déformations à l'équilibre sont données par l'expression 1.7 avec a le paramètre de maille de la structure à l'équilibre et a_c^0, a_s^0 les paramètres de maille des matériaux constituant la couche et le substrat relaxés respectivement.

1.2.2.2 Différence de coefficient de dilatation thermique

La température nécessaire pour la croissance de nitrures d'éléments III et notamment de l'AlN et l'AlGaN est élevée ($> 1000^\circ\text{C}$). De ce fait, pendant le refroidissement, la couche épitaxiée est le siège d'une déformation dont l'origine est la différence de dilatation thermique entre le substrat et la couche. Définissons tout d'abord le coefficient d'expansion thermique (CET) α :

$$\alpha = \frac{1}{a} \cdot \frac{\partial a}{\partial T} \quad (1.8)$$

a correspond au paramètre de maille du matériau et T la température.

Ainsi, l'expression de la déformation thermo-élastique exercée par le substrat sur la couche épitaxiée est la suivante :

$$\epsilon_{th} = \int_{T_C}^{T_{amb}} (\alpha_s(T) - \alpha_c(T)) dT \quad (1.9)$$

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

Au cours du refroidissement, on peut identifier deux cas de figure :

- $\alpha_c(T) < \alpha_s(T)$ pour T variant de T_{amb} à T_C : La déformation ϵ_{th} est négative. Ainsi la couche épitaxiée sera le siège d'une contrainte thermo élastique en compression.
- $\alpha_c(T) > \alpha_s(T)$ pour T variant de T_{amb} à T_C : La déformation ϵ_{th} est positive. Ainsi la couche épitaxiée sera le siège d'une contrainte thermo élastique en tension.

1.2.2.3 Contraintes bi-axiales

Les différences de paramètres de maille entre le substrat et la couche vont entraîner des déformations dans cette dernière qui peuvent être décrites selon deux régimes :

- Régime élastique : dans ce cas, la déformation est réversible et évolue linéairement avec la contrainte,
- Régime plastique : on l'observe lorsque la contrainte est trop importante et dans ce cas, le matériau va se déformer de manière irréversible avec formation de dislocations pour accommoder ces déformations.

La relation entre la contrainte et la déformation est décrite par la loi de Hooke dans le cas de faibles déformations :

$$\sigma = \mathbf{C} \cdot \epsilon \quad (1.10)$$

Dans cette expression, σ et ϵ représentent respectivement le tenseur des contraintes et des déformations et \mathbf{C} celui des coefficients élastiques de la couche étudiée. Ce dernier peut être exprimé par une matrice 6×6 comportant 5 coefficients indépendants. En partant d'un repère orthonormé (x,y,z) où x et y définissent le plan du substrat et z la direction de croissance, on peut réécrire la loi de Hooke de la manière suivante :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{xy} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} \end{pmatrix} \quad (1.11)$$

En exprimant la contrainte selon l'axe z en fonction des déformations, on obtient l'expression suivante :

$$\sigma_{zz} = C_{13} \cdot \epsilon_{xx} + C_{13} \cdot \epsilon_{yy} + C_{33} \cdot \epsilon_{zz} \quad (1.12)$$

Or, on suppose que la contrainte est bi-axiale c'est à dire qu'elle est isotrope ($\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$) et qu'il n'y a pas de contrainte hors du plan : donc que $\sigma_{zz} = 0$. L'expression 1.12 peut être simplifiée et réécrite de la manière suivante :

$$0 = 2 \cdot C_{13} \cdot \epsilon_{xx} + C_{33} \cdot \epsilon_{zz} \quad d'où \quad \epsilon_{zz} = -\frac{2 \cdot C_{13}}{C_{33}} \cdot \epsilon_{xx} \quad (1.13)$$

En combinant les équations 1.11 et 1.13 on peut exprimer la contrainte dans le plan (x,y) en fonction de sa déformation dans le même plan :

$$\sigma_{ii} = \left(C_{11} + C_{12} - 2 \cdot \frac{C_{13}^2}{C_{33}} \right) \cdot \epsilon_{ii} \quad \text{où } i = x, y \quad (1.14)$$

Ainsi, on peut définir le module biaxial M en fonction des coefficients élastiques de la couche épitaxiée :

$$M = C_{11} + C_{12} - 2 \cdot \frac{C_{13}^2}{C_{33}} \quad (1.15)$$

L'énergie élastique emmagasinée dans le matériau par unité de surface est donnée par :

$$\frac{E_{élastique}}{S} = \frac{1}{2} \cdot \sigma_{ij} \cdot \epsilon_{ij} \cdot h \quad (1.16)$$

Pour finir, l'énergie élastique dans le matériau s'écrit :

$$\frac{E_{élastique}}{S} = M \cdot \epsilon_{\mathbf{xx}}^2 \cdot h \quad (1.17)$$

1.2.2.4 Epaisseur critique

Les déformations subies par la couche épitaxiée correspondent à la somme des contributions listées ci dessus à savoir la déformation liée à la différence de paramètre de maille (équation 1.5) et puis celle liée à la différence de coefficient de dilatation thermique (équation 1.9). L'énergie élastique emmagasinée au sein de la couche est quant à elle exprimée dans l'équation 1.17. Cette dernière, si on considère un substrat et une couche donnés, ne dépend que de l'épaisseur de la couche déposée h . Définissons h_c telle qu'il s'agisse de l'épaisseur critique à partir de laquelle l'énergie élastique emmagasinée dans la couche corresponde au seuil plastique. Deux cas de figures se présentent à nous :

- $h < h_c$: L'énergie élastique stockée est inférieure au seuil plastique, la croissance est dite pseudomorphique et la couche n'est déformée qu'élastiquement.
- $h > h_c$: L'énergie élastique dépasse le seuil plastique et devient trop importante. La croissance est dite métamorphique : la couche épitaxiée se déforme plastiquement de manière irréversible entraînant l'apparition de défauts cristallins telles que les dislocations afin de pouvoir relaxer cette énergie.

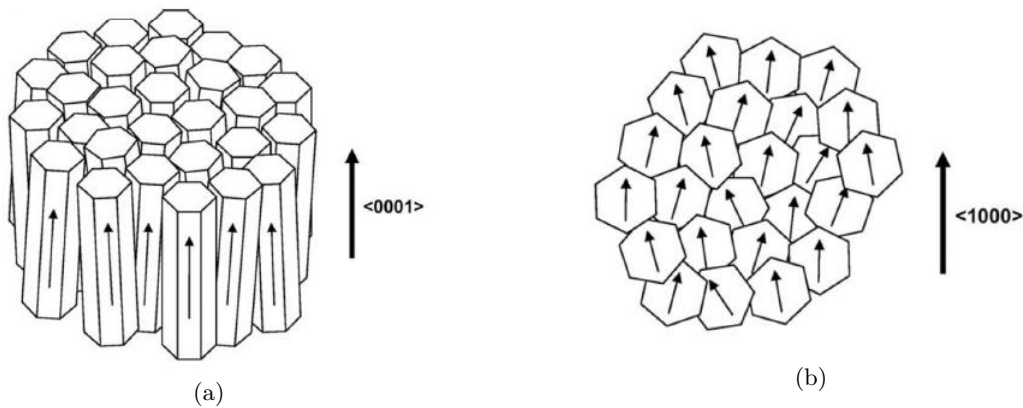


FIGURE 1.11 – Schémas de la désorientation des germes de GaN (a) dans la direction de croissance et (b) dans le plan de croissance à l'origine de la création des dislocations traversantes [37].

La valeur de cette épaisseur critique dépend de plusieurs paramètres, notamment de la nature du matériau de la couche épitaxiée, du substrat, des conditions et des techniques de croissance.

1.2.3 Conséquences des contraintes : cas général des nitrures d'éléments III

1.2.3.1 Défauts cristallins

a) Dislocations

Le passage dans le domaine plastique va entraîner l'apparition de dislocations introduisant des défauts dans le réseau cristallin de la couche épitaxiée. Un premier type de dislocations observées dans les nitrures d'éléments III est les dislocations générées à l'interface substrat/couche épitaxiée, servant à relaxer plastiquement les contraintes dues au désaccord de paramètre de maille. De plus, au cours de la croissance, il arrive que les germes soient désorientés les uns par rapport aux autres : on parle alors de mosaïcité des germes. Leur coalescence sera à l'origine de l'apparition de dislocations au niveau de leurs joints de grains (Figure 1.11) : ce deuxième type de dislocations est appelé dislocations traversantes. Celles ci se retrouvent alors dans tout le volume de la couche épitaxiée.

Ces dislocations sont définies par leur vecteur unitaire qui est parallèle à leur direction de propagation et leur vecteur de Burgers \mathbf{b} . On peut les catégoriser selon 3 types (Figure 1.12) :

- Les dislocations coin dont le vecteur de Burgers est parallèle à l'axe \vec{a} et est égal à $\frac{1}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle$. Elles sont notées \mathbf{a} .
- Les dislocations vis : Elles sont appelées \mathbf{c} , leur vecteur de Burgers est parallèle à l'axe \vec{c} et est égal à $\langle 0001 \rangle$,
- Les dislocations mixtes $\mathbf{a+c}$: elles sont issues de l'interaction d'une dislocation vis avec une dislocation coin. Leur vecteur de Burgers est selon $\vec{a} + \vec{c}$ et est égal à $\frac{1}{3} \langle 11\bar{2}3 \rangle$.

Ces dislocations constituent des centres de recombinaisons non radiatifs. Leur forte présence engendre alors une réduction de l'efficacité des dispositifs émissifs à base de GaN telles que les LEDs émettant dans le visible à base d'InGaN et les LEDs UV à base d'AlGaN. En effet, Le rendement quantique interne des puits quantiques des structures émissives est impacté par la

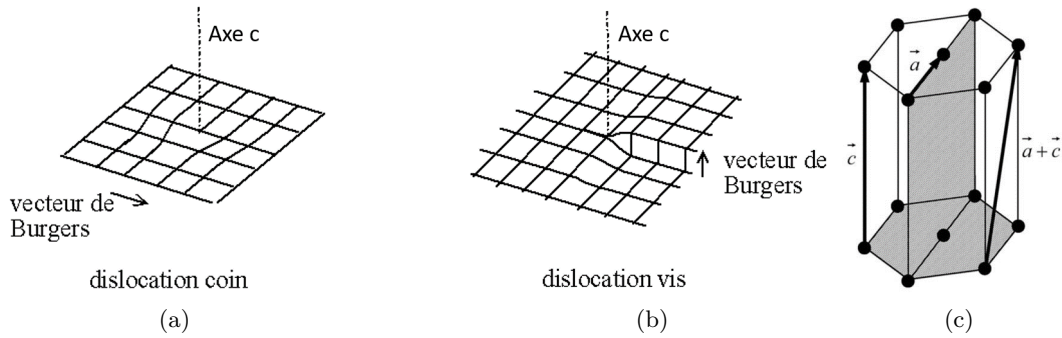


FIGURE 1.12 – Schémas de dislocations coin (a) et vis (b) ainsi que la direction de leur vecteur de Burgers dans une structure wurzite (c).

présence de ces dislocations qui se comportent comme des pièges pour les porteurs de charges, qui se recombiteront de manière non radiative et ne participeront plus à l'émission des puits quantiques.

b) Fautes d'empilement

La structure cristalline peut être considérée comme un empilement régulier de plans respectant un certain motif. Pour le cas d'une structure GaN wurzite, la séquence d'empilement est de type ABABAB selon le plan (0001). Un défaut d'empilement dit BSF (*basal stacking fault* en anglais) correspond à une modification de la séquence d'empilement à travers l'insertion d'un ou plusieurs plans atomiques au sein du cristal. Pour le cas d'une structure GaN wurzite, il s'agirait d'une insertion d'un matériau cubique dans le plan (0001) de type ABC remplaçant un ou plusieurs plans atomiques A ou B. Ces BSF se déclinent en 3 catégories comme schématisés sur la figure 1.13 [38] :

I1 : Insertion d'une seule séquence cubique, par exemple ABAB**ABC**BCB

I2 : Insertion de deux séquences cubiques, par exemple ABAB**ABCACAC**

E : Insertion d'au moins trois séquences cubiques, par exemple ABAB**ABC**ABAB

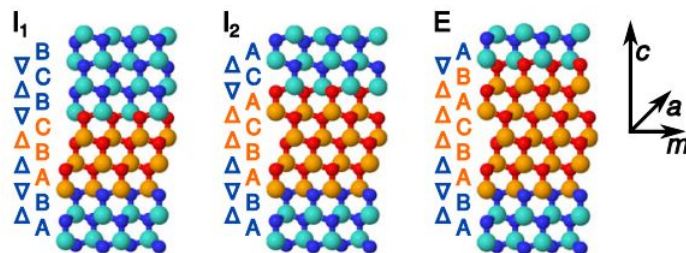


FIGURE 1.13 – Schéma des différents types de fautes d'empilements : intrinsèques I1 et I2 et extrinsèque E. Les séquences perturbées par l'introduction de ces défauts sont mises en évidence [39]

La succession des plans $A \rightarrow B$ ou $B \rightarrow C$ ou $C \rightarrow A$ représentés sur la figure 1.13 est marquée par \triangle , tandis que leur opposé est marqué par ∇ . En se basant sur cette notation, l'empilement wurzite est une alternance de $\triangle\nabla$. De ce fait, les *BSF* sont représentés par une succession de mêmes opérateurs \triangle ou ∇ .

Les *BSF* peuvent être une conséquence de mauvaises conditions de croissance telles qu'une température non adéquate ne permettant pas aux atomes de diffuser dans les bons sites [40], ou une vitesse de croissance assez faible favorisant l'incorporation d'impuretés et donc l'introduction de fautes d'empilement. Ces *BSF* constituent des défauts optiquement actifs notamment dans le cas du GaN, introduisant des niveaux d'énergie intermédiaires dans la bande interdite du matériau [39].

c) Fissurations

Un autre moyen de relaxer l'énergie emmagasinée dans la couche au cours de l'hétéroépitaxie est par fissuration. Ce phénomène de relaxation apparaît lorsque le matériau est soumis à une forte contrainte extensive (en tension) du fait de la différence de paramètre de maille et de coefficient de dilatation thermique : des fissures apparaissent alors à la surface de la couche épitaxiée et sont privilégiées selon des directions cristallographiques précises étant donnée la nature cristalline de la couche. La figure 1.14 représente l'état de surface d'une couche GaN fissurée sur substrat Si (111). Ces fissures suivent les directions de clivage de la structure wurzite $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ et $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. La densité de ces fissures témoignent de l'importance des contraintes subies par la couche : plus ces contraintes sont fortes et plus la distance entre les fissures diminue. La présence de ces défauts est un frein pour la fabrication de dispositifs électro-optiques.

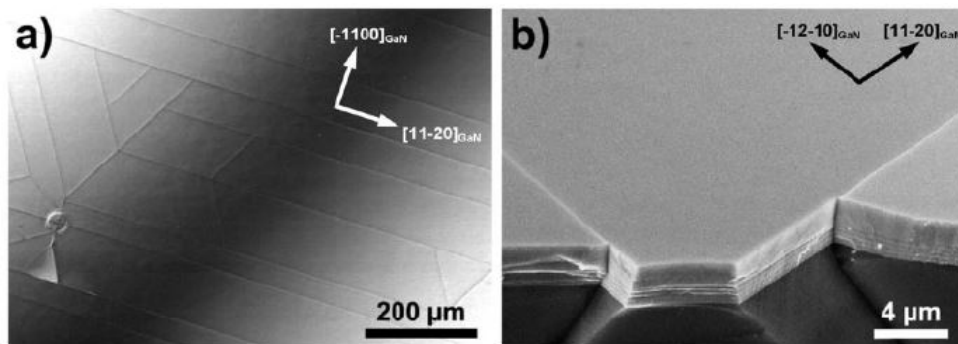


FIGURE 1.14 – Images par microscope optique (a) et MEB (b) d'une couche GaN épitaxiée sur substrat Si(111) fissurée [37].

1.2.3.2 Polarisation piézoélectrique

L'une des conséquences des contraintes mécaniques décrites ci dessus est l'apparition d'une polarisation piézoélectrique dans la couche épitaxiée. Celle ci est parallèle à la polarisation spontanée lorsque la contrainte biaxiale est dans le plan (0001) et peut être orientée suivant $+\vec{c}$ ou $-\vec{c}$ selon si le matériau est contraint en compression ou en extension, respectivement. Dans

les prochains chapitres, nous traiterons le cas d'échantillons qui seront en contrainte biaxiale selon l'axe (0001). Ainsi, le vecteur polarisation piézoélectrique aura une composante unique selon (0001) :

$$P_{pz} = 2\epsilon_{xx} \times \left(e_{31} - \frac{e_{33}C_{13}}{C_{33}} \right) \quad (1.18)$$

avec ϵ_{xx} la déformation relative de la couche (cf équation 1.7), C_{13} et C_{33} les constantes élastiques, e_{31} et e_{33} les constantes piézoélectriques (cf tableau 1.4 ci dessous) :

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

TABLE 1.4 – Coefficients piézoélectriques du GaN, AlN et InN [41]

La somme de cette polarisation piézoélectrique ainsi que la polarisation spontanée expliquée au début de ce premier chapitre, vont entrainer une déformation de la structure de bande qui sera à l'origine de l'effet Stark confiné quantiquement. Ce dernier sera abordé plus en détail dans le troisième chapitre de ce manuscrit.

1.2.3.3 Plan de croissance

Les performances des dispositifs à base de nitrures d'éléments III à structure wurzite sont dégradées par la présence de la polarisation décrite ci dessus. Dans ce contexte, les substrats semi polaires et non polaires ont été étudiés depuis le début des années 2000 et considérés comme une solution potentielle pour s'affranchir de cette polarisation et de ses conséquences. La diminution de cette dernière permettrait d'améliorer l'efficacité radiative des puits quantiques et de potentiellement maîtriser les problématiques liées aux LEDs telles que la chute d'efficacité à des densités de courant élevées [42], aussi appelé *Efficiency droop* en anglais, ou le green gap correspondant à une chute de l'efficacité des LEDs à base d'InGaIn ou AlInGaP dans la région verte du spectre visible, comme schématisé sur la figure 1.15 [43].

La figure 1.16 représente l'évolution du champ piézoélectrique dans des puits quantiques InGaIn/GaN et AlGaIn/GaN pour différentes concentrations en In et Al, respectivement, et pour différentes orientations d'angle θ par rapport au plan de croissance polaire $c(0001)$ correspondant à un angle $\theta = 0$.

On remarque tout d'abord que plus la concentration en In ou Al augmente, et plus le champ piézoélectrique en valeur absolu est important. Néanmoins, lorsque l'angle θ augmente, on observe une diminution progressive de cette polarisation qui s'annulera pour un angle de 45° et de 70° (plans semi-polaires) pour les puits quantiques InGaIn/GaN et AlGaIn/GaN, respectivement, avant de subir une légère augmentation, puis s'annuler encore une fois pour un angle de 90° pour les deux structures (plan non polaire).

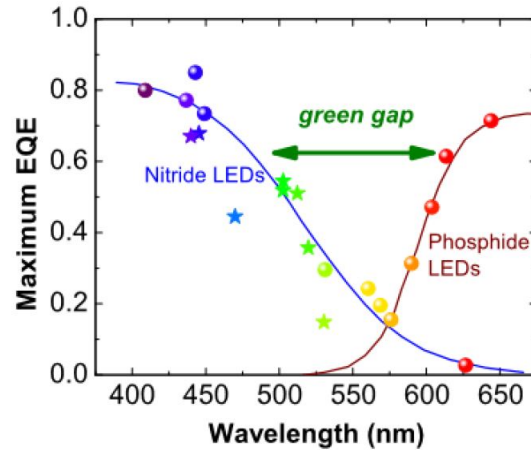


FIGURE 1.15 – Valeurs de rendements quantiques externes (EQE) maximales atteintes pour les LEDs balayant le spectre du visible - Mise en évidence du green gap [44].

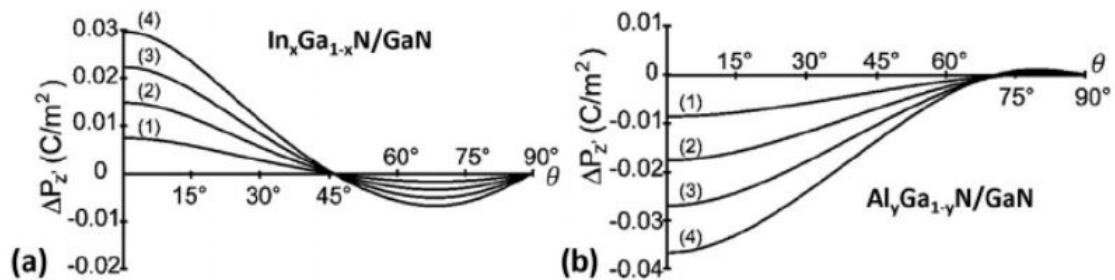


FIGURE 1.16 – Polarisation piézoélectrique en fonction de l'angle d'inclinaison par rapport au plan polaire pour des puits quantiques (a) InGa_{1-x}N/GaN et (b) AlGa_{1-y}N/GaN pour différentes concentrations en In et Al, respectivement. [45].

Dans l'optique d'étudier les différences entre les plans polaires et non polaires pour les LEDs UV, une partie de cette thèse portera sur l'étude de structure planaires, tandis que la seconde partie traitera de la croissance de nanopyramides AlGaN caractérisées par des plans semi-polaires dans l'objectif de diminuer le champ piézoélectrique et permettre ainsi un meilleur recouvrement des fonctions d'onde des électrons et des trous. Cette étude sur la croissance de nanopyramides fera l'objet des 2 derniers chapitres de ce manuscrit.

1.3 LEDs UV à base d'AlGaN

1.3.1 Purification de l'eau

L'accès à l'eau potable est une nécessité vitale et un enjeu de premier ordre pour toutes les sociétés actuelles. Regardons les étapes de purification de l'eau avant d'arriver chez nous les consommateurs.

Dégrillage et tamisage

L'eau souillée et usée passe tout d'abord à travers des grilles et tamis permettant de capter les gros débris [46] .

Oxydation

Cette étape facilite l'élimination des débris organiques, l'ammoniaque ou le fer en solution. Elle peut être faite grâce à une ozonation à taux maîtrisé, l'ozone étant un oxydant fort de la matière organique, la rendant bioassimilable.

Filtration

Grâce à des filtres naturels, l'eau préalablement oxydée est cette fois ci débarrassée des produits coagulants qui peuvent s'agréger entre eux et former des produits de taille plus importante. Les charbons actifs figurent parmi les filtres naturels : ils présentent de nombreuses cavités microscopiques. Celles ci, au contact d'une eau usée, vont pouvoir absorber les différents composants néfastes de cette eau. Cette purification, très précise, va pouvoir filtrer des éléments dont la taille atteint $20nm$

Désinfection

Enfin, l'étape la plus importante du processus de purification de l'eau est la désinfection. Pour cela, deux techniques peuvent être utilisées :

- Chloration : La chloration est une des manières permettant l'assainissement de l'eau. Son principe repose sur l'utilisation de pastilles chlorées dans l'eau, agissant contre les micro-organismes. Cette technique peu chère peut rendre une eau potable pendant quelques jours grâce à l'effet rémanent du chlore. Néanmoins, elle est de moins en moins utilisée car des sous produits tels que des composants organochlorés peuvent être créés et sont jugés nocifs pour la santé [47]. Par conséquent cette méthode est de plus en plus délaissée par les centre de purification de l'eau au profit des ultraviolets.
- Ultraviolet : La gamme des ultraviolets s'étend de 100 nm à 400 nm dans le spectre électromagnétique comme schématisé sur la figure 1.17.

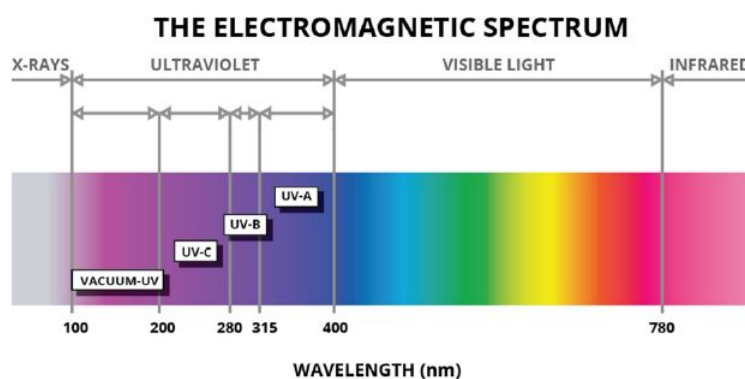


FIGURE 1.17 – Spectre électromagnétique allant des rayons X à l'infrarouge [48].

Les UV représentent véritablement la seule barrière à la majorité des bactéries et virus

connus à l'heure actuelle sans générer de sous produits toxiques. En effet, les rayonnements UV-C permettent de détruire les micro-organismes grâce à leur interaction avec leur ADN, soit en empêchant aux cellules de se reproduire, soit en les détruisant complètement, les condamnant ainsi à mourir [49].

Dans certains centres de traitement de l'eau, cette purification se fait à l'aide de lampes UV à mercure émettant à 254 nm. Plus de 99% des bactéries et virus sont éliminés rendant cette technique très efficace avec un faible coût d'installation et peu d'entretien. Néanmoins, ces lampes ne sont pas optimales pour la purification de l'eau étant donné que le pic germicide se situe vers 265 nm. De plus, l'utilisation de ces lampes reste tout de même limitée à cause : de leur encombrement, de leur rendement énergétique de 30% ainsi que de l'utilisation du mercure, toxique pour l'environnement et la santé de la population, son utilisation reste alors de plus en plus réglementée [50].

Pour cela, le développement des LEDs UV a connu un essor dans le monde afin de pouvoir remplacer les lampes mercure pour la purification et stérilisation de l'eau, l'action des ondes UV-C étant la plus efficace pour détruire les micro-organismes présents dans l'eau. De plus, ces LEDs UV permettraient de répondre aux inconvénients des lampes mercure :

- Leur système n'est pas aussi encombrant que celui des lampes mercure,
- Possibilité d'obtenir des LEDs UV émettant exactement à 265 nm pour obtenir un pouvoir germicide optimal ou un système à plusieurs longueurs d'onde permettant de couvrir un large spectre,
- Possibilité de s'affranchir de l'utilisation du mercure.

1.3.2 LEDs UV

1.3.2.1 Structure complète des LEDs UV

Outre le fait de pouvoir remplacer les lampes à mercure toxiques par des LEDs UV, ces dernières peuvent être utilisées dans de nombreux domaines d'applications étant donné qu'elles peuvent couvrir toute la bande spectrale de l'UV allant des UV-A (320 nm à 400 nm) aux UV-B (320 nm à 280 nm) et enfin aux UV-C (280 nm à 200nm) telles que l'impression 2D, le bronzage, de la peau, la photolithographie, la stérilisation de matériel médical ainsi que la désinfection de surface contre des virus tels que le SRAS-COV-19. Une liste plus complète est proposée sur la figure 1.18.

Principe de fonctionnement d'une LED

Une diode électroluminescente est un dispositif électro-optique permettant l'émission de photons lors de l'application d'un courant électrique grâce à sa structure basée sur une jonction PN : d'une part un semi-conducteur dopé p contenant un excédent de trous (AlGa_xN dans le cas d'une LED UV et GaN pour le cas d'une LED bleue), et d'autre part le même semi-conducteur dopé n avec un excédent d'électrons. Lors de ce contact, les électrons et les trous diffusent spontanément de part et d'autre de la jonction pour se recombiner laissant derrière eux des charges fixes : ces charges fixes forment une zone appelée zone de charge d'espace (ZCE) ou zone de déplétion. Une zone active constituée de puits quantiques (Al_xGa_{1-x}N / Al_yGa_{1-y}N pour le cas de LED

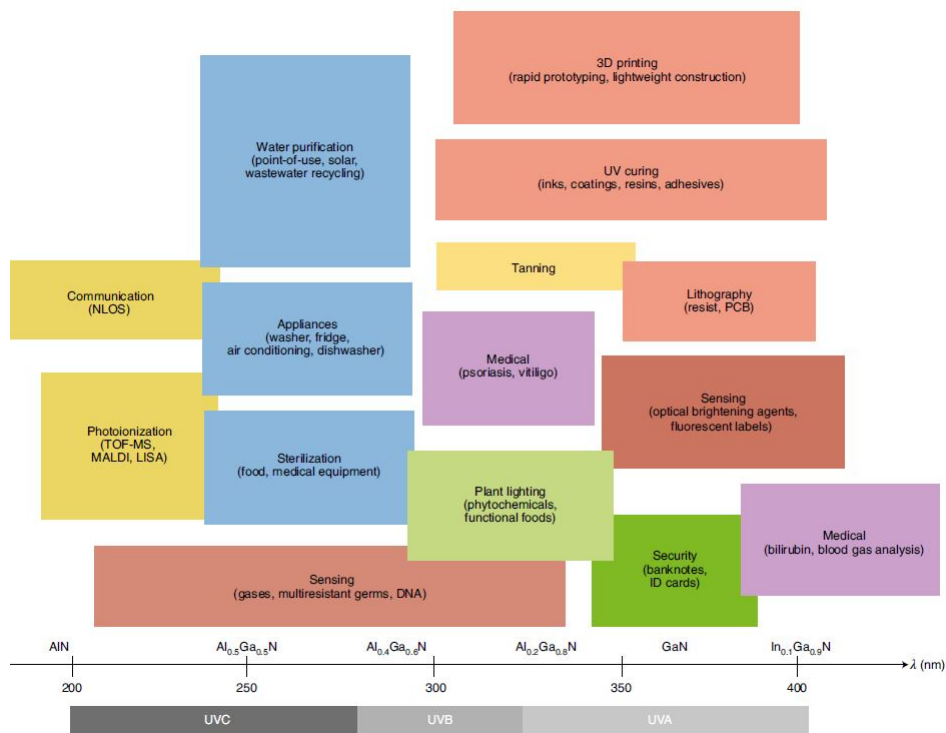


FIGURE 1.18 – Domaines d'application des LEDs UV sur toute la bande spectrale des UV [27].

UV) est insérée dans cette zone de déplétion servant à confiner les porteurs et optimiser les recombinaisons entre les électrons et les trous. L'énergie de gap d'un puits est plus faible que dans le reste de la structure pour pouvoir faciliter la recombinaison des porteurs de charges, préférant être au minimum d'énergie et pour éviter que les photons émis dans la zone active ne soient absorbés par les différentes couches de la structure.

Néanmoins, dans le cas des nitrures, les électrons étant plus mobiles que les trous, peuvent traverser les puits quantiques sans se recombiner avec les trous et se retrouver dans la couche dopée p dans laquelle ils subiront des recombinaisons non radiatives ou radiatives mais pas à l'énergie voulue. Pour contrer ce problème, une couche dite Electron Blocking Layer ou EBL est introduite entre le dernier puits quantique de la zone active et le semi-conducteur dopé p. Cette EBL aura une énergie de gap plus importante, qui jouera le rôle d'une forte barrière pour les électrons, qui ne pourront pas la franchir et se condenseront dans les puits quantiques, améliorant la possibilité de recombinaisons dans la zone active.

La barrière de potentiel introduite par l'EBL va en effet permettre de bloquer les électrons provenant de la couche dopée n, mais constituera aussi un obstacle pour les trous provenant de leur part de la couche dopée p se situant après l'EBL. Une solution pour éviter de bloquer les trous consisterait à fortement doper de type p l'EBL ($p\text{-Al}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}$ avec $z > x$ et $z > y$). Ainsi, l'énergie de la bande de valence sera plus élevée, diminuant ainsi la barrière de potentiel pour les trous (cf. Figure 1.19).

Une structure de LEDs UV typique est telle que représentée sur la figure 1.20. Elles sont

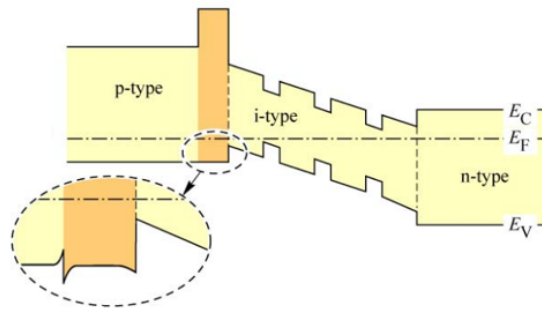


FIGURE 1.19 – Diagramme de bandes d'une LED avec EBL.

majoritairement crues sur des templates saphir polaires orientés selon l'axe $c(0001)$. L'avantage des templates saphir réside dans le fait qu'ils sont transparents à l'UV étant donné leur large énergie de gap (8,8 eV). Une discussion a préalablement été faite sur les différents substrats possiblement utilisables pour les LEDs UV en abordant les avantages et inconvénients du bulk AlN, template GaN sur saphir et template AlN sur saphir. A l'issue de cette discussion nous avons décidé d'étudier la croissance des LEDs UV sur des templates AlN sur saphir.

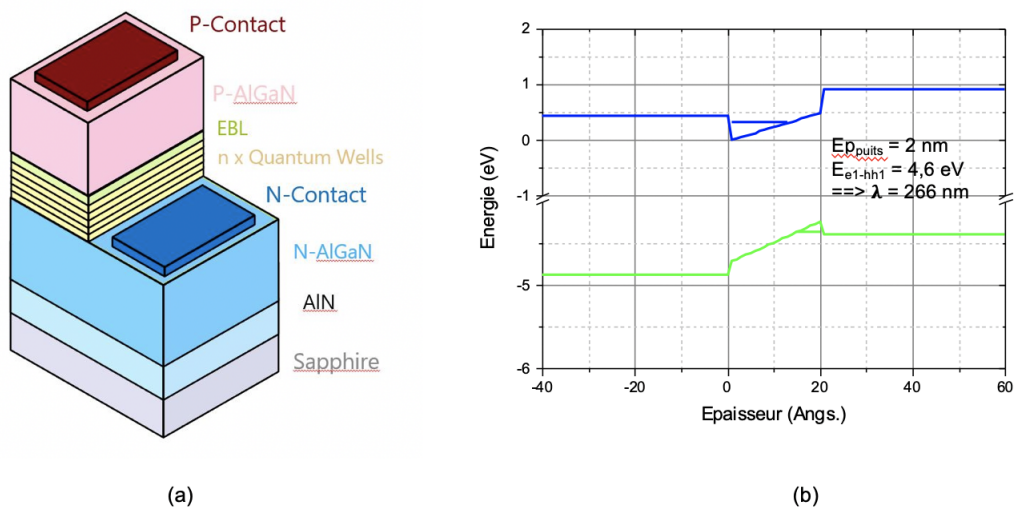


FIGURE 1.20 – (a) Structure d'une LED UV à base d'AlGaN obtenue sur un template AlN sur saphir visant à émettre dans la gamme des UV-C à 265 nm. Pour cela, les puits quantiques utilisés sont $Al_{0,5}Ga_{0,5}N / Al_{0,7}Ga_{0,3}N$, avec une concentration en Al dans les couches dopées n et p de 70% et (b) diagramme de bande d'un puits quantique $Al_{0,5}Ga_{0,5}N / Al_{0,7}Ga_{0,3}N$, d'épaisseur 2 nm et émettant à 266 nm.

La modulation de la longueur d'onde d'émission de telles structures se fait en variant le taux d'Al dans l'alliage AlGaN, ainsi tout le spectre de l'UV peut être balayé, comme schématisé sur l'image de la figure 1.21.

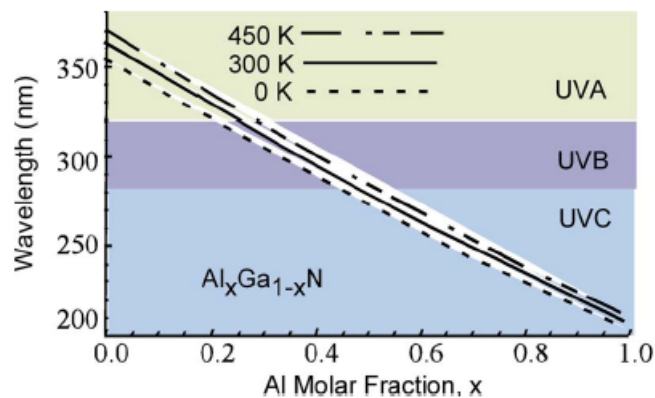


FIGURE 1.21 – Longueur d’onde vs taux d’Al dans l’alliage AlGaN à différentes températures.

1.3.2.2 Etat de l’art actuel des LEDs UV

Les performances électro-optiques des LEDs UV dépendent de leur longueur d’onde d’émission. La figure 4.1 met en évidence l’évolution du rendement quantique externe (EQE) en fonction des longueurs d’onde de LEDs étudiées balayant les 3 gammes du spectre UV.

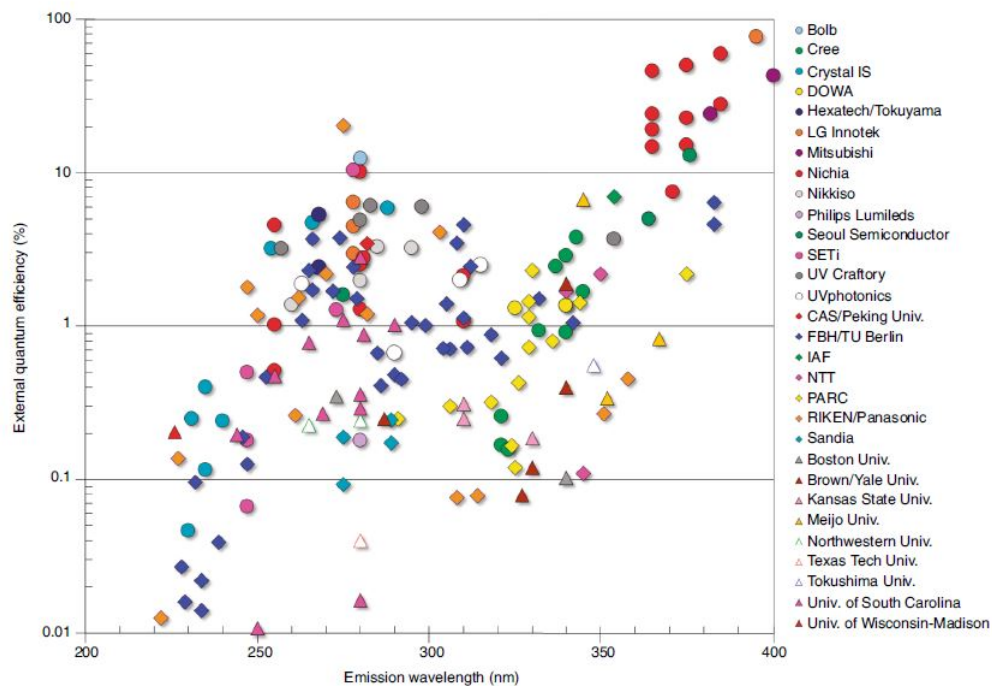


FIGURE 1.22 – Valeurs d’EQE pour des structures LEDs UV de différents groupes travaillant sur le sujet. On remarque que pour les UV-C, les valeurs d’EQE chutent drastiquement [27].

Les valeurs d’EQE entre 365 nm et 400 nm atteignent des valeurs importantes proches de celles des LEDs bleues : de 46% à 76% comme représenté dans la figure 4.1. Ceci est dû à l’utilisation de l’InGaN pour les LEDs proches UV, profitant ainsi des avancées technologiques des LEDs bleues à base d’InGaN [51] et des effets de localisation bien connus pour cet alliage.

Pour des émissions inférieures à 365 nm, une chute importante des valeurs d'EQE est à noter, correspondant à l'utilisation de l'AlGaN pour atteindre de plus faibles longueurs d'onde, avec un pic d'EQE à 20% autour de 275 nm [52], puis une rechute de ces valeurs pour des émissions dans les UV-C inférieures à 250 nm.

Pour mieux comprendre les origines des faibles rendements des LEDs UVs par rapport aux LEDs bleues, définissons tout d'abord 2 termes : l'EQE et le WPE.

Rendement quantique externe : EQE

Le rendement quantique externe ou EQE, correspond, par définition, au rapport entre le nombre de photons émis par la structure et le nombre d'électrons injectés dans la structure, et peut être exprimé tel que :

$$EQE = \eta_{inj} \times \eta_{rad} \times \eta_{ext} \quad (1.19)$$

Avec,

η_{inj} ou rendement d'injection qui caractérise le rapport entre les charges qui traversent la structure et celles injectées dans la zone active [53]

η_{rad} ou rendement radiatif qui correspond au rapport entre les photons UV générés dans les puits quantiques par recombinaisons radiatives et ceux générés par recombinaisons non radiatives. ou encore IQE.

η_{ext} ou rendement d'extraction qui correspond à la capacité qu'un photon UV soit extrait de la structure de la LED UV.

Wall plus efficiency : WPE

Par définition, le WPE représente le rapport entre la puissance optique émise par la structure et celle appliquée à ses bornes.

$$WPE = \frac{P_{émise}}{P_{injectée}} = \frac{P_{émise}}{U \times I} \quad (1.20)$$

Avec,

$P_{émise}$: Puissance lumineuse émise par la structure,

$P_{injectée}$: Puissance injectée dans la structure correspondant au produit de la tension aux bornes du dispositif et du courant injecté.

Ce WPE peut aussi être exprimé en fonction de l'EQE tel que :

$$WPE = EQE \times \eta_{elec}. \quad (1.21)$$

Avec,

η_{elec} l'efficacité électrique rendant compte des pertes électriques dues aux résistances des différentes couches de la structure.

Les valeurs d'EQE et de WPE des LEDS UV-C actuellement commercialisables atteignent des valeurs de 6,4% et 4,1% respectivement, tandis que les LEDs bleues dépassent les 80% que ce soit pour l'EQE mais aussi le WPE [27]. Ces faibles valeurs enregistrées pour les LEDS UV-C offrent des marges d'amélioration notamment en comparaison avec les lampes à mercure dont les valeurs de WPE se situe entre 15% et 35% [54]. Néanmoins, il n'existe pas une cause unique pouvant expliquer ces faibles rendements, étant donné que plusieurs d'entre elles sont entre-liées : par exemple, l'efficacité radiative ne dépend pas seulement de la qualité cristalline des puits quantiques AlGaN, mais aussi du design des puits quantiques ainsi que de leur état de contrainte. De plus, la forte résistivité des couches dopées p engendre de fortes résistances de contact notamment à plus fort taux d'Al, constituant un frein pour le WPE, étant donné que de plus fortes tensions doivent être appliquées aux bornes du dispositif. Analysons plus en détail les verrous technologiques des structures à base d'AlGaN expliquant ces faibles rendements.

1.3.3 Verrous technologiques de l'AlGaN à fort taux d'Al

La structure des LEDs (quelle que soit leur longueur d'onde d'émission) repose sur le fait que le matériau de base de la structure puisse être dopé n et p. Mais ces dopages sont très délicats pour les semi-conducteurs à large bande interdite tels que l'AlGaN à fort taux d'Al.

Le dopage de type n par Si de l' $Al_xGa_{1-x}N$ est effectif pour des taux x d'Al dans l'alliage allant jusqu'à 80%, mais devient moins efficace pour des taux supérieurs [55].

Le dopage de type p est quant à lui l'un des freins les plus problématiques pour les structures à base d'AlGaN. La faible conductivité des couches de type p limite les performances électro-optiques des LEDs UV, à travers notamment une faible injection des trous dans la zone active. De plus, une couche de contact p-GaN est couramment utilisée pour améliorer le rendement d'injection dans la structure, étant donné la forte résistivité des couches p-AlGaN. Néanmoins, cette couche GaN dopée p n'est pas optimale pour des LEDs UV émettant à des longueurs d'onde inférieures à 363 nm à cause de l'absorption du GaN. Récemment, un EQE de 20% pour une longueur d'onde d'émission à 275 nm a été atteint en remplaçant la couche de contact p-GaN par une couche réfléchive déposée directement sur la couche p-AlGaN [52].

Les LEDs à base d'InGaN atteignent des efficacités d'extraction de plus de 85%, pendant que celles des LEDs UV n'excèdent pas les 25% dans le meilleur des cas [27].

L'amélioration du dopage de type p de l'AlGaN permettrait donc de réduire le gap entre les performances des LEDs visibles et UV.

Dans les deux sous parties suivantes, nous comprendrons les origines des limitations des dopages n et p.

1.3.3.1 Dopage de type n

Le dopage de type n de l' $Al_xGa_{1-x}N$ par Si est efficace pour une large composition x d'Al avec des résistances de couches inférieures à $10^{-2}\Omega cm$ [55]. Mais une augmentation de cette

résistivité a été reportée pour des taux d'Al supérieurs à 80% [27].

Cette augmentation de la résistivité est corrélée à une diminution des électrons libres lorsque le taux d'Al augmente : cette diminution a été attribuée à une augmentation de l'énergie d'ionisation des dopants Si qui passe de 15 meV pour $x < 80\%$ à 255 meV pour de l'AlN ainsi qu'à l'augmentation de la concentration de défauts dits *défauts de compensation* tels que l'oxygène, qui se place dans un site azote [56] ou des lacunes dites cationiques telles que V_{Al} . Ces lacunes sont d'autant plus importantes que le taux d'Al augmente dans les couches AlGaN, expliquant une baisse de conductivité à plus fort taux d'Al. Ces défauts de compensation agissent comme des accepteurs et piègent les électrons résultant de l'ionisation des atomes Si [57]. De plus, le dopage par les éléments du groupe IV est assez complexe étant donné que les atomes dopants peuvent se placer dans des sites cationiques, et seront à ce moment là des donneurs, mais aussi dans des sites anioniques et seront des accepteurs. Ce phénomène s'appelle "*auto compensation*" signifiant une incorporation simultanée dans les deux sites. Il se produit pour le cas des dopants Si, les atomes accepteurs Si vont alors capter les électrons préalablement obtenus lors de l'ionisation des atomes Si donneurs [58] et [59].

Des optimisations de conditions de croissance telles que le rapport de SiH_4/III ou du codopage Si avec In ont été reportés et témoignent de l'amélioration du dopage de type n pour des couches AlGaN à très fort taux d'Al [60] [55].

1.3.3.2 Dopage de type p

Le dopage de type p constitue l'un des freins les plus problématiques pour les nitrures d'éléments III notamment pour les semi-conducteurs à grand gap tels que l'AlGaN à fort taux d'Al. Il a été montré que plus le taux d'Al augmentait, et plus la résistivité de la couche AlGaN diminuait dû à une baisse de la concentration des trous libres. Ceci s'explique par le fait que l'énergie d'ionisation des atomes Mg augmente avec le taux d'Al, passant de 160 meV pour du GaN à 510 meV pour de l'AlN (cf. figure 1.23) [61].

La faible concentration en trous libres limite l'efficacité d'injection dans les puits quantiques et augmente la résistivité des couches dopées type p. L'une des techniques les plus intuitives pour améliorer le niveau de dopage est d'augmenter la concentration des dopants Mg. Néanmoins, cette technique peut introduire de nouvelles problématiques limitant encore plus le dopage p. En effet, une incorporation excessive d'atomes Mg peut causer la génération de défauts structuraux tels que les inversions de domaines ou l'introduction de fautes d'empilements dus à la formation de complexes Mg_3N_2 . Ces complexes résultent d'une mauvaise solubilité du Mg dans les matrices GaN et AlGaN donnant lieu à une compétition entre l'incorporation du Mg et la formation de complexes Mg-N [63]. De plus, des défauts de compensation type hydrogène ou lacunes d'azote peuvent capter les trous obtenus par ionisation des atomes Mg, limitant donc le niveau de dopage. Ces lacunes d'azote ont des énergies de formation plus faibles dans des couches d'AlGaN que dans des couches de GaN. S'ajoutent à ceci que les atomes hydrogène sont fortement présents lors de la croissance par MOCVD, dont l'énergie de formation est plus faible que celle des lacunes d'azote. Les effets de compensation seront donc plus importants pour le cas de l'AlGaN, et se feront majoritairement par le biais des atomes hydrogène [57]. Des complexes Mg-H peuvent

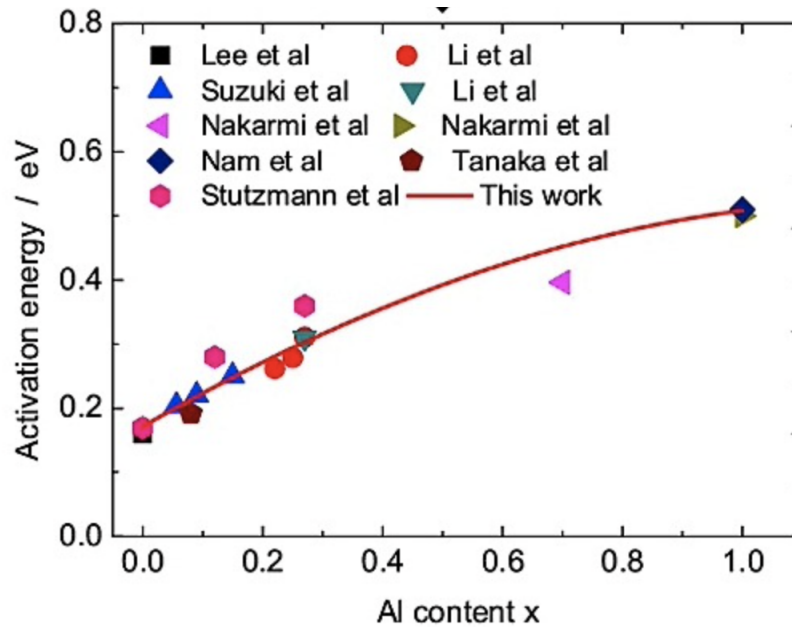


FIGURE 1.23 – Energie d’ionisation des atomes Mg en fonction de la teneur en Al dans l’alliage AlGaN [62].

aussi se former au cours de la croissance des couches GaN ou AlGaN dopées type p, rendant le dopage moins actif, mais des recuits post croissance permettent de casser ces liaisons, libérant ainsi les atomes Mg.

Des optimisations de conditions de croissance de couches AlGaN dopées Mg ont été réalisées pour diminuer la résistivité des couches. Tout d’abord, des études en fonction du flux d’ammoniac et donc du rapport V/III ont montré qu’il existerait un rapport optimal permettant de limiter la formation de lacunes d’azote constituant des défauts de compensation. De plus, comme énoncé ci dessus, une concentration de Mg trop élevée serait néfaste pour le dopage de type p. Une concentration de Mg optimale va pouvoir réduire la présence de défauts structuraux. Enfin, une technique dite Mg-delta doping, consistant à utiliser une croissance pulsée pour la croissance de la couche AlGaN dopée p, en ouvrant et fermant cycliquement les organos métalliques et la source Cp_2Mg du magnésium, alors que la ligne d’ammoniac resterait ouverte pendant toute la durée de croissance. Ainsi la formation de défauts structuraux serait moins importante avec une augmentation de la concentration en trous libres [29]. Malgré ces approches différentes pour améliorer les niveaux de dopage, il a été montré qu’une concentration en trous libres supérieure à $10^{18}cm^{-3}$ pour un taux d’Al supérieur à 40% n’est pas possible en ne faisant que des optimisations de conditions de croissance. [29].

Des optimisations de structures telles que le remplacement des couches bulk AlGaN dopées Mg par des super réseaux $AlN/Al_{0.75}Ga_{0.25}N$ dopés Mg avec un taux d’Al moyen de 80% ont permis d’atteindre des valeurs de concentration en trous libres de plus de $10^{18}cm^{-3}$ grâce à une diminution de l’énergie d’ionisation des atomes accepteurs Mg, passant de 400 meV pour des couches $Al_{0.8}Ga_{0.2}N$ à des valeurs entre 40 - 67 meV pour les super réseaux. Cette nette diminution d’énergie d’ionisation est due à la forte polarisation spontanée et piézoélectrique

entraînant une courbure de bandes des couche AlN et AlGaN et permettant ainsi donc une accumulation des trous aux interfaces $AlN/Al_{0.75}Ga_{0.25}N$ [64].

Les jonctions tunnels offrent une nouvelle approche pour améliorer l'injection des trous dans la zone active d'une structure LED et ont donc été explorées pour les insérer dans des LEDs UV. Ces structures impliquent des jonctions fortement dopées n et p (de manière dégénérative). Elles permettraient par la même occasion de s'affranchir de l'utilisation de la couche de contact p-GaN responsable d'une forte absorption des photons UV dont l'énergie est inférieure à 363nm.

La probabilité que l'effet tunnel se produise dépend fortement de l'énergie de la barrière et de la largeur de la zone de déplétion à traverser. Plus le niveau de dopage augmente et plus fine sera la zone de déplétion augmentant ainsi la probabilité de transfert par effet tunnel. Les semiconducteurs à large bande interdite tels que l'AlGaN présentent des probabilités de tunnelling plus faibles que d'autres semiconducteurs comme le Si, GaAs ou Ge par exemple, à moins qu'ils ne soient fortement dopés.

Des couches n++ AlGaN et p++ AlGaN sont utilisées pour former une jonction tunnel compatible avec la structure de LEDs UV. L'insertion d'une couche GaN ou InGaN dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques couches mono-atomiques permettrait une réduction de la barrière d'énergie à traverser par les porteurs de charge du fait de la courbure de bande due au QCSE. L'application d'un courant direct va permettre une injection plus efficace des trous dans la zone active du dispositif UV [65] [19]. Un exemple de structure UV avec et sans JT est schématisé sur la figure 1.24.

Différentes stratégies concernant la croissance de ces jonctions tunnels ont vu le jour pour permettre une meilleure injection des trous dans la zone active, telle qu'une introduction d'une couche d'insertion GaN ou InGaN entre les deux semiconducteurs fortement dopés, et/ou procéder à une croissance dite hybride, c'est à dire combiner des techniques de croissance par MOCVD et MBE pour réduire au maximum la passivation des atomes Mg par hydrogène fortement présent lors de la croissance par MOCVD et doper de type n l'AlGaN par Ge plutôt que par Si tel qu'il est courant de faire pour obtenir une meilleure efficacité de dopage n à fort dopage [66] [67] [68].

1.3.3.3 Défauts ponctuels

Lors de l'excitation de matériaux bulk GaN, AlN ou AlGaN par une énergie d'excitation supérieure à l'énergie de gap du matériau, différentes transitions optiques peuvent être observées. La présence de défauts dans les couches sont à l'origine d'introduction de niveaux intermédiaires dans le gap du semi-conducteur, les excitons pouvant être piégés dans ces fluctuations de potentiel entraînant des émissions de photons à différentes énergies. La luminescence de couches de GaN met en évidence la présence d'un pic à une énergie de 2.1 eV correspondant à une bande jaune appelée yellow line. Le même phénomène est observé pour le cas de l'AlN à une énergie de 3.4 eV. Ce pic est appelé Violet line. Ces pics parasites sont attribués à la présence de lacunes cationiques et de leurs complexes associés : V_{Ga} et $V_{Ga} - O_N$ pour le cas du GaN et V_{Al} pour le cas de l'AlN [25]. Ils sont issus de recombinaisons dites DAP c'est à dire des recombinaisons

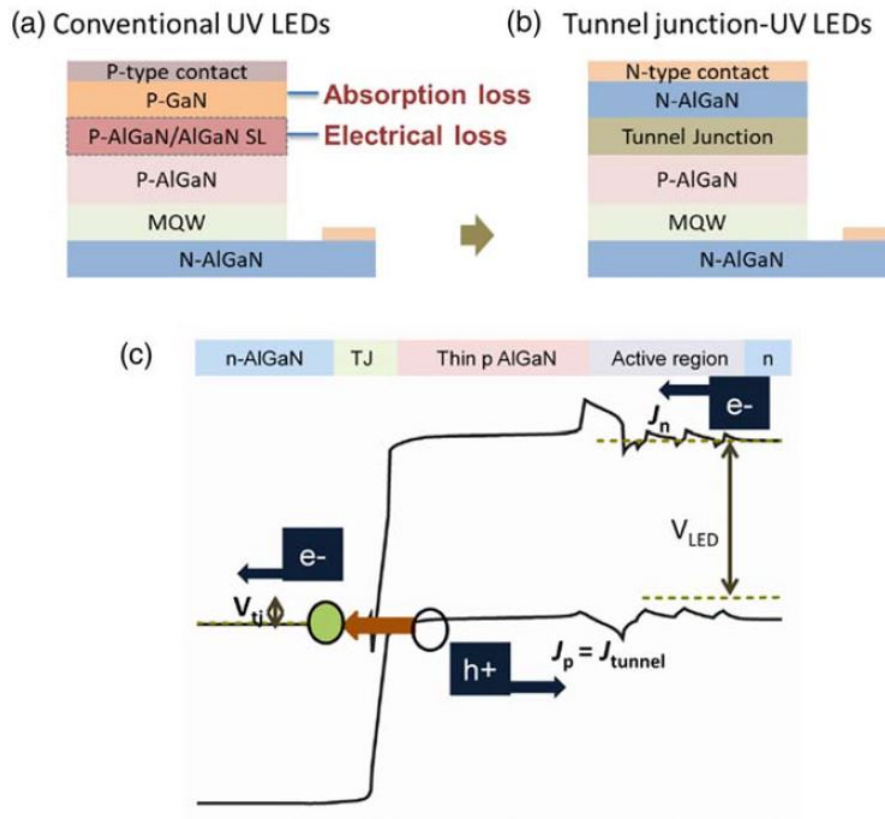


FIGURE 1.24 – Comparaison schématique entre (a) une LED UV conventionnelle et (b) une LED UV avec une jonction tunnel. (c) Diagramme de bande d’une jonction tunnel intégrée à une structure LED aux bornes de laquelle un courant direct a été appliqué [65].

entre donneur et accepteurs, introduits par les défauts [69].

Il en est de même pour le cas de couches AlGaN : lorsque la teneur en Al augmente, l’énergie de formation des lacunes cationiques diminue et leur formation devient alors favorable comme expliqué dans le paragraphe précédent portant sur le dopage de type p, ces lacunes se comportant aussi comme des défauts de compensation. La densité de ces lacunes est d’autant plus importante que la concentration en impuretés oxygène est élevée. A ceci s’ajoutent les atomes carbone, qui se placent dans des sites d’azote et peuvent créer des pics parasites pour le cas de l’AlGaN ou des bandes d’absorption. Tel est le cas pour les couches bulk d’AlN absorbant dans la gamme des UV-C à une énergie de 4.7 eV à cause de la présence d’impuretés de carbone [70].

Ces lacunes cationiques et leurs complexes avec l’oxygène vont alors être responsables de l’apparition de pics parasites correspondant à des transitions d’impuretés profondes dites *deep impurity transition*. L’intensité de ces pics est d’autant plus importante que la densité de défauts est élevée [69]. Les différentes transitions possibles lors d’une excitation sont schématisées dans la figure 1.25.

Un spectre PL à température ambiante et basse température de puits quantiques $Al_{0.4}Ga_{0.6}N$ / $Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ crus sur un buffer $Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ sur template AlN sur saphir se trouve sur la figure 1.26. On remarque la présence d’une bande bleue aux deux températures caractéristiques d’impuretés présentes dans les différentes couches de la structures. Nous détaillerons plus ces

explications au cours du troisième chapitre de cette thèse.

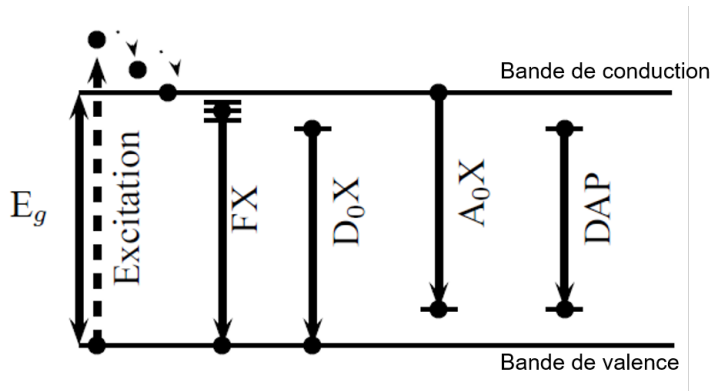


FIGURE 1.25 – Schéma montrant les différentes possibilités de transition dans un semi-conducteur après excitation - les niveaux intermédiaires dans le gap étant introduits par des défauts : FX correspond à la désexcitation de l'exciton libre, D_0X ou A_0X reliés à la recombinaisons d'excitons liés à un donneur ou un accepteur respectivement, et DAP correspondent aux recombinaisons donneur-accepteur.

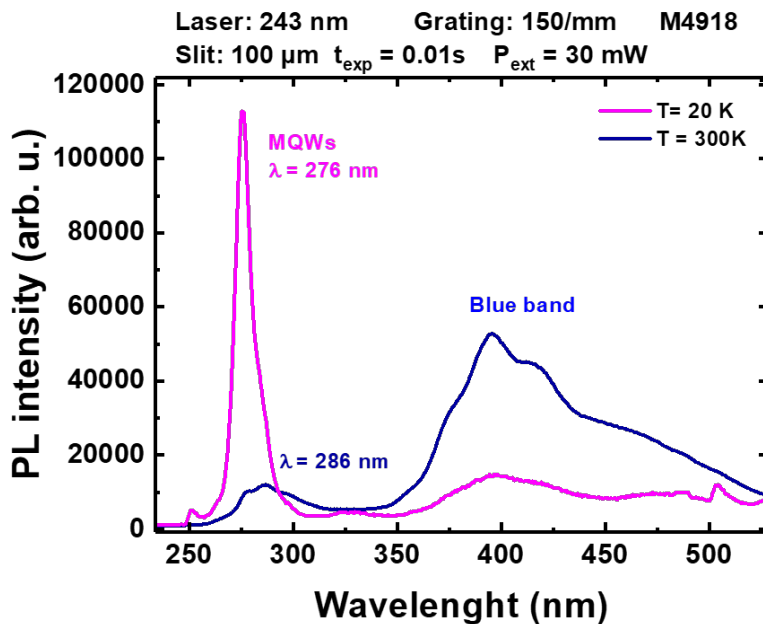


FIGURE 1.26 – Spectres PL de puits quantiques $Al_{0.4}Ga_{0.6}N / Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ à basse température et température ambiante.

La présence de ces défauts est néfaste étant donné qu'ils peuvent se comporter comme défauts de compensation limitant l'efficacité du dopage de type n et de type p dans les couches d'AlGaN. Ils introduisent aussi des niveaux d'énergie intermédiaires dans le gap du matériau limitant le rendement quantique interne (IQE) des puits quantiques.

1.3.3.4 Dislocations traversantes

Les couches d'AlGaN sont aussi sujettes à une forte présence de densité de dislocations qui peuvent provenir de l'hétéroépitaxie de l'AlN sur un substrat saphir pour obtenir des templates AlN, mais peuvent aussi être créées au cours de la croissance de la structure à des stades plus ou moins précoces tels que lors de la croissance du buffer d'AlGaN sur un template AlN [19]. Une étude détaillée sur les dislocations dans des couches $Al_{46}Ga_{0.54}N$ a été menée par Massabuau et al. [71]. Celle-ci met en évidence la similarité des types de dislocations dans les couches GaN, InGaN et AlGaN à savoir des dislocations coin et mixtes (dissociées et non dissociées) telles que schématisées sur la figure 1.27. Contrairement aux autres types de dislocations, les dislocations dissociées introduisent des fautes d'empilement dans les couches. En alliant l'AlN et le GaN, la dissociation des dislocations peut être empêchée. Ceci est dû à la ségrégation des atomes Ga et Al autour des dislocations, réduisant leur énergie élastique, celle-ci représentant la force motrice de leur dissociation.

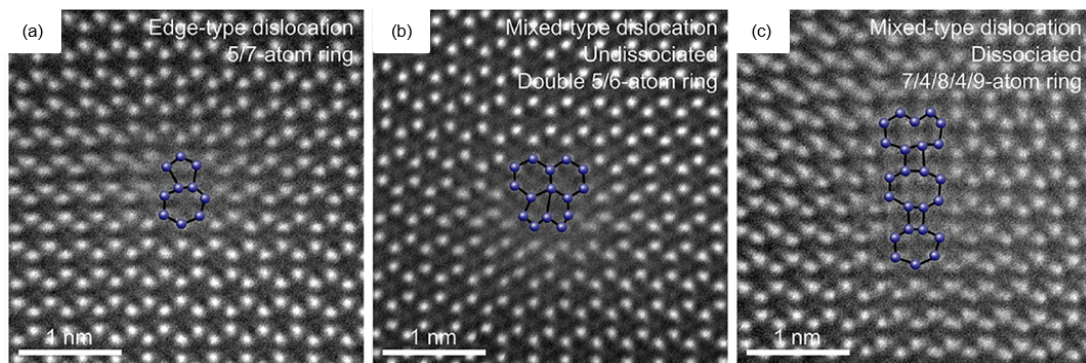


FIGURE 1.27 – Images STEM obtenues en utilisant le détecteur HAADF d'une couche d' $Al_{46}Ga_{0.54}N$ montrant la structure de base des dislocations (a) coin, (b) mixtes non dissociées et (c) mixtes dissociées [71].

Cependant, cette ségrégation de Ga et Al n'améliore pas les propriétés optiques des couches AlGaN contrairement aux couches d'InGaN qui permettent une localisation des porteurs, notamment au niveau des dislocations grâce à la ségrégation des atomes In. La figure 1.28 met en évidence les différences de comportement optiques entre les dislocations présentes dans les couches d'AlGaN et celles dans les couches InGaN : en effet, les cartographies CL en intensité montrent une extinction de luminescence au niveau des dislocations pour l'un et des points avec émission pour l'autre, témoignant d'une localisation des porteurs plus importante au niveau des dislocations dans l'InGaN.

Une densité de dislocations importante est donc néfaste pour les structures UV à base d'AlGaN étant donné qu'elles se comportent comme des centres de recombinaisons non radiatifs [27].

La figure 1.29 montre l'évolution de l'IQE en fonction de la densité de dislocations (DD) du buffer AlGaN pour différentes longueurs d'onde d'émission : de 230 nm à 350 nm. On remarque une augmentation des valeurs d'IQE passant de 4% à 64% en diminuant la densité de dislocations de $6.10^9 cm^{-2}$ à $2.10^8 cm^{-2}$, ceci étant dû à une réduction du nombre de centres de recombinaisons

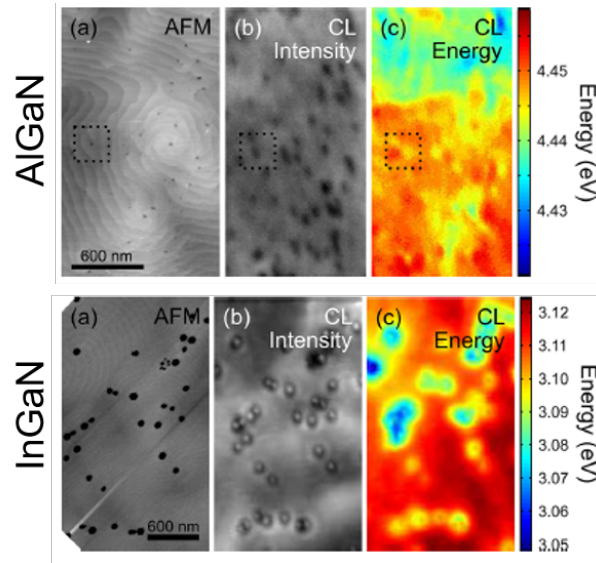


FIGURE 1.28 – (a) Images AFM, (b) cartographie d'intensité intégrée de CL et (c) d'énergie d'émission de couches AlGaN et InGaN respectivement [71]

non radiatifs.

Des valeurs d'IQE obtenues par le groupe de J.Brault [72] en utilisant des boîtes quantiques $Al_yGa_{1-y}N$ ont été rajoutées à la figure 1.29. Celles ci ont été crues par MBE. Grâce à une modulation du taux d'Al y des boîtes quantiques, de la composition x en Al et de l'épaisseur de la couche sous jacente $Al_xGa_{1-x}N$, des émissions dans les trois gammes de l'UV ont pu être obtenues avec des valeurs d'IQE de 5%, 10% et 20% dans les gammes des UV-A, UV-B et UV-C, respectivement, malgré une densité de dislocations de $10^{10}cm^{-2}$. Ces valeurs d'IQE plus importantes que celles de puits quantiques planaires mettent en avant les avantages de l'utilisation des boîtes quantiques permettant un confinement plus important des porteurs de charges, les empêchant de se recombiner au niveau de centres de recombinaisons non radiatifs.

1.3.3.5 Extraction de la lumière

Une amélioration de l'efficacité d'extraction permettrait d'augmenter les valeurs d'EQE et WPE jusque là assez limitées pour les LEDs UV. Ce faible rendement d'extraction des LEDs UV-B et UV-C notamment est dû à l'absorption des photons UV émis par les puits quantiques de la structure UV dans la couche de contact p-GaN. Cette dernière permettrait d'augmenter l'efficacité d'injection des porteurs étant donné la forte résistivité des couches p-AlGaN dopées p, mais compromettrait l'extraction pour des longueurs d'onde inférieures à 363 nm [19]. Un EQE de 20% a néanmoins été obtenu pour une longueur d'onde de 275nm [52]. Pour cela, une couche de contact transparente p-AlGaN a remplacé la couche de contact absorbante p-GaN et une électrode miroir Rh a été utilisée pour maximiser l'extraction. A ceci s'ajoute l'utilisation d'un template AlN sur saphir patterné dit PSS ainsi qu'une résine d'encapsulation. Ces optimisations de structures de LEDs UV ont permis d'augmenter l'EQE de 4.3% à 20%.

Ainsi, l'utilisation de couches de contact transparentes à l'UV et réfléchives sont nécessaires

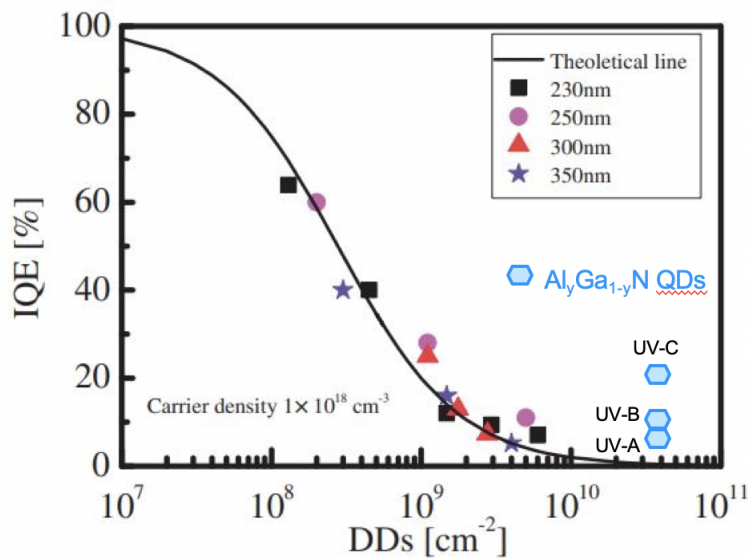


FIGURE 1.29 – IQE en fonction de la DD dans le buffer AlGaN pour une densité de porteur de charge de 1.10^8 cm^{-3} [73]. Les valeurs d'IQE obtenues avec des boîtes quantiques AlGaN ont également été rajoutées [72].

pour améliorer l'extraction des photons UV : un EQE à 20% a été ainsi obtenu pour une longueur d'onde de 275nm [52].

S'ajoute à ceci la forte dépendance de l'efficacité d'extraction de la polarisation optique de la lumière au sein de la structure. Pour la plupart des LEDs opérant dans le visible ou proche infrarouge, la lumière est principalement polarisée transverse électrique TE ($E \perp c$). Cependant, pour les LEDs UV, cette polarisation passe du mode TE au mode transverse magnétique TM ($E \parallel c$) lorsque le taux d'Al augmente.

Pour les structures LEDs crues sur des substrats d'orientation c , la direction de polarisation TE (TM) correspond au champ électrique perpendiculaire (parallèle) à l'axe c . La polarisation TE se propage principalement dans le sens vertical et peut ainsi s'échapper de la LED plus facilement que la polarisation TM, qui, quant à elle se propage dans les directions latérales. Par conséquent elle subit de nombreuses réflexions au sein de la structure. De ce fait, l'efficacité d'extraction sera d'autant plus faible que la contribution de la polarisation TM augmente. Pour le cas des LEDs UV, lorsque le taux d'Al augmente, une réorganisation des bandes de valence se fait en faisant passer la polarisation de TE à TM [27], réduisant donc la quantité de photons collectées en sortie du dispositif UV [74].

Pour contrecarrer cette problématique de polarisation de la lumière, il a été montré dans les travaux de Reich et al. [74] que le maintien de contraintes compressives dans les puits quantiques ainsi qu'un taux élevé d'aluminium dans les barrières permettraient de garder une prédominance de polarisation TE pour des longueurs d'onde allant jusqu'à 239 nm. D'autres stratégies ont vu le jour pour pouvoir collecter les photons de polarisation TM parmi lesquelles figurent une pixélisation des LEDs UV en forme hexagonale ou pyramidale ou en toute autre forme avec des

facettes inclinées permettant aux photons de polarisation TM de plus facilement s'échapper de la structure, améliorant donc l'efficacité d'extraction.

1.3.3.6 Localisation des porteurs dans les puits quantiques AlGaIn/AlGaIn

La localisation des porteurs permet d'améliorer l'efficacité radiative de dispositifs émissifs telles que les LEDs. Ces localisations sont rendues possibles grâce à des fluctuations d'épaisseurs et de compositions à l'origine d'états localisés créant des fluctuations de potentiel. Ces dernières vont empêcher les porteurs de charges de se recombiner au niveau de défauts augmentant ainsi le rendement quantique interne des puits quantiques. Les valeurs d'IQE obtenues pour des LEDs bleues planaires à base d'InGaIn peut atteindre les 90% malgré une densité de dislocations et de défauts importantes introduits au cours de l'hétéroépitaxie de la structure LED. Ces valeurs d'IQE importantes sont possibles grâce à ces états localisés. Cependant, pour le cas de puits quantiques AlGaIn/AlGaIn, les fluctuations en composition sont très faibles en comparaison avec celles observées pour les puits quantiques InGaIn/GaIn. Cette partie sera développée et expliquée plus en détail au début du troisième chapitre de cette thèse portant sur la croissance des puits quantiques AlGaIn/AlGaIn.

1.4 Croissance des couches minces par MOCVD

La croissance par MOCVD pour *metalorganic chemical vapor deposition* est la technique de croissance de couches minces qu'on adoptera pour nos travaux dans le cadre de cette thèse. Pour cela, un réacteur AIXTRON vertical 6x2" sera utilisé. Au cours de la croissance, seul le substrat au sein du réacteur est chauffé et maintenu à la température de croissance. La croissance par MOCVD se fait, dans notre cas, à travers l'apport d'éléments du groupe III et V du tableau périodique. Les précurseurs utilisés pour les éléments du groupe III sont constitués par la combinaison d'une chaîne carbonée (C-H) et d'un métal tel que le gallium, aluminium ou indium. Nous utiliserons pour nos croissance du triméthylgallium TMGa ou triéthylgallium TEGa pour l'apport du Ga et du triméthylaluminium TMAI pour celui de l'Al. L'ammoniac NH_3 sera la source de l'azote. Ces précurseurs sont introduits séparément dans la chambre de croissance pour plus de contrôle des paramètres de croissance. Ils sont acheminés vers les substrats par le biais de l'hydrogène ou de l'azote ou par le mélange des deux. La croissance se fait à l'interface entre la phase vapeur et le substrat. Ensuite, ils subissent une pyrolyse, c'est à dire une décomposition thermiquement activée pendant laquelle les chaînes carbonées se détachent des métaux, avant de s'adsorber et diffuser à la surface du substrat. La figure 1.30 schématise le processus de croissance par MOCVD. Néanmoins, il s'agit d'un schéma très simplifié en comparaison avec les vrais processus chimiques qui prennent place au sein du réacteur, à savoir les réactions parasites en phase vapeur, les mécanismes d'adsorption et diffusion à la surface du substrat. S'ajoute à ceci une incorporation possible d'impuretés telles que le carbone ou oxygène entraînant un dopage non intentionnel.

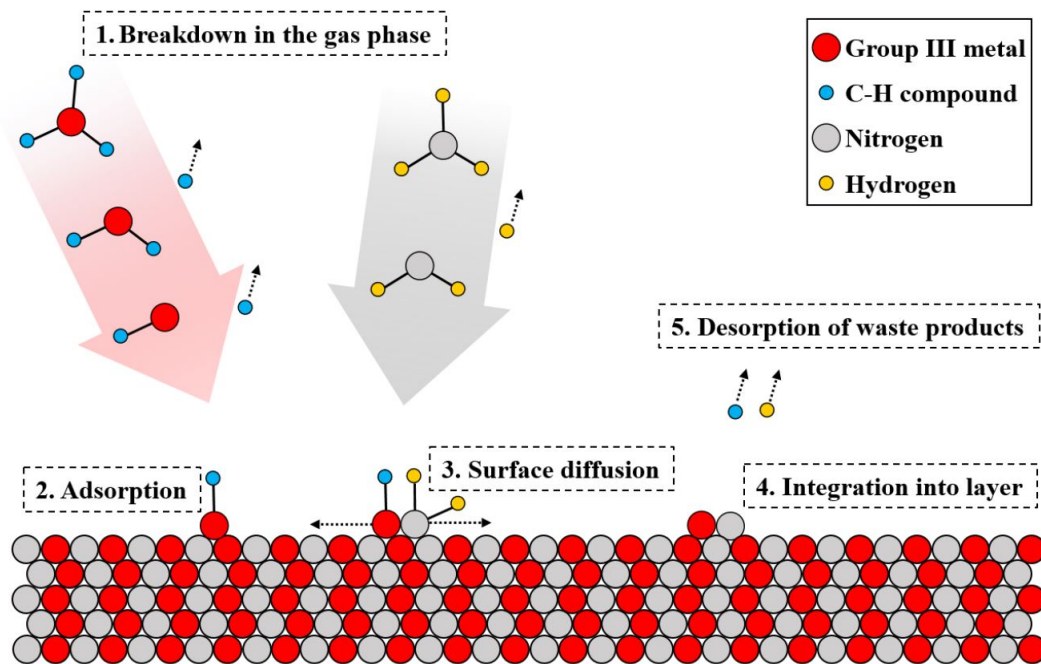


FIGURE 1.30 – Processus de croissance par MOCVD.

1.5 Caractérisation de couches AlGaN

1.5.1 Caractérisations par microscopie

1.5.1.1 Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique ou AFM est une technique de caractérisation non destructive permettant de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon par le biais d'une pointe placée à l'extrémité d'un levier. Au cours de cette thèse, toutes les acquisitions AFM ont été obtenues sur un AFM Bruker Dimension ICON en mode Tapping™ avec une pointe Bruker, modèle OTESPA-R3 [75]. Ce mode oscillant à contact intermittent consiste à réaliser une image AFM en maintenant constante l'amplitude de vibration du levier pendant le balayage.

La figure 1.31 représente un exemple de morphologie de surface obtenue par AFM sur une couche d'AlGaN à 70% pour des aires de balayage de $25 \mu\text{m}^2$ et $1 \mu\text{m}^2$. On observe bien une morphologie en avancée de bord de marche avec des marches bien définies, ainsi qu'une croissance en spirale. La discussion sur les morphologies de surface des couches d'AlGaN se fera dans le chapitre 2.

1.5.1.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage ou MEB est une technique de caractérisation permettant d'observer la topographie de surfaces. Pour cela, un faisceau d'électrons, dont la tension d'accélération peut être modulée, balaye la surface de l'échantillon à analyser. En réponse à ceci, la surface émet des particules pouvant être des électrons secondaires, rétrodiffusés, d'Auger ou des rayons X, délivrant chacun différentes informations sur la constitution de l'échantillon. Ces

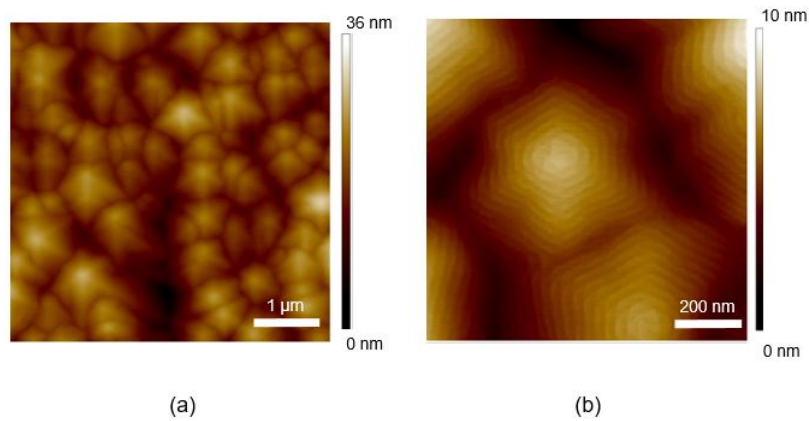


FIGURE 1.31 – Images AFM d’une couche AlGaN à 70% d’Al pour un scan de (a) $5 \mu\text{m} * 5 \mu\text{m}$ et (b) un scan de $1 \mu\text{m} * 1 \mu\text{m}$.

particules vont par la suite être collectées par différents détecteurs pour construire une image de la surface caractérisée.

Electrons secondaires

Les électrons primaires du faisceau d’électrons vont interagir avec les atomes de la surface de l’échantillon en cédant une partie de leur énergie à un électron de la bande de conduction des atomes surfaciques. S’ensuit alors une ionisation de cet électron appelé électron secondaire.

Ces électrons secondaires sont émis par les couches surfaciques de l’échantillon. Ils sont ensuite collectés par des détecteurs type *InLens* ou *SE2* qui permettent d’observer le contraste topographique, ceci étant dû à la variation de la quantité d’électrons secondaires qui dépend fortement de la morphologie de surface de l’échantillon analysé. La figure 1.32 montre un exemple d’images MEB obtenues en utilisant les détecteurs *InLens* et *SE2*. De part leur position dans le MEB, les images présentent des reliefs pour le cas du détecteur *SE2* et une représentation lisse pour le détecteur *InLens*.

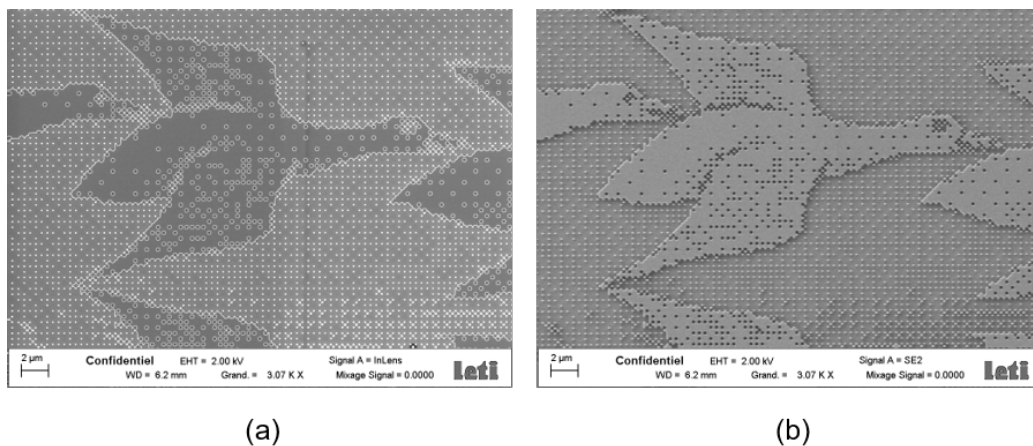


FIGURE 1.32 – Images MEB obtenues avec (a) le détecteur *InLens* et (b) le détecteur *SE2*.

Electrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés résultent de l'interaction des électrons primaires du faisceau d'électrons avec les noyaux des atomes de l'échantillon. Ces électrons rétrodiffusés, dont l'énergie est supérieure à celle des électrons secondaires, sont sensibles aux numéros atomiques des atomes constituant l'échantillon. De ce fait, les atomes les plus lourds réémettent plus d'électrons que les atomes plus légers. Le détecteur *BSD* permet l'imagerie du contraste des matériaux, de l'orientation cristalline mais aussi de la topographie (1.33).

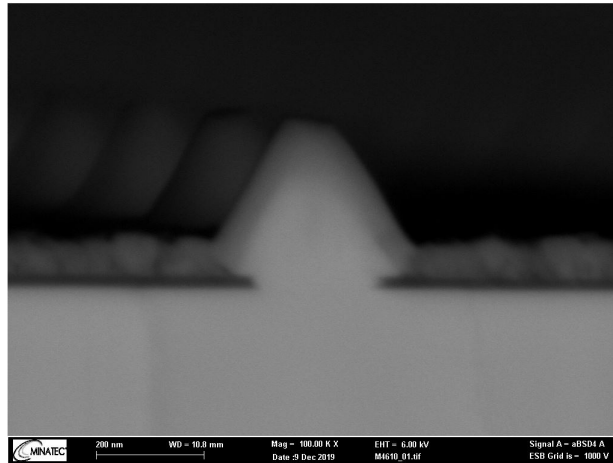


FIGURE 1.33 – Image MEB en cross section d'une pyramide GaN / AlGaN observée avec le détecteur BSD.

1.5.1.3 Spectrométrie à dispersion d'énergie

La spectrométrie à dispersion d'énergie, couplée au MEB, permet la détermination de la composition chimique de la surface d'un échantillon. Cette technique de caractérisation consiste à analyser des rayons X générés par un échantillon soumis à un faisceau d'électron provenant du canon à électrons d'un MEB. L'émission des rayonnements X provient, du fait de l'interaction des électrons primaires avec les atomes de la surface, de la décroissance radiative d'un état ionisé d'un atome. Ces rayons X sont collectés par un détecteur adéquat qui va les trier selon leur énergie. Chaque valeur d'énergie étant caractéristique d'un niveau d'énergie d'un élément chimique, il est possible d'identifier les éléments contenus dans la matière.

Il est aussi possible d'obtenir des cartographies. Ceci va permettre d'obtenir une information sur la répartition des différents éléments comme schématisé sur la figure 1.34 dans laquelle nous remarquons une présence d'Al (couleur bleue) plus importante sur les bords de la pyramide qu'à l'intérieur, constitué principalement de GaN.

1.5.1.4 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission est une technique de caractérisation qui permet d'étudier le matériau à l'échelle atomique. Le principe du microscope électronique à transmission

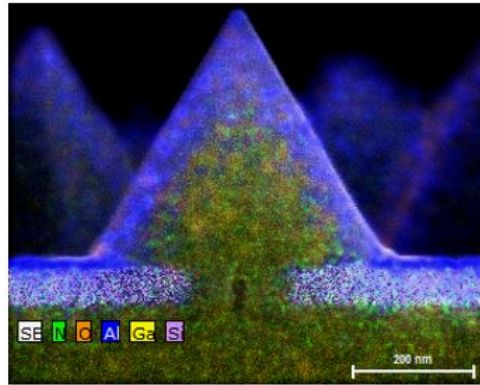


FIGURE 1.34 – Cartographie EDX d'une pyramide AlGaN en cross section - mise en évidence des différents éléments chimiques par des couleurs différentes.

repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons accélérés à haute énergie et l'échantillon. Celui-ci possédant une faible épaisseur (de l'ordre de 100 nm), une fraction des électrons va pouvoir traverser l'échantillon, tout en ayant assez interagi avec ses atomes pour offrir un large panel d'informations tel que nature, composition et propriétés physiques du matériau.

Dans le cadre de cette thèse, les échantillons ont été observés en mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy). Il consiste à focaliser le faisceau d'électrons en une petite sonde à l'aide d'un système condenseur, et à balayer la surface pour obtenir des informations point par point. Le signal est recueilli par différents détecteurs, et l'image est reconstruite numériquement. Les différents détecteurs utilisés sont les suivants : BF (Bright Field), ADF (Annular Dark Field) et HAADF (High Angular Annular Dark Field) (cf figure 1.35). Les images acquises sur les détecteurs BF et ADF peuvent révéler des différences d'épaisseur et certains contrastes cristallographiques (structure/ orientation cristalline). Les images acquises sur le détecteur HAADF fournissent une image dont le contraste est proportionnel au numéro atomique (Z^2). Les informations obtenues sont de nature chimique. Une préparation d'échantillon doit être faite au préalable afin de les amincir tout en conservant leur structure et en veillant qu'ils soient conducteurs pour permettre le passage des électrons.

1.5.2 Caractérisations optiques

1.5.2.1 Photoluminescence

La photoluminescence est une technique de caractérisation dont le principe repose sur l'excitation d'un matériau, avec un laser dont sa longueur d'onde d'émission correspond à une énergie supérieure à l'énergie de bande interdite du matériau étudié. Les électrons de la bande de valence acquièrent assez d'énergie avec l'absorption des photons délivrés par le laser pour passer à la bande de conduction en laissant derrière eux des trous. Après un court laps de temps, ces électrons se désexcitent en émettant des photons caractéristiques de l'énergie de bande de gap du matériau ou des photons associés à la présence de niveaux profonds ou peu profonds introduits dans la bande interdite par des défauts. Le spectre de photoluminescence permet alors de suivre l'intensité des émissions radiatives en fonction des énergies ou longueurs d'onde des photons

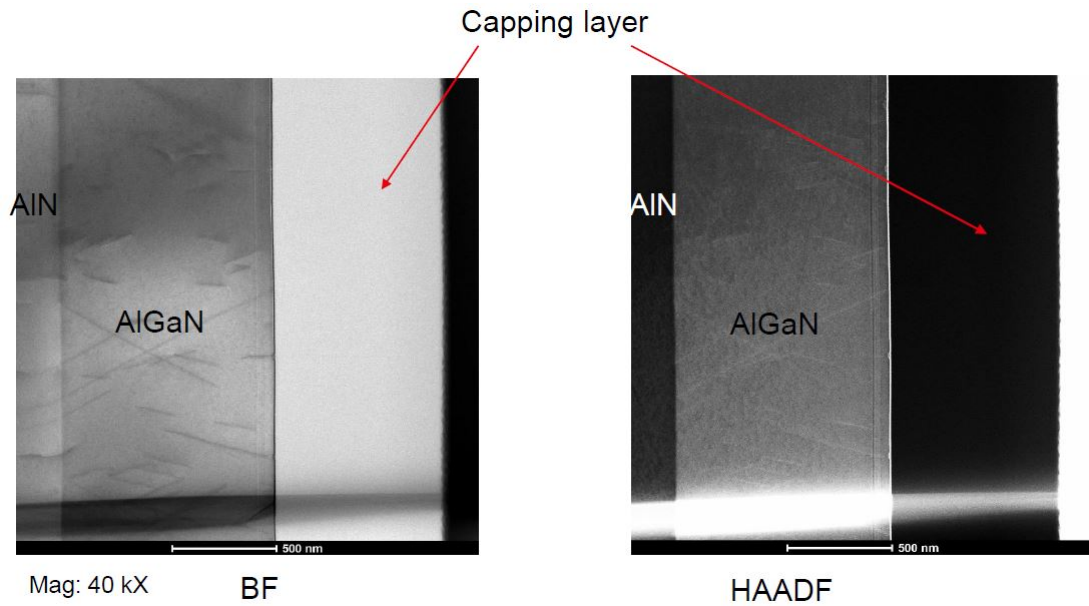


FIGURE 1.35 – Images STEM d’une structure UV en utilisant deux types de détecteurs : BF et HAADF - le capping layer est composé, dans ce cas, de dépôt TeOS et de platine.

émis.

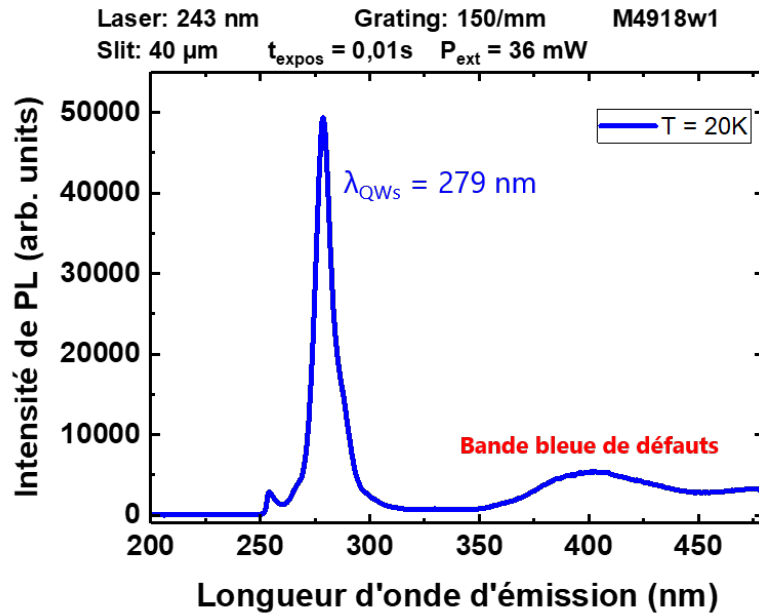


FIGURE 1.36 – Spectre PL de puits quantiques $Al_{40}Ga_{60}N / Al_{70}Ga_{30}N$ à 20K .

La figure 1.36 représente un exemple de spectre obtenu par photoluminescence en utilisant un laser émettant à 243 nm . Le pic principal correspond à l’émission de bord de bande des puits quantiques $Al_{40}Ga_{60}N / Al_{70}Ga_{30}N$ et le second pic met en évidence la présence d’une bande bleue due à la présence de défauts dans ces puits quantiques.

Cette technique de caractérisation nous permet d’avoir les longueurs d’onde d’émission des

structures étudiées ainsi que leur qualité cristalline à travers les pics parasites correspondants aux défauts. De plus, la PL en température permet aussi la déduction de l'impact des canaux non radiatifs présents dans l'échantillon, ainsi que la détermination du rendement quantique interne (IQE). Dans le cadre de cette thèse, un laser UV émettant à 243 nm a été utilisé pour permettre de caractériser nos structures UV émettant dans les UV-C. Ce laser à émission en mode continu et non impulsionnel est constitué de diodes lasers.

1.5.2.2 Cathodoluminescence

Lorsqu'une structure cristalline est bombardée par des électrons via un canon à électrons d'un microscope électronique à balayage, les électrons présents dans la bande de valence acquièrent assez d'énergie pour passer à la bande de conduction : on a alors création d'une paire électron/trous. Ces électrons peuvent se désexciter en émettant des photons caractéristiques de l'énergie de gap du matériau ou peuvent être temporairement piégés par des niveaux intermédiaires introduits dans la bande interdite par des défauts présents dans la structure cristalline. Une fois ces électrons libérés de ces pièges, ils émettent des photons dont la longueur d'onde dépendra de la position du niveau introduit par les défauts dans la bande interdite du matériau.

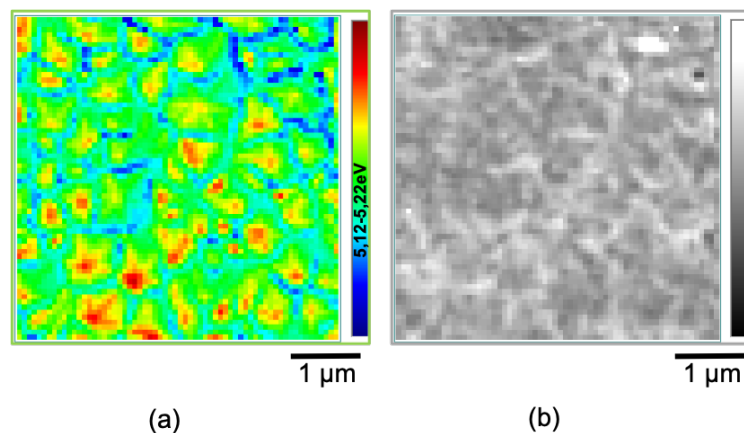


FIGURE 1.37 – (a) Cartographies d'énergie de CL et (b) d'intensité de CL effectuées sur des couches d'AlGaN à 70% d'Al.

La figure 1.37 montre un exemple de cartographies obtenues par CL. Tout d'abord, des cartographies en énergie de CL permettent de donner des informations sur l'homogénéité des couches ainsi que sur leur énergie d'émission. Les cartographies en intensité de CL nous renseignent sur la qualité cristalline de la couche (en intégrant sur la bande d'émission principale qui correspond à l'émission du bord de bande de l'échantillon bulk ou du niveau fondamental du puits quantique) : plus la qualité cristalline est bonne avec de faibles densités de défauts, plus le niveau d'intensité de la cartographie sera intense. Si la couche est de mauvaise qualité cristalline (présence d'une forte densité de dislocations, d'impuretés ou de défauts intrinsèques), le niveau d'intensité de la cartographie sera moins élevé.

Cette technique de caractérisation présente l'intérêt, par rapport à la photoluminescence,

de pouvoir obtenir une information résolue en profondeur via une modulation de la tension d'accélération des électrons ainsi qu'une résolution spatiale pouvant aller jusqu'à 10 nm, et qui est plus faible que celle de la macro PL (80 μm) ou de la micro PL (1 μm). Nous utiliserons la CL fin d'étudier l'homogénéité des couches ainsi que leur intensité d'émission.

1.5.3 Caractérisation chimique : Spectroscopie de masse des ions secondaires

La spectroscopie de masse des ions secondaires ou SIMS est une technique de caractérisation destructive qui consiste à bombarder la surface d'un échantillon avec un faisceau d'ions. La matière est alors pulvérisée et partiellement ionisée. Ces ions sont accélérés vers un spectromètre de masse qui les analyse pour déterminer la composition des couches. De plus, la détermination des profils de concentration des éléments en fonction de l'épaisseur des couches de la structure à analyser est possible du fait de la gravure de l'échantillon par bombardement.

Cette technique nous permettra de déterminer les épaisseurs des couches ainsi que les concentrations en impuretés oxygène carbone et hydrogène mais aussi celles des dopants tels que le Si ou le Mg.

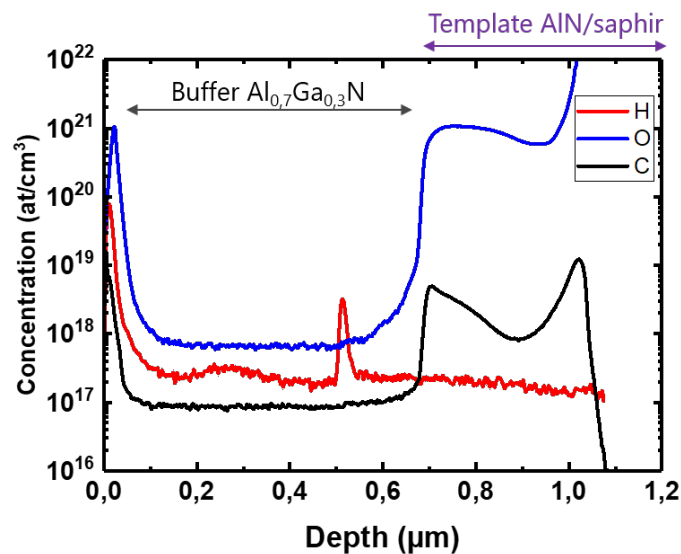


FIGURE 1.38 – Exemple de profils de concentration en Oxygène, Carbone et Hydrogène par SIMS d'une couche AlGaN à 70% d'Al .

La figure 1.38 est un exemple de courbes obtenues par SIMS : Le profil en concentrations d'impuretés oxygène, carbone et hydrogène est donné en fonction de l'épaisseur des couches analysées.

1.5.4 Caractérisation structurale : DRX

La diffraction par rayons X est une technique de caractérisation non destructive. Pour cela, un faisceau de rayons X est diffracté par le cristal à analyser, révélant des informations structurales sur le matériau.

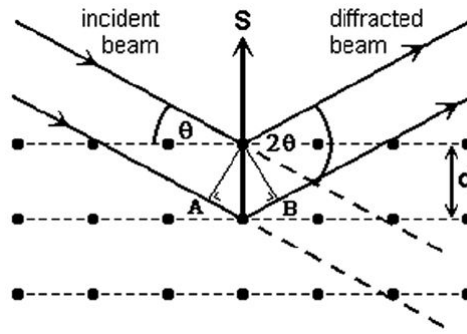


FIGURE 1.39 – Schéma en vue de coupe de plans réticulaires illustrant les conditions nécessaires pour obtenir des diffractions de Bragg [76].

Un cristal est constitué par la répétition périodique, dans les trois directions de l'espace, d'atomes organisés sur des plans dits réticulaires, séparés les uns des autres par une distance d (Figure 1.39 selon un modèle simplifié). Lorsque les rayons X arrivent au niveau des plans réticulaires avec un angle d'incidence θ dit *angle de Bragg*, ils interagissent avec les atomes du cristal en créant des interférences constructives respectant la loi de Bragg énoncée ci dessous :

$$2d\sin\theta = n \times \lambda \quad (1.22)$$

Avec λ la longueur d'onde des rayons X et n un nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion.

Les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon ((0002), (0004)...) donnent lieu à des réflexions dites symétriques, tandis que les plans inclinés engendrent des réflexions asymétriques. Dans l'espace réciproque, l'ensemble de ces plans sont représentés par des points noirs. Un exemple d'une section dans l'espace réciproque d'une couche de GaN orientée selon l'axe c est donné sur la figure 1.40.

La figure 1.41 représente un schéma d'un échantillon monté sur un porte échantillon permettant de visualiser les différents axes de rotation possibles au cours des mesures DRX.

Différents types de scans et d'acquisitions ont été conduits sur les échantillons étudiés dans le cadre de cette thèse :

- ω scan : Dans ce cas là, le détecteur ne bouge pas et l'échantillon subit des rotations autour de l'axe ω . La largeur à mi hauteur du pic principal ou FWHM du spectre obtenu nous renseigne sur la qualité cristalline de la couche, et notamment sur sa mosaïcité : plus la valeur de la FWHM est élevée, plus les angles pour être en condition de diffraction sont différents et moins bonne sera la qualité cristalline. En effet, la mosaïcité traduit les désorientations des germes les uns par rapport aux autres qui peuvent être soit en tilt soit en twist. Ces désorientations sont mesurées grâce à des rocking curve selon les plans symétriques (tilt) ou les plans asymétriques (twist). Plus ces désorientations seront importantes, plus la densité de dislocations dans la couche sera élevée.
- Cartographie dans l'espace réciproque - RSM : Ces cartographies sont obtenues en réalisant plusieurs scans $\omega - 2\theta$ pour différentes valeurs de ω . Au cours des scans $\omega - 2\theta$,

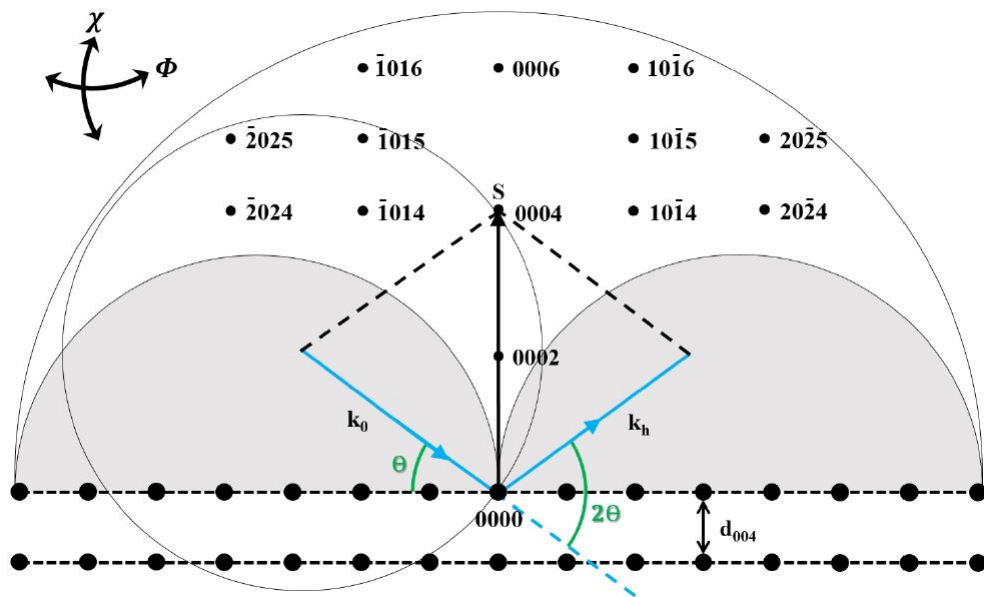


FIGURE 1.40 – Section à travers l'espace réciproque d'une couche GaN. Les régions en gris sont non accessibles par le faisceau de rayons X. k_0 , k_h et S correspondent aux vecteurs incidents, diffractés et diffusés, respectivement. [76].

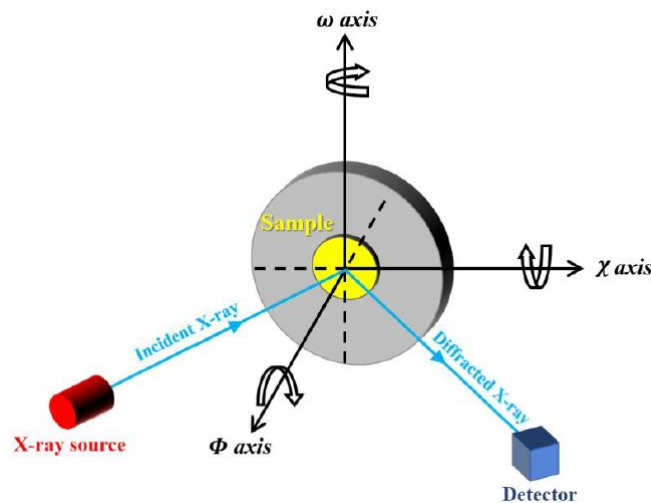


FIGURE 1.41 – Exemple de cadre de référence montrant les angles les plus couramment utilisés.

l'échantillon tourne autour de l'axe ω et le détecteur subit des rotations à des angles égaux à 2θ .

La figure 1.42 montre un exemple d'une cartographie dans l'espace réciproque de couches AlGaN contrainte et relaxée sur substrat GaN représentés par des tâches, L et S, respectivement. S correspond au substrat GaN, et L à la couche AlGaN relaxée ou non, dans le cas présent. Les coordonnées des centres de ces tâches Q_x et Q_y sont inversement proportionnelles aux paramètres de maille a et c dans l'espace réel.

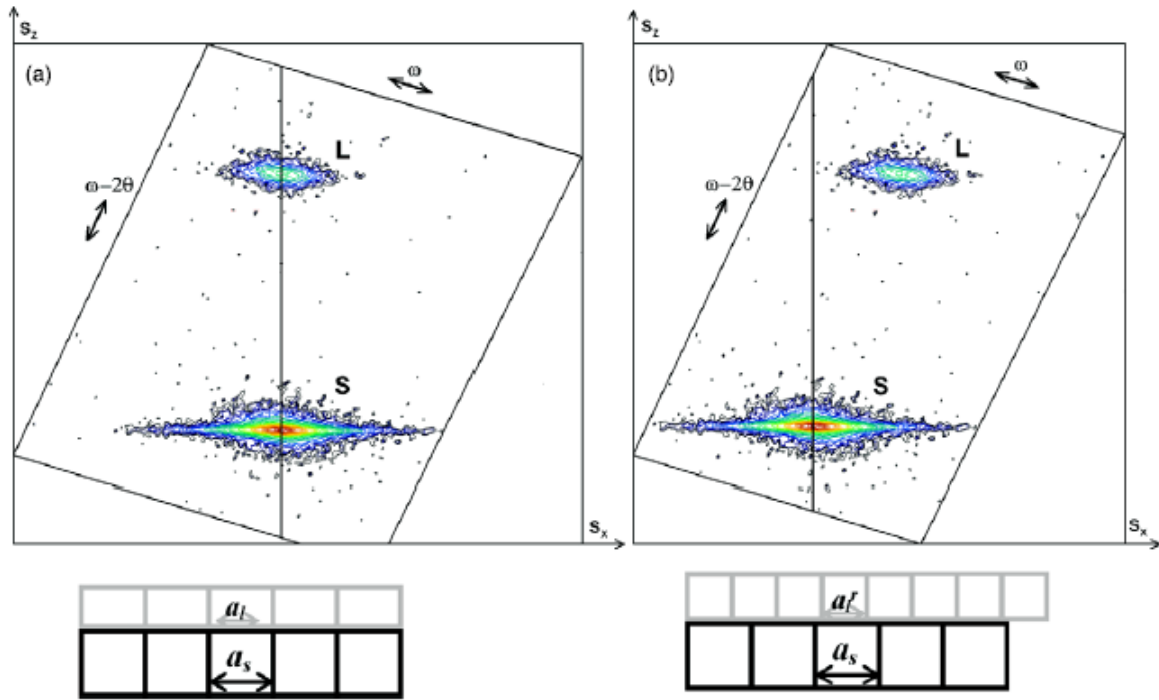


FIGURE 1.42 – Exemple d’une cartographie dans l’espace réciproque (a) d’une couche AlGaIn contrainte et (b) d’une couche AlGaIn relaxée crues sur un substrat GaN (S) La ligne verticale permet d’obtenir le paramètre de maille a du substrat GaN. a_s et a_l correspondent aux paramètres de maille du substrat S et de la couche épitaxiée à sa surface, respectivement.

Ces cartographies nous permettent de remonter aux concentrations x_{Al} des couches $Al_xGa_{1-x}N$ en se basant sur une méthode graphique. Pour cela, les coordonnées $a_{couche}^{mesuré}$ et $a_{substrat}^{mesuré}$ sont reportées sur un graphique dans lequel figurent des courbes d’évolution, pour plusieurs composition x_{Al} , des paramètres de maille a et c en fonction des taux de relaxation.

L’état de contrainte des couches AlGaIn étudiées peuvent aussi être obtenues en se basant sur les cartographies de l’espace réciproque à travers les paramètres de maille a et c des couches mais aussi de ceux du template AlN sur saphir utilisé au cours de la croissance. La formule utilisée pour la détermination du taux de relaxation R est la suivante :

$$R = \frac{(a_{AlGaIn} - a_{AlN})^{mesurés}}{(a_{AlGaIn} - a_{AlN})^{relaxés}} \quad (1.23)$$

Avec $a_{AlGaIn}^{mesuré}$ et $a_{AlN}^{mesuré}$ les paramètres de maille de la couche AlGaIn et AlN, respectivement, donnés par la cartographie RSM. $a_{AlGaIn}^{relaxés}$ et $a_{AlN}^{relaxés}$ les paramètres de maille de l’AlGaIn et AlN, respectivement, complètement relaxés, c’est à dire lorsqu’ils ne subissent aucune contrainte.

1.6 Conclusion et présentation du sujet de thèse

Cette étude bibliographique nous a permis de connaître les notions de base des nitrures d’éléments III de manière générale, puis appliquées au cas de l’AlGaIn, alliage de base nécessaire à la fabrication des LEDs UV. Une teneur en Al importante ($> 50\%$) est requise pour obtenir des

émissions dans la gamme des UV-C. L'état de l'art actuel des LEDs UV-C témoigne des faibles rendements en comparaison avec ceux des LEDs émettant dans le visible notamment des LEDs bleues. Ceci a pour origine les nombreuses problématiques posées par l'utilisation de l'AlGaN à fort taux d'Al telles que l'augmentation des défauts ponctuels et l'incorporation des défauts, une difficulté à obtenir un dopage p efficace, une efficacité d'extraction de la lumière très faible due à l'utilisation d'une couche de contact p-GaN absorbante dans certaines gammes des UV. S'ajoute à ceci une forte polarisation électrique selon l'axe de croissance c notamment dans les puits quantiques impactant leur efficacité radiative.

Le sujet de thèse s'inscrit dans ce cadre là, et a pour objectif dans un premier temps d'étudier des structures UV planaires en commençant tout d'abord par étudier la croissance des couches AlGaN à fort taux d'Al permettant d'obtenir des couches homogènes, lisses et de bonne qualité cristalline, pour ensuite s'intéresser à la croissance des puits quantiques AlGaN/AlGaN.

Dans un second temps, on s'intéressera à la croissance de nanostructures UV à savoir des nanopyramides AlGaN permettant de contourner les problématiques liées à la croissance planaire. Ce second volet sera traité en détail dans le dernier chapitre .

Références du chapitre 1

- [1] T. Zhu and R. A. Oliver, “Unintentional doping in GaN,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, no. 27, pp. 9558–9573, 2012.
- [2] C. Stampfl and C. G. Van de Walle, “Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation,” *Physical Review B*, vol. 59, no. 8, p. 5521, 1999.
- [3] T. Lei, T. D. Moustakas, R. J. Graham, Y. He, and S. J. Berkowitz, “Epitaxial growth and characterization of zinc-blende gallium nitride on (001) silicon,” *Journal of Applied Physics*, vol. 71, pp. 4933–4943, May 1992.
- [4] M. Leszczynski, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, K. Pakula, J. M. Baranowski, C. T. Foxon, and T. S. Cheng, “Lattice parameters of gallium nitride,” *Applied Physics Letters*, vol. 69, pp. 73–75, July 1996. Publisher : American Institute of Physics.
- [5] W. Paszkowicz, S. Podsiadło, and R. Minikayev, “Rietveld-refinement study of aluminium and gallium nitrides,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 382, pp. 100–106, Nov. 2004.
- [6] W. Paszkowicz, “X-ray powder diffraction data for indium nitride,” *Powder Diffraction*, vol. 14, pp. 258–260, Dec. 1999. Publisher : Cambridge University Press.
- [7] J.-C. Moreno, *Etude de la croissance et des propriétés de films minces d’AlN épitaxiés par jets moléculaires sur substrat silicium : application aux résonateurs acoustiques et perspectives d’hétérostructures intégrées sur silicium*. PhD Thesis, Université Nice Sophia Antipolis, 2009.
- [8] F. Tuomisto, K. Saarinen, B. Lucznik, I. Grzegory, H. Teisseyre, T. Suski, S. Porowski, P. R. Hageman, and J. Likonen, “Effect of growth polarity on vacancy defect and impurity incorporation in dislocation-free GaN,” *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 031915, Jan. 2005.
- [9] S. Keller, H. Li, M. Laurent, Y. Hu, N. Pfaff, J. Lu, D. F. Brown, N. A. Fichtenbaum, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra, “Recent progress in metal-organic chemical vapor deposition of $\left(000\right)_N$ N-polar group-III nitrides,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 29, p. 113001, Nov. 2014.
- [10] N. Grandjean and J. Massies, “Les nitrures d’éléments III : des semiconducteurs III-V singuliers ?.”
- [11] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, “Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides,” *Physical Review B*, vol. 56, pp. R10024–R10027, Oct. 1997.
- [12] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, “Band parameters for nitrogen-containing semiconductors,” *Journal of Applied Physics*, vol. 94, pp. 3675–3696, Sept. 2003.
- [13] M. S. Shur and R. Gaska, “Deep-Ultraviolet Light-Emitting Diodes,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 57, pp. 12–25, Jan. 2010.
- [14] A. D. Bykhovski, V. V. Kaminski, M. S. Shur, Q. C. Chen, and M. A. Khan, “Pyroelectricity in gallium nitride thin films,” *Applied Physics Letters*, vol. 69, pp. 3254–3256, Nov. 1996. Publisher : American Institute of Physics.

- [15] B. Gil, *Physics of Wurtzite Nitrides and Oxides : Passport to Devices*. Springer Series in Materials Science, Springer International Publishing, 2014.
- [16] M. Suzuki, T. Uenoyama, and A. Yanase, “First-principles calculations of effective-mass parameters of AlN and GaN,” *Physical Review B*, vol. 52, pp. 8132–8139, Sept. 1995. Publisher : American Physical Society.
- [17] F. Yun, M. A. Reshchikov, L. He, T. King, H. Morkoç, S. W. Novak, and L. Wei, “Energy band bowing parameter in Al_xGa_{1-x}N alloys,” *Journal of Applied Physics*, vol. 92, pp. 4837–4839, Oct. 2002.
- [18] G. Laval, *Croissance sélective de pseudo-substrats de GaN sur silicium pour des applications optoélectroniques*. These de doctorat, Université Grenoble Alpes (ComUE), Mar. 2017.
- [19] M. Kneissl and J. Rass, eds., *III-Nitride Ultraviolet Emitters : Technology and Applications*, vol. 227 of *Springer Series in Materials Science*. Cham : Springer International Publishing, 2016.
- [20] J. R. Grandusky, J. A. Smart, M. C. Mendrick, L. J. Schowalter, K. X. Chen, and E. F. Schubert, “Pseudomorphic growth of thick n-type Al_xGa_{1-x}N layers on low-defect-density bulk AlN substrates for UV LED applications,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, pp. 2864–2866, May 2009.
- [21] I. Bryan, Z. Bryan, S. Mita, A. Rice, L. Hussey, C. Shelton, J. Tweedie, J.-P. Maria, R. Colazzo, and Z. Sitar, “The role of surface kinetics on composition and quality of AlGa_N,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 451, pp. 65–71, Oct. 2016.
- [22] W.-H. Chen, Z.-Y. Qin, X.-Y. Tian, X.-H. Zhong, Z.-H. Sun, B.-K. Li, R.-S. Zheng, Y. Guo, and H.-L. Wu, “The Physical Vapor Transport Method for Bulk AlN Crystal Growth,” *Molecules*, vol. 24, Apr. 2019.
- [23] C. Hartmann, J. Wollweber, S. Sintonen, A. Dittmar, L. Kirste, S. Kollowa, K. Irmscher, and M. Bickermann, “Preparation of deep UV transparent AlN substrates with high structural perfection for optoelectronic devices,” *CrystEngComm*, vol. 18, pp. 3488–3497, May 2016. Publisher : The Royal Society of Chemistry.
- [24] N. Coudurier, *Contribution à l'épitaxie des nitrures d'aluminium et de bore par dépôt chimique en phase vapeur à haute température*. These de doctorat, Grenoble, Jan. 2014.
- [25] Q. Yan, A. Janotti, M. Scheffler, and C. G. Van de Walle, “Origins of optical absorption and emission lines in AlN,” *Applied Physics Letters*, vol. 105, p. 111104, Sept. 2014. Publisher : American Institute of Physics.
- [26] M. Kneissl, “A Brief Review of III-Nitride UV Emitter Technologies and Their Applications,” in *III-Nitride Ultraviolet Emitters* (M. Kneissl and J. Rass, eds.), vol. 227, pp. 1–25, Cham : Springer International Publishing, 2016.
- [27] M. Kneissl, T.-Y. Seong, J. Han, and H. Amano, “The emergence and prospects of deep-ultraviolet light-emitting diode technologies,” *Nature Photonics*, vol. 13, pp. 233–244, Apr. 2019.
- [28] Z. Mi and C. Jagadish, eds., *III-Nitride semiconductor optoelectronics*. No. volume 96 in Semiconductors and semimetals, Cambridge, MA San Diego, CA Oxford London : Elsevier, 1st edition ed., 2017. OCLC : 973195200.

- [29] M. H. Crawford, “Chapter One - Materials Challenges of AlGaN-Based UV Optoelectronic Devices,” in *Semiconductors and Semimetals* (Z. Mi and C. Jagadish, eds.), vol. 96 of *III-Nitride Semiconductor Optoelectronics*, pp. 3–44, Elsevier, Jan. 2017.
- [30] O. Reentilä, F. Brunner, A. Knauer, A. Mogilatenko, W. Neumann, H. Protzmann, M. Heuken, M. Kneissl, M. Weyers, and G. Tränkle, “Effect of the AlN nucleation layer growth on AlN material quality,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, pp. 4932–4934, Nov. 2008.
- [31] J. Mickevičius, G. Tamulaitis, M. Shur, M. Shatalov, J. Yang, and R. Gaska, “Internal quantum efficiency in AlGaN with strong carrier localization,” *Applied Physics Letters*, vol. 101, p. 211902, Nov. 2012. Publisher : American Institute of Physics.
- [32] M. Kneissl, T. Kolbe, C. Chua, V. Kueller, N. Lobo, J. Stellmach, A. Knauer, H. Rodriguez, S. Einfeldt, Z. Yang, N. M. Johnson, and M. Weyers, “Advances in group III-nitride-based deep UV light-emitting diode technology,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 26, p. 014036, Dec. 2010. Publisher : IOP Publishing.
- [33] V. N. Jmerik, D. V. Nechaev, S. Rouvimov, V. V. Ratnikov, P. S. Kop’ev, M. V. Rzhetski, E. V. Lutsenko, G. P. Yablonskii, M. Aljohenii, A. Aljerwii, A. Alyamani, and S. V. Ivanov, “Structural and optical properties of PA MBE AlGaN quantum well heterostructures grown on c-Al₂O₃ by using flux- and temperature-modulated techniques,” *Journal of Materials Research*, vol. 30, pp. 2871–2880, Oct. 2015. Publisher : Cambridge University Press.
- [34] M. Nemoz, R. Dagher, S. Matta, A. Michon, P. Vennéguès, and J. Brault, “Dislocation densities reduction in MBE-grown AlN thin films by high-temperature annealing,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 461, pp. 10–15, Mar. 2017.
- [35] H. Miyake, G. Nishio, S. Suzuki, K. Hiramatsu, H. Fukuyama, J. Kaur, and N. Kuwano, “Annealing of an AlN buffer layer in N₂-CO for growth of a high-quality AlN film on sapphire,” *Applied Physics Express*, vol. 9, p. 025501, Jan. 2016. Publisher : IOP Publishing.
- [36] J. Kim, J. Pyeon, M. Jeon, and O. Nam, “Growth and characterization of high quality AlN using combined structure of low temperature buffer and superlattices for applications in the deep ultraviolet,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 54, p. 081001, July 2015. Publisher : IOP Publishing.
- [37] E. Feltn, *Hétéro-épitaxie de Niture de Gallium sur substrat de silicium (111) et applications*. These de doctorat, Nice, Jan. 2003.
- [38] H. Blank, P. Delavignette, R. Gevers, and S. Amelinckx, “Fault Structures in Wurtzite,” *physica status solidi (b)*, vol. 7, no. 3, pp. 747–764, 1964. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssb.19640070304>.
- [39] J. Lähnemann, U. Jahn, O. Brandt, T. Flissikowski, P. Dogan, and H. T. Grahn, “Luminescence associated with stacking faults in GaN,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 47, p. 423001, Oct. 2014. Publisher : IOP Publishing.
- [40] R. Mantach, *Croissance de pseudo-substrats GaN semi polaire (10-11) sur silicium sur isolant (SOI)*. phdthesis, Université Côte d’Azur, Sept. 2019.
- [41] F. Bernardini and V. Fiorentini, “Nonlinear Behavior of Spontaneous and Piezoelectric Polarization in III–V Nitride Alloys,” *physica status solidi (a)*, vol. 190, no. 1,

- pp. 65–73, 2002. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/1521-396X%28200203%29190%3A1%3C65%3A%3AAID-PSSA65%3E3.0.CO%3B2-0>.
- [42] J. Cho, E. F. Schubert, and J. K. Kim, “Efficiency droop in light-emitting diodes : Challenges and countermeasures,” *Laser & Photonics Reviews*, vol. 7, no. 3, pp. 408–421, 2013. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/lpor.201200025>.
- [43] S. Pleasants, “Overcoming the ‘green gap’,” *Nature Photonics*, vol. 7, pp. 585–585, Aug. 2013. Number : 8 Publisher : Nature Publishing Group.
- [44] A. Even, *Amélioration de l’incorporation d’indium dans zone active à base d’InGa_N grâce à la croissance sur pseudo-substrat InGa_N pour l’application à la DEL blanche monolithique*. These de doctorat, Université Grenoble Alpes (ComUE), Feb. 2018.
- [45] M. Monavarian, A. Rashidi, and D. Feezell, “A Decade of Nonpolar and Semipolar III-Nitrides : A Review of Successes and Challenges,” *physica status solidi (a)*, vol. 216, no. 1, p. 1800628, 2019. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssa.201800628>.
- [46] “Traitement de l’eau : filtration & purification - énergies Renouvelables.”
- [47] “E18 - Le traitement de l’eau par chloration.”
- [48] J. R. Bolton and C. A. Cotton, *The ultraviolet disinfection handbook*. Denver, CO : American Water Works Association, 2008. OCLC : 879782508.
- [49] Yumpu.com, “UV DISINFECTION OF SOME OF THE FRUIT JUICES.”
- [50] “Lutte contre le mercure : la convention internationale de Minamata entrera en vigueur le 16 août.” ISSN : 2107-6677 Publisher : Actu-environnement.
- [51] Y. Narukawa, M. Ichikawa, D. Sanga, M. Sano, and T. Mukai, “White light emitting diodes with super-high luminous efficacy,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 43, p. 354002, Aug. 2010.
- [52] T. Takano, T. Mino, J. Sakai, N. Noguchi, K. Tsubaki, and H. Hirayama, “Deep-ultraviolet light-emitting diodes with external quantum efficiency higher than 20% at 275 nm achieved by improving light-extraction efficiency,” *Applied Physics Express*, vol. 10, p. 031002, Mar. 2017.
- [53] I. E. Titkov, D. A. Sannikov, Y.-M. Park, and J.-K. Son, “Blue light emitting diode internal and injection efficiency,” *AIP Advances*, vol. 2, p. 032117, Sept. 2012.
- [54] K. Song, M. Mohseni, and F. Taghipour, “Application of ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs) for water disinfection : A review,” *Water Research*, vol. 94, pp. 341–349, May 2016.
- [55] F. Mehnke, T. Wernicke, H. Pingel, C. Kuhn, C. Reich, V. Kueller, A. Knauer, M. Lapeyrate, M. Weyers, and M. Kneissl, “Highly conductive n-Al_xGa_{1-x}N layers with aluminum mole fractions above 80%,” *Applied Physics Letters*, vol. 103, p. 212109, Nov. 2013. Publisher : American Institute of Physics.
- [56] C. G. V. d. Walle, C. Stampfl, J. Neugebauer, M. D. McCluskey, and N. M. Johnson, “Doping of AlGa_N Alloys,” *Materials Research Society Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, vol. 4, no. S1, pp. 890–901, 1999. Publisher : Cambridge University Press.

- [57] C. G. Van de Walle, C. Stampfl, and J. Neugebauer, "Theory of doping and defects in III-V nitrides," *Journal of Crystal Growth*, vol. 189-190, pp. 505–510, June 1998.
- [58] N. T. Son, M. Bickermann, and E. Janzén, "Shallow donor and DX states of Si in AlN," *Applied Physics Letters*, vol. 98, p. 092104, Feb. 2011. Publisher : American Institute of Physics.
- [59] P. Bogusławski and J. Bernholc, "Doping properties of C, Si, and Ge impurities in GaN and AlN," *Physical Review B*, vol. 56, pp. 9496–9505, Oct. 1997. Publisher : American Physical Society.
- [60] P. Cantu, S. Keller, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars, "Metalorganic chemical vapor deposition of highly conductive Al_{0.65}Ga_{0.35}N films," *Applied Physics Letters*, vol. 82, pp. 3683–3685, May 2003. Publisher : American Institute of Physics.
- [61] K. B. Nam, M. L. Nakarmi, J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, "Mg acceptor level in AlN probed by deep ultraviolet photoluminescence," *Applied Physics Letters*, vol. 83, pp. 878–880, July 2003. Publisher : American Institute of Physics.
- [62] C.-Z. Zhao, T. Wei, L.-Y. Chen, S.-S. Wang, and J. Wang, "The activation energy for Mg acceptor in Al_xGa_{1-x}N alloys in the whole composition range," *Superlattices and Microstructures*, vol. 109, pp. 758–762, Sept. 2017.
- [63] S.-R. Jeon, Z. Ren, G. Cui, J. Su, M. Gherasimova, J. Han, H.-K. Cho, and L. Zhou, "Investigation of Mg doping in high-Al content p-type Al_xGa_{1-x}N (0.3," *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 082107, Feb. 2005. Publisher : American Institute of Physics.
- [64] K. Ebata, J. Nishinaka, Y. Taniyasu, and K. Kumakura, "High hole concentration in Mg-doped AlN/AlGaN superlattices with high Al content," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 57, p. 04FH09, Mar. 2018. Publisher : IOP Publishing.
- [65] Y. Zhang, Z. Jamal-Eddine, and S. Rajan, "Recent progress of tunnel junction-based ultraviolet light emitting diodes," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 58, p. SC0805, May 2019. Publisher : IOP Publishing.
- [66] V. Fan Arcara, B. Damilano, G. Feuillet, S. Vézian, K. Ayadi, S. Chenot, and J.-Y. Duboz, "Ge doped GaN and Al_{0.5}Ga_{0.5}N-based tunnel junctions on top of visible and UV light emitting diodes," *Journal of Applied Physics*, vol. 126, p. 224503, Dec. 2019. Publisher : American Institute of Physics.
- [67] A. Pandey, W. J. Shin, J. Gim, R. Hovden, and Z. Mi, "High-efficiency AlGaIn/GaN/AlGaIn tunnel junction ultraviolet light-emitting diodes," *Photonics Research*, vol. 8, pp. 331–337, Mar. 2020. Publisher : Optical Society of America.
- [68] C. Kuhn, L. Sulmoni, M. Guttman, J. Glaab, N. Susilo, T. Wernicke, M. Weyers, and M. Kneissl, "MOVPE-grown AlGaIn-based tunnel heterojunctions enabling fully transparent UVC LEDs," *Photonics Research*, vol. 7, pp. B7–B11, May 2019.
- [69] K. B. Nam, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, "Deep impurity transitions involving cation vacancies and complexes in AlGaIn alloys," *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 222108, May 2005.

- [70] J. L. Lyons, A. Alkauskas, A. Janotti, and C. G. V. d. Walle, “First-principles theory of acceptors in nitride semiconductors,” *physica status solidi (b)*, vol. 252, no. 5, pp. 900–908, 2015.
- [71] F. C.-P. Massabuau, S. L. Rhode, M. K. Horton, T. J. O’Hanlon, A. Kovács, M. S. Zielinski, M. J. Kappers, R. E. Dunin-Borkowski, C. J. Humphreys, and R. A. Oliver, “Dislocations in AlGaN : Core Structure, Atom Segregation, and Optical Properties,” *Nano Letters*, vol. 17, pp. 4846–4852, Aug. 2017.
- [72] J. Brault, S. Matta, T.-H. Ngo, M. Al Khalfoui, P. Valvin, M. Leroux, B. Damilano, M. Korytov, V. Brandli, P. Vennéguès, J. Massies, and B. Gil, “Internal quantum efficiencies of AlGaN quantum dots grown by molecular beam epitaxy and emitting in the UVA to UVC ranges,” *Journal of Applied Physics*, vol. 126, p. 205701, Nov. 2019.
- [73] K. Ban, J.-i. Yamamoto, K. Takeda, K. Ide, M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Kamiyama, I. Akasaki, and H. Amano, “Internal Quantum Efficiency of Whole-Composition-Range AlGaN Multiquantum Wells,” *Applied Physics Express*, vol. 4, p. 052101, Apr. 2011. Publisher : IOP Publishing.
- [74] C. Reich, M. Guttmann, M. Feneberg, T. Wernicke, F. Mehnke, C. Kuhn, J. Rass, M. Lapeyrade, S. Einfeldt, A. Knauer, V. Kueller, M. Weyers, R. Goldhahn, and M. Kneissl, “Strongly transverse-electric-polarized emission from deep ultraviolet AlGaN quantum well light emitting diodes,” *Applied Physics Letters*, vol. 107, p. 142101, Oct. 2015. Publisher : American Institute of Physics.
- [75] “Bruker AFM Probes - OTESPA-R3.”
- [76] M. A. Moram and M. E. Vickers, “X-ray diffraction of III-nitrides,” *Reports on progress in physics*, vol. 72, no. 3, p. 036502, 2009.

2

Couches $Al_xGa_{(1-x)}N$ à fort taux d'Al pour LEDs UV-C

Ce deuxième chapitre porte intégralement sur l'étude de la croissance de la couche tampon $Al_xGa_{1-x}N$ à fort taux d'Al. Pour cela des études paramétriques sont menées pour cibler les paramètres de croissance clés permettant d'obtenir des couches d'AlGaN homogènes, lisses avec une bonne qualité cristalline. Enfin, la dernière partie de ce chapitre porte sur l'étude de la relaxation de couches d'AlGaN en diversifiant les stratégies de croissance.

Toutes ces croissances ont été réalisées dans le même bâti de croissance AIXTRON, en utilisant l'hydrogène comme gaz porteur. Les précurseurs utilisés pour le Ga sont le triméthylgallium (TMGa) ou le triéthylgallium (TEGa) (il sera indiqué à chaque fois quand il s'agira de l'un ou de l'autre), pour l'Al du triméthylaluminium (TMAI) et enfin pour l'azote de l'ammoniac (NH_3).

2.1 Reprise de croissance d'une couche d'AlN sur template AlN

2.1.1 Intérêt

Une structure planaire typique d'une LED UV-C est telle que représentée sur la figure 2.1. Pour nos croissances, nous partirons d'un template AlN sur saphir étant donné que la teneur en Al x visée dans la couche n- $Al_xGa_{1-x}N$ est de 70%. Ceci permettrait aussi d'avoir une couche AlGaN en compression sur la couche AlN du template. La première étape de la croissance de nos structures UV consiste en la reprise de croissance d'une couche AlN d'une centaine de nanomètres à la surface du template AlN sur saphir étant donné qu'il est plus facile de contrôler une reprise d'épitaxie à partir d'un matériau binaire, qu'à partir d'un matériau ternaire. L'intérêt premier de cette couche est de s'éloigner de l'interface template/air de façon à ne pas incorporer des impuretés présentes à la surface du template dans la structure LED d'autant plus que l'AlN a tendance à capter très facilement les impuretés oxygène [1]. De plus, une croissance contrôlée de cette couche permettrait d'améliorer la morphologie de surface de l'AlN afin d'assurer une bonne interface avec la couche buffer d'AlGaN qui sera crue par la suite à sa surface.

2.1.2 Cinétique de surface

Une compréhension de la cinétique de surface est nécessaire pour ajuster les principaux paramètres de croissance permettant l'amélioration de la morphologie de surface. Pour cela,

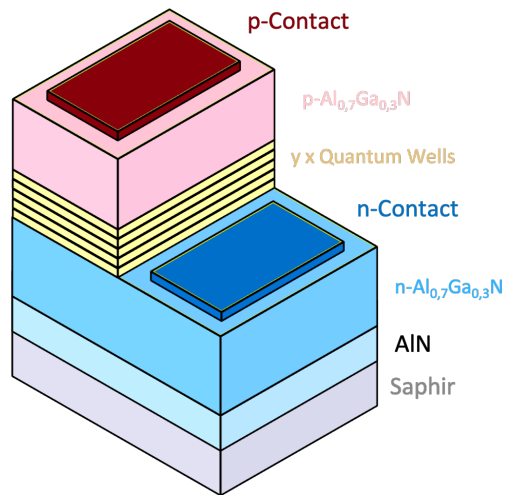


FIGURE 2.1 – Structure d'une LED UV.

nous nous appuyerons sur l'étude menée par I.Bryan *et al.* [2] dans laquelle les mécanismes se déroulant à la surface d'une couche d'AlN lors de la croissance sont détaillés pour en déduire une relation reliant le type de morphologie de surface aux paramètres de croissance cinétiques. A cette fin, ils se basent sur une théorie dite **BCF** (*Burton, Cabrera et Franck*) qui repose sur un modèle de diffusion surfacique.

Pour cela, les marches sont considérées libres de nucléus à leur surface, avec des bords de marches ayant assez de sites libres pouvant accueillir les atomes incidents. Quand un atome s'approche perpendiculairement d'une surface de hauteur de marche h , soit il diffuse et se place sur le bord de marche et est adsorbé, soit il est désorbé tel que représenté sur la figure 2.2.

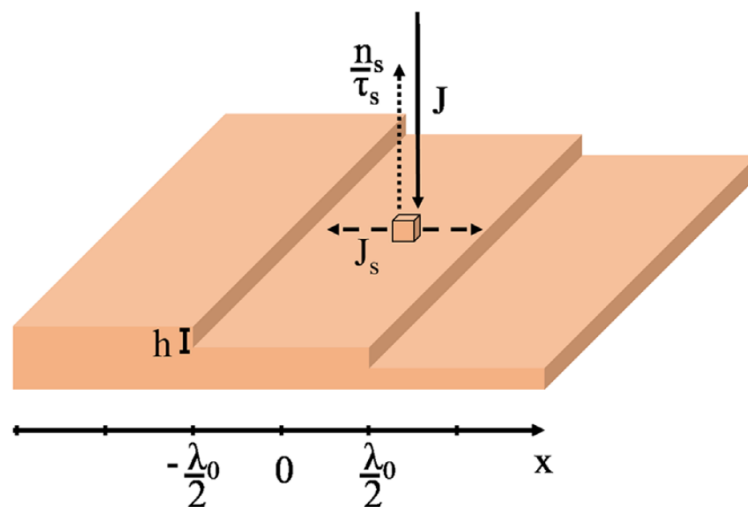


FIGURE 2.2 – Représentation d'une morphologie idéale en avancée de bord de marche [2].

Avec,

J_s : Flux de diffusion surfacique

J : Flux des atomes arrivant au niveau de la surface
 $J_v(x)$: flux net des atomes adsorbés à la surface
 n_s : Densité d'atomes à la surface
 τ_s : Temps de vie des atomes
 λ_0 : Largeur des terrasses
 D_s : Coefficient de diffusion
 λ_s : Longueur de diffusion surfacique des atomes

En l'absence de nucléation, le flux net d'atomes adsorbés à la surface, soit $J_v(x)$, est égal au flux des atomes incidents auquel on retranche les atomes désorbés. Ce flux est aussi égal à la variation du flux surfacique (en fonction de la position x des atomes sur la marche) comme indiqué dans l'équation suivante :

$$J_v(x) = J - \frac{n_s(x)}{\tau_s} = \frac{dJ_s}{dx} \quad (2.1)$$

La sursaturation de surface σ_s décrit la déviation d'un système de son équilibre thermodynamique permettant à la croissance d'avoir lieu. Elle correspond à la différence relative entre la densité des atomes $n_s(x)$ présents à la surface de la terrasses et n_{s0} la densité d'atomes à l'équilibre se trouvant sur la marche :

$$\sigma_s = \frac{n_s(x) - n_{s0}}{n_{s0}} \quad (2.2)$$

$n_s(x)$ peut être déduite en appliquant la première loi de Fick à l'équation 2.1 et en résolvant l'équation du second ordre qui en découlera. Ainsi :

$$\sigma_s = \frac{n_s(x) - n_{s0}}{n_{s0}} = \left(\frac{J\tau_s}{n_{s0}} - 1 \right) \times \left(1 - \frac{\cosh \frac{x}{\lambda_s}}{\cosh \frac{\lambda_0}{2\lambda_s}} \right) \quad (2.3)$$

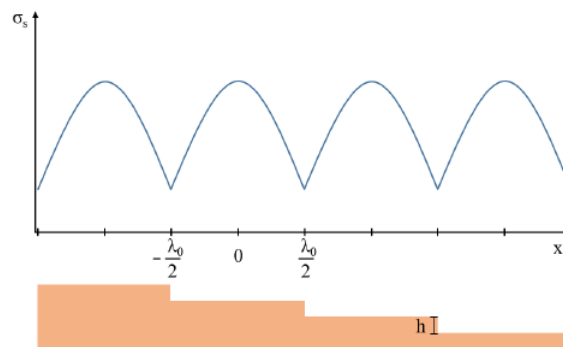


FIGURE 2.3 – Évolution de la sursaturation de surface en fonction de la position x pour une morphologie idéale par avancée de bord de marche [2].

La figure 2.3 montre l'évolution de la sursaturation de surface σ_s en fonction de la position des atomes x sur la terrasse. On remarque que cette sursaturation atteint des valeurs maximales au centre des terrasses et notamment pour une valeur $x = 0$. L'expression de la sursaturation

maximale devient alors :

$$\sigma_s = \sigma \times \left(1 - \frac{1}{\cosh \frac{\lambda_0}{2\lambda_s}}\right) \quad (2.4)$$

Avec σ la sursaturation de vapeur définie comme étant la différence relative entre la pression de l'Al au cours de la croissance P_{Al} et sa pression de vapeur saturante P_{Al}^0 :

$$\sigma = \frac{P_{Al} - P_{Al}^0}{P_{Al}^0} \quad (2.5)$$

La sursaturation de surface peut aussi être exprimée en fonction des paramètres de croissance cinétiques à savoir la vitesse de croissance R et la température de croissance à travers la longueur de diffusion surfacique des atomes d'Al λ_s . Ainsi, plus la température de croissance augmente et plus λ_s augmente :

$$\sigma_{s,max} = \frac{R\tau_s\lambda_0n_0}{2h\lambda_sn_{s0}} \times \tanh\left(\frac{\lambda_0}{4\lambda_s}\right) \quad (2.6)$$

Cette sursaturation maximale doit être comparée à la sursaturation critique à partir de laquelle on a une nucléation. Pour cela, considérons le cas d'une nucléation. Celle ci commence par la formation de nucléus qui doivent atteindre une taille critique pour qu'ils puissent croître. Cette taille critique est gouvernée par les lois de la thermodynamique et notamment par la variation de l'énergie libre de Gibbs ΔG_{2D} qui s'écrit [3] :

$$\Delta G_{2D} = S\gamma_s - n\Delta\mu = 2\pi r h \gamma_s - \frac{\pi r^2}{A} \Delta\mu \quad (2.7)$$

Avec :

r : Rayon du nucléus

h : Hauteur du nucléus

γ_s : Energie d'interface

A : Aire projetée d'un atome

$\Delta\mu$: Variation du potentiel chimique

n : Nombre d'atomes composant le nucléus

La figure 2.4 (b) représente l'évolution de l'énergie libre en fonction du rayon des nucléus. Dans un premier temps, cette valeur d'énergie libre augmente progressivement témoignant de la formation de nucléus instables. Lorsque r atteint la valeur critique r^* , le nucléus devient alors stable.

Ainsi, la valeur de r^* peut être déduite étant donné qu'elle représente le maximum de ΔG_{2D} :

$$r^* = \frac{hA\gamma_s}{k_B T \ln(\sigma_s^* + 1)} \quad (2.8)$$

L'énergie libre de nucléation critique ΔG_{2D}^* s'écrit :

$$\Delta G_{2D}^* = \frac{\pi h^2 A \gamma_s^2}{k_B T \ln(\sigma_s^* + 1)} \quad (2.9)$$

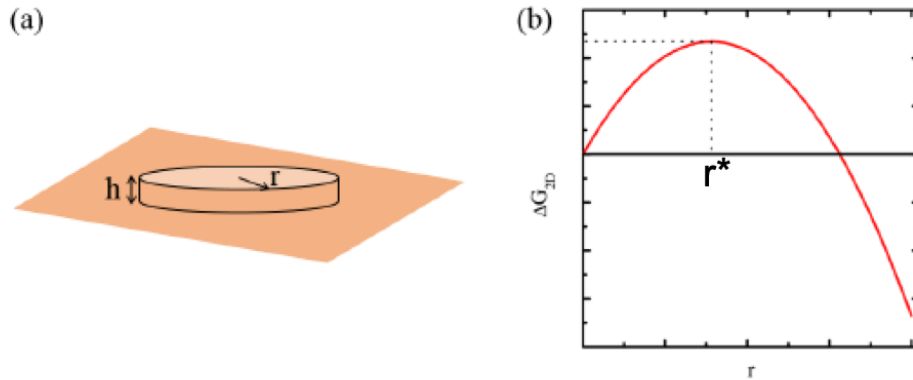


FIGURE 2.4 – (a) Représentation d'un nucléus circulaire et (b) Evolution de l'énergie libre de Gibbs en fonction du rayon des nucléus r [3].

$\Delta\mu$ est exprimée en fonction de la sursaturation critique de surface, σ_s^* .

De plus, par définition, la vitesse de nucléation R_{2D}^* est proportionnelle à [4] [3] :

J^* : La vitesse à laquelle les atomes s'attachent aux nucléus

Z : La probabilité qu'un nucléus a de dépasser sa taille critique

N^* : Concentration d'un nucléus

D'où :

$$R_{2D}^* = J^* Z N^* \approx \exp\left(65 - \frac{\Delta G_{2D}^*}{k_B T}\right) \quad (2.10)$$

On peut ainsi déduire de l'équation 2.10 la sursaturation maximale à partir de laquelle on a une nucléation :

$$\sigma_s^* = \frac{\pi h^2 A \gamma_s^2}{\exp[(k_B T)^2 (65 - \ln(R_{2D}^*))]} \quad (2.11)$$

Ainsi donc, la morphologie de surface peut être connue en comparant les valeurs de $\sigma_{s,max}$ de l'équation 2.6 avec la valeur de σ_s^* de l'équation 2.11 : la sursaturation maximale de surface nous indique le sens dans lequel les paramètres de croissance cinétiques peuvent être modifiés afin d'obtenir la morphologie recherchée (Figure 2.5) : en diminuant la vitesse de croissance et en augmentant la température de croissance, une transition entre une morphologie dite en îlots (nucléation 3D sur les terrasses de croissance) et une morphologie en step flow (morphologie par avancée de bord de marche avec une hauteur de marche de l'ordre d'une monocouche) peut se faire. Cette dernière permet d'avoir des couches lisses, homogènes et très peu rugueuses permettant d'avoir une bonne interface avec la couche qui sera crue à sa surface.

Cette analyse nous a permis de cibler les paramètres de croissance cinétiques permettant

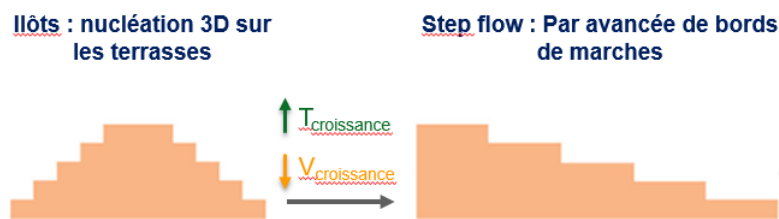


FIGURE 2.5 – Evolution des morphologies de surface en fonction des paramètres cinétiques de croissance.

d'obtenir des morphologies de surface d'AlN lisses se rapprochant le plus d'une morphologie par avancée de bord de marche. Pour cela, il faudrait travailler à haute température de croissance, sachant qu'une température de croissance optimale pour l'AlN serait de 1400°C . Cependant, au cours de nos études, nous serons limités par une température de croissance maximale de 1100°C correspondant à la limite de notre bâti de croissance MOCVD. De plus, une faible vitesse de croissance est également préconisée. Dans le cadre de croissance de couches d'AlN, nous travaillerons à une vitesse de croissance de l'ordre de $0.12\ \mu\text{m}/\text{h}$.

D'autres paramètres de croissance jouent également un rôle important au cours de la croissance des couches AlN, notamment pour limiter les réactions parasites se produisant en phase vapeur entre le TMAI et NH_3 , ceux-ci étant des précurseurs très réactifs entre eux. Ces réactions parasites peuvent se faire via deux voies, selon si les énergies d'activation (et donc la température) sont importantes ou pas [5]. La figure 2.6 schématise ces deux voies.

La première voie, prenant place lorsque l'énergie d'activation est relativement faible consiste en la formation d'un complexe entre le TMAI et NH_3 : $(CH_3)_3Al.NH_3$. S'ensuit une élimination de CH_4 entraînant la formation d'espèces $(CH_3)_2AlNH_2$ aussi appelés amide. Dans la phase solide, ces dernières existent en tant que trimères $[(CH_3)_2AlNH_2]_3$. Enfin, une élimination de molécules CH_4 conduit à l'obtention de clusters entraînant des nanoparticules AlN.

La seconde voie est initiée par pyrolyse du précurseur organométallique (TMAI dans notre cas) et consiste en sa décomposition en radicaux $(CH_3)_2Al$ et (CH_3) due à une augmentation de la température de croissance. Les fragments métalliques $(CH_3)Al$ se recombinaient en clusters à l'origine des nanoparticules AlN. au lieu de se lier à l'azote pour permettre la croissance de couches AlN.

Ainsi, du fait que la croissance de couches d'AlN requière des températures de croissance élevées, et de la forte réactivité du TMAI et NH_3 en phase vapeur notamment à forte température de croissance, une faible pression de croissance permettrait de limiter ces réactions parasites. En effet, la quantité de réactions parasites est liée à la pression partielle de TMAI et NH_3 . Pour cela, nous travaillerons à une pression de $75\ \text{mbar}$.

A la pression de croissance s'ajoute un autre paramètre de croissance influant aussi sur la croissance des couches d'AlN, celui-ci étant le flux d'ammoniac.

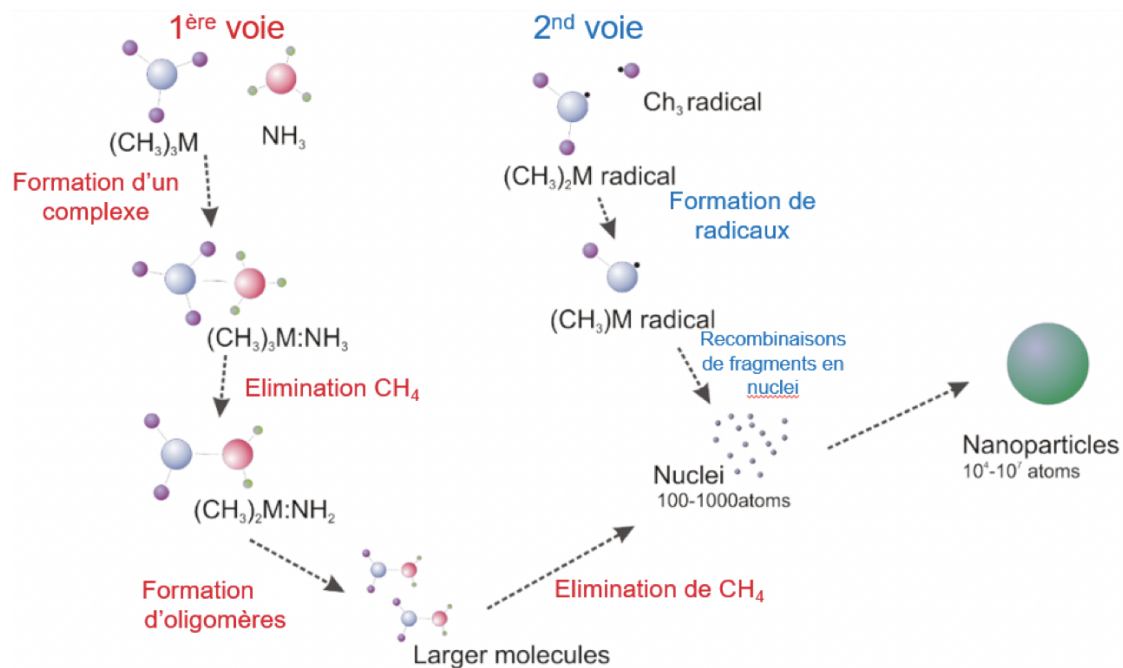


FIGURE 2.6 – Schéma représentant les deux voies possibles de réactions parasites au cours de croissance MOCVD - M représente un métal, Al dans notre cas [5] réadapté par Matthew Charles

2.1.3 Influence du flux d'ammoniac

Il a été montré dans de nombreuses études qu'un flux d' NH_3 trop élevé ou trop faible serait à l'origine de la dégradation de la morphologie de surface d'une couche d'AlN avec l'apparition de V-pits [6] [7] [8]. Ces V-pits ont la forme de pyramides inversées et peuvent apparaître pour relaxer les contraintes emmagasinées par des couches de nitrures par exemple, et prennent leur origine au niveau des coeurs de dislocations traversantes. Les raisons entraînant l'apparition de ce type de défauts ne sont pas claires et leur présence peut réduire les performances des dispositifs opto-électroniques.

Dans cette optique, une étude en fonction du flux d'ammoniac de la couche d'AlN, d'épaisseur moyenne de 150 nm a été conduite. Ainsi, 5 valeurs de flux d'ammoniac ont été testées : 100 sccm, 250 sccm, 500 sccm, 1000 sccm et 2000 sccm. La température de croissance, le flux de TMAI, la durée de la croissance ainsi que la pression ont été maintenues constantes pour les différentes croissances dans le but de déterminer le flux optimal nécessaire pour obtenir des couches de bonne qualité cristalline avec une moindre densité de V-pits, et une morphologie de surface la plus proche du mode "step flow" autrement dit "par avancée de bords de marche".

La figure 2.7 (a) obtenue pour un flux d'ammoniac de 100 sccm met en avant l'impact d'une quantité insuffisante d'azote qui va entraîner un surplus d'atomes d'Al qui ne réagiront pas avec l'azote. Par conséquent, la surface obtenue est constituée de grains responsables d'une rugosification plus importante de la surface [9].

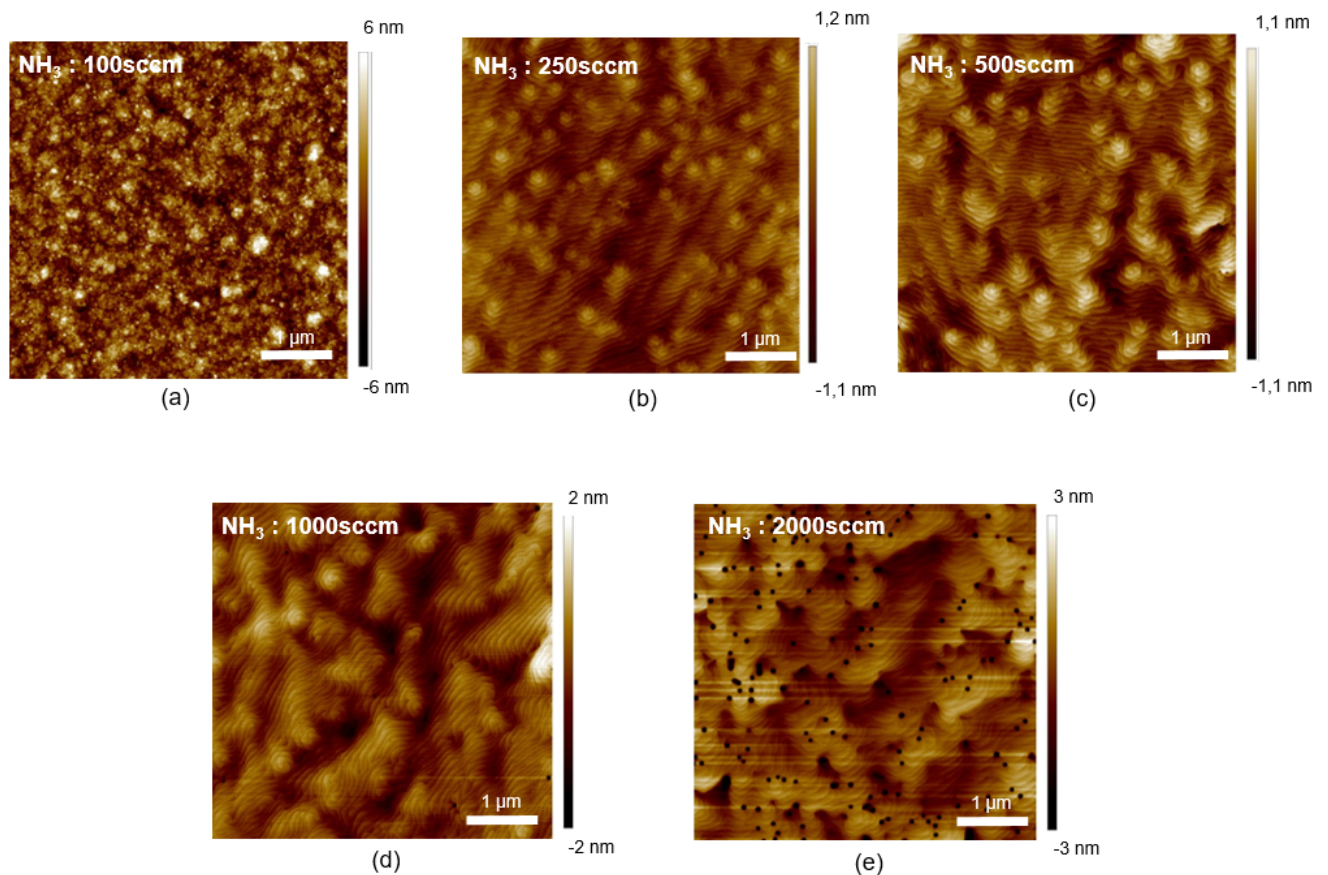


FIGURE 2.7 – Images AFM montrant l'influence de l'augmentation du flux d' NH_3 sur la morphologie de surface de couches d'AlN présentant des rugosités rms de (a) 2 nm, (b) 0.4 nm, (c) 0.3 nm, (d) 0.5 nm et (e) 1 nm.

On retrouve, pour des valeurs de flux d'ammoniac supérieures ou égales à 250 sccm, des morphologies de surface témoignant de la présence de terrasses bien visibles, avec une croissance en forme de spirale, caractéristique d'une croissance autour de dislocations, ces dernières provenant majoritairement du template AlN sur saphir utilisé. A partir d'un flux de 1000 sccm d' NH_3 , des V-pits apparaissent avec une densité qui devient plus importante pour un flux de 2000 sccm.

De plus, si on s'intéresse aux vitesses de croissance, on passe d'une vitesse de $0.15 \mu\text{m/h}$ à $0.12 \mu\text{m/h}$ pour des flux respectifs de 250 sccm et 2000 sccm. Ces différences de vitesses de croissance en fonction du flux d'ammoniac mettent en évidence la présence de réactions parasites, celles-ci se produisant en phase gazeuse entre le triméthylaluminium (TMAI) et l'ammoniac promouvant la formation de particules d'AlN en phase gazeuse qui représentent une perte de matière ne pouvant plus participer à la croissance comme expliqué dans le précédent paragraphe [7].

Cette étude (en partie bibliographique) menée sur les couches d'AlN, nous a permis de cibler les paramètres de croissance qu'on utilisera par la suite lors de nos reprises de croissance de couches d'AlN d'une centaine de nanomètres avant la croissance de couches d' $Al_{0.7}Ga_{0.3}N$. Ainsi, la température de croissance, vitesse de croissance, pression et flux d'ammoniac utilisés lors de la croissance de cette couche sont de 1100°C , $0.15 \mu\text{m/h}$, 75 mbar, et 500 sccm, respectivement.

Pour la suite, nous nous intéresserons à l'étude paramétrique de couches d' $Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ crus

sur la fine reprise de croissance d'AlN.

2.2 Etude paramétrique des couches AlGaN

Une couche épaisse d' $Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ est épitaxiée par dessus la fine couche d'AlN dont les paramètres de croissance ont été optimisés pour assurer une bonne interface avec la couche d'AlGaN.

2.2.1 Pression de croissance

Une étude sur la pression utilisée au cours de la croissance des couches $Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ a tout d'abord été menée pour fixer ce paramètre pour toutes les croissances et études qui seront réalisées par la suite.

Pour cela, 3 valeurs de pression ont été testées : 75 mbar, 50 mbar et 30 mbar, dans l'objectif d'évaluer leur influence sur les réactions parasites en phase gazeuse entre le TMAI et NH_3 ainsi que sur la morphologie de surface. Le TMGa a été utilisé comme précurseur des atomes Ga. La température de croissance fixée à 940°C, les flux de TMAI, TMGa et NH_3 ont été maintenus constants pour les 3 essais.

Commençons tout d'abord par évaluer les réactions parasites : ces dernières sont directement liées aux pressions partielles des espèces présentes au cours de la croissance à travers l'équation suivante appliquée au cas de l'ammoniac :

$$P_{partielle}NH_3 = \frac{P_{Chambre} \times fluxNH_3}{Flux_{total}} \quad (2.12)$$

Par conséquent, plus la pression de croissance (P_{AlGaN}) sera élevée et plus les pressions partielles de l'ammoniac et du TMAI par exemple seront importantes. Ainsi, les distances entre les molécules en phase gazeuse seront réduites, augmentant les probabilités d'avoir des réactions parasites. Une détermination des vitesses de croissance a été faite pour vérifier l'évolution des réactions parasites en fonction des pressions de croissance. Il s'avère que la vitesse de croissance des différentes couches est la même et est de l'ordre de 1 $\mu\text{m}/\text{h}$ ne témoignant pas d'une évolution des réactions parasites dans la gamme des pressions testées. Le taux d'Al obtenu grâce aux cartographies DRX RSM selon la raie (105) est équivalent pour les 3 échantillons et est de 70% en moyenne, confirmant aussi le fait qu'il n'y ait pas d'évolution des réactions parasites.

La figure 2.8 représente les morphologies de surface pour les différentes couches d'AlGaN : pour une pression de 75 mbar, on retrouve une croissance en spirale caractéristique de croissance autour de dislocations avec la présence de marches entourant les spirales. Cependant, plus la pression diminue et plus la morphologie de surface se détériore avec une très forte présence de défauts type V-pits, dont certains sont alignés les uns après les autres. Ce changement de morphologie ne peut être attribué aux réactions parasites comme c'était le cas pour les couches d'AlN étudiées ci dessus, étant donné qu'il n'y a pas eu de changement au niveau des vitesses de croissance. Pourtant, à plus basse pression (30 mbar) on observe une nette dégradation de la surface. Lorsque la pression de croissance diminue, la pression partielle d'ammoniac diminue aussi réduisant ainsi le rapport V/III. Un faible rapport V/III pourrait avoir un effet sur l'état de surface, cette dernière pouvant être détériorée.

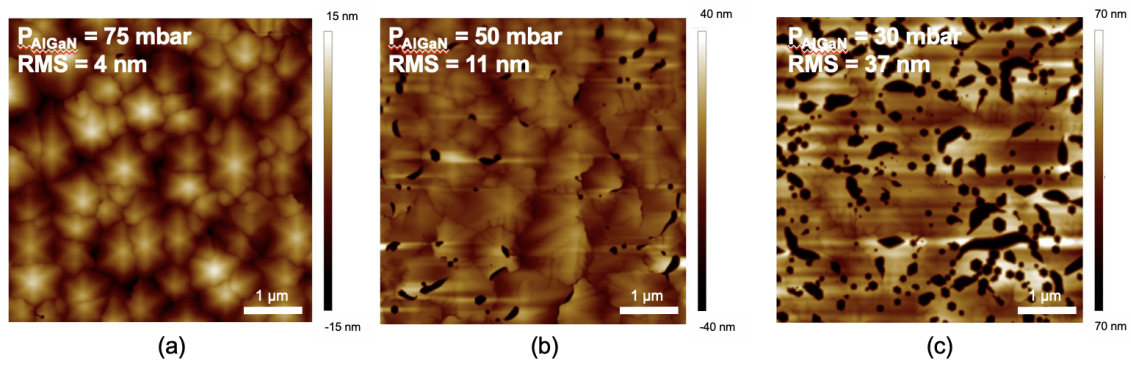


FIGURE 2.8 – Images AFM de couches d'AlGaN à 70% d'Al d'épaisseur $\approx 800nm$ pour une pression de croissance de (a) 75 mbar, (b) 50 mbar et (c) 30 mbar avec des rugosités rms respectives de 4 nm, 11 nm et 37 nm.

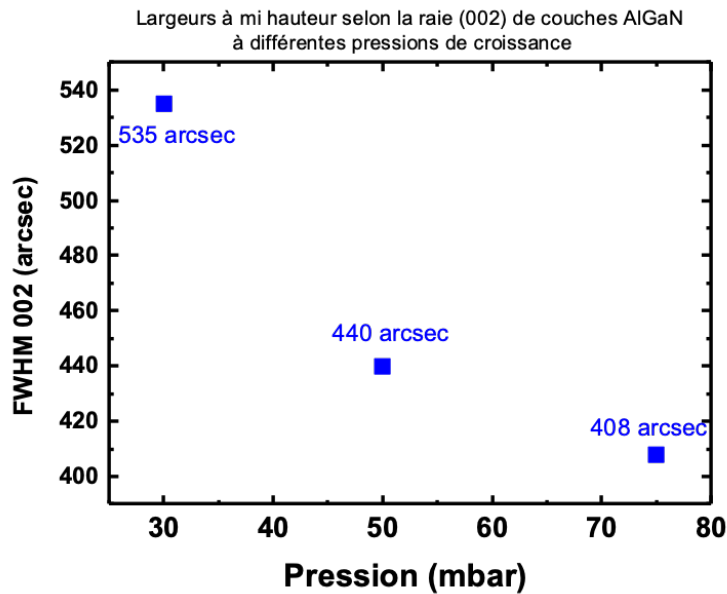


FIGURE 2.9 – Valeurs des largeurs à mi hauteur (FWHM) des rocking curves (002) des couches AlGaN obtenues par DRX en fonction des pressions de croissance.

La figure 2.9 montre une augmentation des valeurs des largeurs à mi hauteur (FWHM) des courbes obtenues par DRX sur la raie (002) (Rocking Curves) des couches AlGaN lorsque la pression diminue. Ceci est en accord avec les résultats morphologiques obtenus par AFM. En effet, plus la pression diminue, plus une dégradation de la surface et de la qualité cristalline a été observée.

On retient, de cette étude sur les pressions de croissance des couches d'AlGaN à 70% d'Al, qu'une pression de 75 mbar permet d'obtenir une morphologie de surface, certes gouvernée par une croissance en spirale, mais quasiment libre de V-pits contrairement aux couches obtenues à plus faibles pressions.

2.2.2 Paramètres de croissance cinétiques

2.2.2.1 Cinétique de surface de l'AlGaN

Dans la partie précédente, la cinétique de surface de l'alliage binaire AlN a été traitée, mais en ne considérant qu'un seul atome : l'aluminium. Dans le cas d'un alliage ternaire, typiquement l'AlGaN, les deux espèces gallium et aluminium doivent être considérées. Leurs caractéristiques intrinsèques sont différentes à commencer par leur longueur de diffusion. En effet, celle des atomes Ga au cours de la croissance du GaN est plus importante que celle des atomes Al pendant la croissance de l'AlN [4]. Il en découle aussi des cinétiques de surface différentes : un mauvais contrôle de la morphologie de surface de l'AlGaN peut conduire à des compositions non uniformes dues à des surfaces rugueuses. D'autre part, les températures de désorption des atomes Ga et Al diffèrent : la morphologie de surface et la composition en Ga et Al dépendront de la température de croissance.

La sursaturation de surface représente la force motrice d'une croissance et permet de déterminer le mode de croissance le plus favorable lorsqu'elle est comparée à la sursaturation critique [10]. La sursaturation de l'AlGaN, comme celle de l'AlN, est aussi fonction des paramètres de croissance cinétiques telle qu'expliqué dans les travaux de I. Bryan *et al.* [4] dans lesquels le cas de l'AlGaN à fort taux d'Al a été abordé.

Dans ce qui suit, l'influence de la température de croissance à 2 vitesses de croissance différentes sur la morphologie de surface, l'homogénéité en Al des couches ainsi que leur qualité cristalline a été recherchée.

2.2.2.2 Température de croissance à $v_{moy} = 0.8 \mu\text{m/h}$

Des couches AlGaN à 70% d'Al visé d'épaisseur moyenne 700 nm ont été obtenues par MOCVD sous une atmosphère H_2 , en utilisant du TEGa et TMAI comme précurseurs respectifs du Ga et Al, NH_3 étant la source de l'azote. La pression utilisée est de 75 mbar et sera la même pour toutes les études présentées et le flux d'ammoniac est fixé pour cette étude à 4000 sccm.

Ces couches ont été épitaxiées sur de fines couches d'AlN dont la morphologie de surface a été optimisée au préalable sur template AlN sur saphir. Les 3 échantillons ont vu les mêmes conditions de croissance, mises à part les températures de croissance qui ont été augmentées d'une croissance à une autre : 940°C, 1020°C puis 1100°C (étant la limite de notre bâti de croissance).

Le tableau 2.1 met en avant les échantillons utilisés au cours de cette étude :

Echantillons	A	B	C
$T_{croissance}$ (°C)	940	1020	1100
$V_{croissance}$ ($\mu\text{m.h}^{-1}$)	0.88	0.84	0.7

TABLE 2.1 – Présentation des échantillons étudiés pour une vitesse de croissance moyenne de $v_{moy} = 0.8 \mu\text{m/h}$ en fonction de la température de croissance.

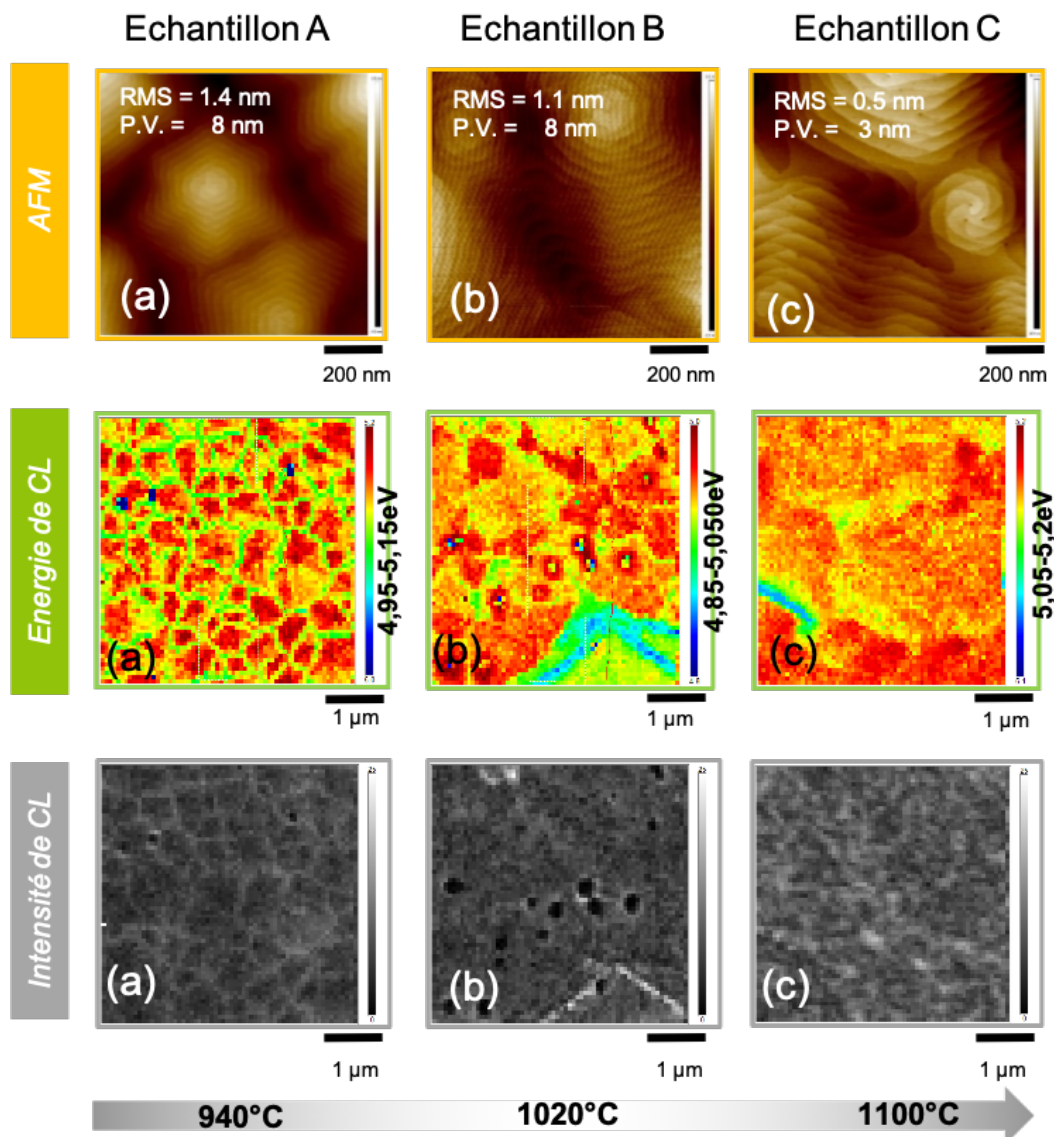


FIGURE 2.10 – Morphologies de surface ainsi que les cartographies d'énergie et d'intensité de CL des couches AlGaIn à 70% d'Al visé, d'épaisseur moyenne de 700 nm obtenues pour différentes températures : 940°C, 1020°C et 1100°C à $v_{moy} = 0.8 \mu\text{m/h}$.

Morphologie de surface

Les images AFM présentes sur la figure 2.10 représentent l'évolution de la morphologie de surface des couches AlGaIn en fonction de la température de croissance pour une vitesse moyenne de $0.8 \mu\text{m/h}$. Pour cela, des acquisitions de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ont été faites pour mieux visualiser les terrasses. En augmentant la température de croissance, la rugosité de surface rms a diminué en passant de 1.4 nm à 940°C à 0.5 nm à 1100°C. Il en est de même pour les "peak to valley" (P.V.) passant de 8 nm à 940°C à 3 nm à 1100°C. La diminution de valeurs de ces deux paramètres rend compte d'une réduction de la hauteur des îlots créés par les croissances en spirale. Les cartographies en énergie de CL témoignent aussi de cette amélioration de morphologie de surface. De plus, ces évolutions de morphologies de surface s'accompagnent d'une augmentation de la largeur des terrasses passant de 25 nm à 940°C à 48 nm à 1100°C. Ces résultats obtenus pour les

couches AlGaN en fonction de la température étaient prévisibles selon la théorie BCF [4] [10]. Une température de croissance élevée est nécessaire pour la croissance de couches à base d'Al telles que l'AlGaN afin de pouvoir augmenter la longueur de diffusion des atomes Al, celle-ci étant plus faible que celle des atomes Ga [11] évitant ainsi les croissances en 3D (en îlots) qui sont néfastes pour l'uniformité de la composition des couches AlGaN ainsi que leur homogénéité (cf cartographie d'énergie de CL figure 2.10). De ce fait, en augmentant la longueur de diffusion des atomes Al à travers une augmentation de la température de croissance, la sursaturation maximale de surface baisse étant donné qu'elle est inversement proportionnelle à la température de croissance.

Néanmoins, on peut remarquer qu'à plus haute température, des dislocations supplémentaires émergent des couches AlGaN. Celles-ci peuvent être dues à une relaxation de la couche à une plus forte température engendrant leur création et émergence. Pour vérifier nos hypothèses, des cartographies dans l'espace réciproque (RSM) sur la raie asymétrique (105) ont été conduites sur les 3 couches d'AlGaN en fonction de la température. Les résultats des taux de relaxation se trouvent sur la figure 2.11. Le taux de relaxation augmente avec la température de croissance passant de 21% à 940°C à 44% à 1100°C. Ces valeurs de relaxation expliquent la présence de dislocations à la surface des couches AlGaN obtenues à plus haute température. Une étude plus complète sera faite à la fin de ce deuxième chapitre qui portera sur les mécanismes de relaxation dans les couches d'AlGaN.

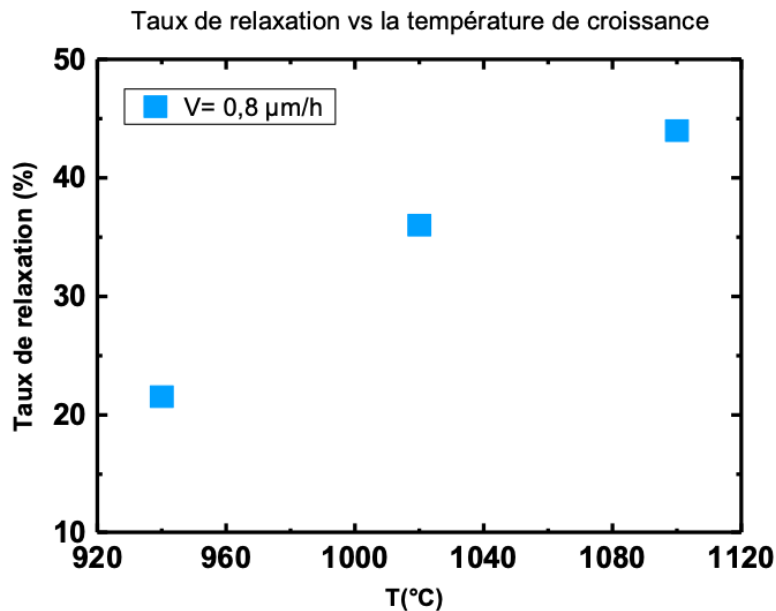


FIGURE 2.11 – Taux de relaxation des couches d'AlGaN crues à différentes températures de croissance à une vitesse moyenne de $0.8 \mu\text{m/h}$ et un taux d'Al moyen de 70%

De plus, une croissance des concentrations x_{Al} est à noter lorsque la température augmente. En effet, à partir de 1040°C , on observe une désorption des atomes Ga, le GaN devenant moins stable à plus haute température, à l'origine d'une diminution de la vitesse de croissance du GaN.

Un appauvrissement en Ga dû à la compétition entre croissance et gravure par l'hydrogène, gravure d'autant plus importante à haute température. Cette désorption de GaN va entraîner un enrichissement en atomes Al. En effet, dans le cas où tous les atomes Al et Ga sont incorporés :

$$x_{Al} = \frac{V_{AlN}}{V_{AlN} + V_{GaN}} \quad (2.13)$$

Pour cela, à 1100°C, le taux d'Al est de 76% alors qu'il était de 70% à 940°C. De plus, l'épaisseur du buffer AlGaIn passe de 780 nm à 650 nm à 940°C et 1100°C, respectivement, du fait de la gravure du GaN à plus haute température de croissance.

Cartographies de cathodoluminescence

Sur les cartographies d'énergie de cathodoluminescence de la figure 2.10, nous remarquons que plus la température de croissance augmente et plus la couche d'AlGaIn est homogène avec des énergies d'émission moyennes autour de 5,1 eV à 940°C, 5,05 eV à 1020°C et 5,2 eV à 1100°C. A 940°C, on arrive à distinguer des îlots séparés les uns des autres par des joints de grains : ces îlots sont caractéristiques d'une croissance en spirale engendrée par la présence de dislocations et coïncident, à plus grande échelle, à ceux retrouvés sur l'image AFM de cette même couche (figure 2.10). Des fluctuations d'énergie sont à noter entre les joints de grains et les îlots : 5 eV et 5,15 eV respectivement, probablement dues à une morphologie de surface (rugueuse) entraînant des différences d'incorporation de Ga et Al à la surface de la couche épitaxiée [12] [4]. Ces joints de grains et îlots ont tendance à disparaître lorsque la température augmente, témoignant donc d'une homogénéité de surface et de composition d'Al et Ga plus importante des couches AlGaIn à plus haute température.

Les cartographies d'intensité de CL ont été obtenues en faisant une intégration sur la bande d'émission principale. Elles donnent des informations sur la qualité cristalline des couches analysées : une forte intensité témoigne d'une bonne qualité cristalline avec peu de recombinaisons non radiatives et une faible intensité rend compte d'une mauvaise qualité cristalline. En comparant les trois cartographies d'intensité de CL obtenues, on observe une amélioration de l'intensité d'émission laissant présager d'une amélioration de la qualité cristalline à plus haute température (1100°C ici).

Des mesures SIMS ont été menées pour déterminer les concentrations en oxygène et carbone dans le but de mettre en regard les intensités CL et les densités de défauts afin de pouvoir expliquer l'amélioration des intensités de CL à plus hautes températures de croissance.

Les impuretés carbone et oxygène doivent être contrôlées au cours de la croissance des couches AlGaIn car elles engendrent l'introduction de niveaux profonds dans la bande interdite du matériau étudié. Les atomes carbone peuvent se positionner dans des sites d'azote et se comportent comme des défauts de compensations. De plus, la forte présence d'oxygène entraîne la formation de lacunes cationiques telles que des lacunes d'aluminium V_{Al} du fait de la diminution de leur énergie de formation lorsque le taux d'Al augmente dans la couche d'AlGaIn et peuvent ainsi être formées spontanément au cours de la croissance de cette dernière [13]. Cette partie a été abordée plus en détail dans le premier chapitre.

Pour cela, des mesures SIMS ont été conduites pour les différents échantillons pour éva-

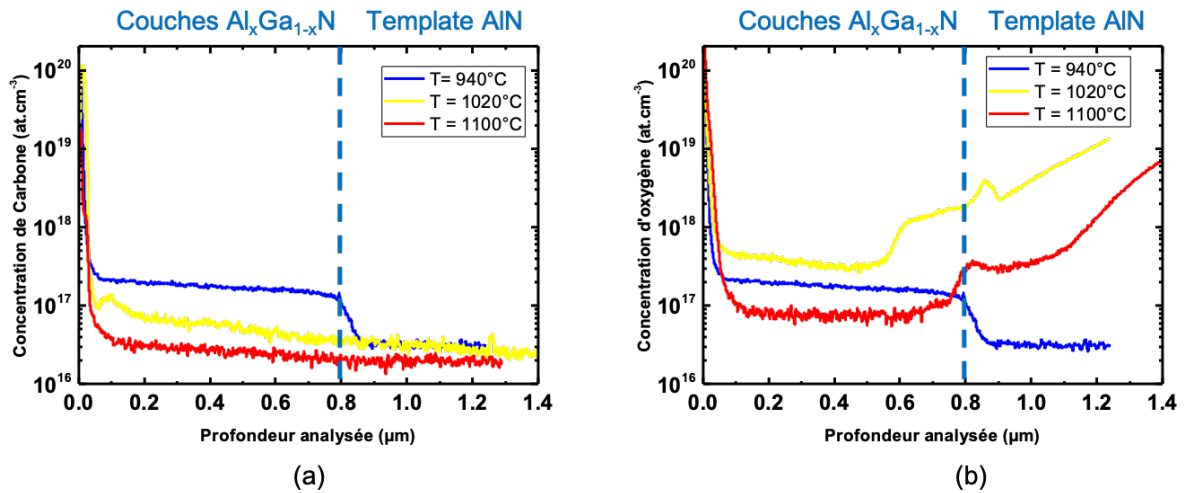


FIGURE 2.12 – (a) Profils de concentrations de carbone et (b) d’oxygène des couches AlGaN et templates AlN sur saphir pour différentes températures de croissance à une vitesse de croissance moyenne de $v_{moy} = 0.8 \mu\text{m/h}$.

luer l’impact de l’augmentation de la température sur l’incorporation des impuretés carbone et oxygène. Les résultats obtenus se trouvent sur la figure 2.12.

Concentration en carbone

On remarque tout d’abord sur la figure 2.12 (a) que les 3 templates AlN sur saphir utilisés au cours de la croissances des 3 échantillons, présentent une concentration en carbone similaire autour de $4.10^{16} \text{at.cm}^{-3}$. Lors de la croissance de la couche AlGaN de l’échantillon A à 940°C , on remarque une nette augmentation de la concentration de carbone au niveau de l’interface AlGaN/AlN, puis cette concentration en carbone de $2,5.10^{17} \text{at.cm}^{-3}$ demeure constante tout le long de la croissance de la couche d’AlGaN. Cependant, nous remarquons une diminution graduelle de la concentration en carbone dans les couches des échantillons B et C pour lesquels la température de croissance est passée 1020°C à 1100°C : $8.10^{16} \text{at.cm}^{-3}$ à $3.10^{16} \text{at.cm}^{-3}$ en moyenne, respectivement.

Ces résultats de concentration en carbone en fonction de la température de croissance laissent présager de l’influence de cette dernière sur l’incorporation de carbone dans les couches AlGaN.

En effet, au cours de la croissance de la couche d’AlGaN, les molécules TEGa et TMAI sont adsorbés sur la couche en pleine croissance. Le carbone présent dans les chaînes méthyles et éthyles a tendance à être incorporé dans des sites d’azote, à moins que ces chaînes soient désorbées en tant que méthane et éthane, respectivement, en se liant aux atomes hydrogène fortement présents au cours de la croissance, issus de la décomposition de l’ammoniac. Plus le flux d’ammoniac et la température de croissance seront importants, moins de sites d’azote seront vacants et disponibles pour les atomes carbone [14]. Ainsi la désorption des chaînes méthanes et éthanes se fera plus facilement notamment à plus haute température. En revanche, un très fort flux d’ammoniac peut être défavorable pour la croissance de couches d’AlGaN étant donné la forte réactivité du TMAI et NH_3 en phase vapeur. Une étude sur le flux d’ammoniac au cours de la croissance de couches d’AlGaN sera abordée par la suite. C’est pour cela, qu’à flux d’ammoniac

constant entre les trois échantillons, nous observons une augmentation de la concentration de carbone depuis le template AlN sur saphir à la couche AlGaN de l'échantillon A crue à 940°C, la reprise d'AlN précédent la croissance de la couche buffer AlGaN ainsi que le template AlN sur saphir ayant été épitaxiés à plus haute température de croissance.

Concentration en oxygène

La figure 2.12 (b) représente les profils de concentration d'oxygène dans les couches des 3 échantillons, depuis les templates AlN sur saphir utilisés au cours de ces croissances. Nous pouvons tout d'abord noter que les niveaux de concentrations d'oxygène dans les 3 templates ne sont pas équivalents, ce qui ne nous permet alors pas de comparer les valeurs des concentrations en oxygène dans les couches AlGaN entre elles. Néanmoins, nous pouvons tout de même évaluer le rapport entre la concentration en oxygène dans les templates et dans les couches AlGaN. Concernant l'échantillon A, nous observons une augmentation de la concentration en oxygène depuis le template AlN à la couche AlGaN d'un facteur 5. En revanche, plus la température de croissance augmente, plus le rapport entre la concentration d'oxygène dans la couche AlN du template et dans la couche d'AlGaN augmente, passant de 34 à 70 pour les échantillons B et C, respectivement, signifiant qu'à plus haute température de croissance, l'incorporation d'oxygène est moins importante qu'à plus faible température de croissance, dans nos conditions de croissance. Cependant, quelques travaux menés sur l'étude des impuretés oxygène et carbone dans les couches AlGaN ont montré pour certaines une diminution de la concentration en oxygène comme dans notre cas, avec la température de croissance, tandis que d'autres n'ont pas pu obtenir de tendance en fonction de la température de croissance [14]. Néanmoins, étant donné la forte réactivité entre Al et O à l'origine de la création d'oxydes tels que Al_2O_3 [1], les concentrations en oxygène dans les couches AlGaN notamment celles à plus fortes teneurs en Al peuvent être plus importantes que celles dans les couches GaN.

Ainsi, on peut partiellement attribuer l'augmentation de l'intensité d'émission des couches AlGaN crues à plus forte température à une diminution des concentrations en carbone et oxygène.

2.2.2.3 Température de croissance à $v_{moy} = 0.4 \mu\text{m/h}$

L'influence de la vitesse de croissance sur les couches AlGaN a aussi été recherchée. Pour cela, la même étude que celle faite précédemment en fonction de la température de croissance a été conduite, mais cette fois en divisant par 2 la vitesse de croissance pour avoir une vitesse moyenne de $v_{moy} = 0.4 \mu\text{m/h}$. Les conditions de croissance restent inchangées par rapport aux essais faits auparavant, mise à part la modulation des flux du TEGa et TMAI permettant de diminuer la vitesse de croissance, entraînant alors un changement de rapport III/V.

Le tableau 2.2 met en avant les échantillons utilisés pour cette étude :

Morphologies de surface

Nous observons sur les images AFM de la figure 2.13 une diminution de la rugosité rms passant de 1,2 nm à 940°C à 0,4 nm à 1100°C ainsi qu'une diminution des valeurs de P.V témoignant d'une amélioration de la morphologie de surface qui reste tout de même gouvernée

Echantillons	A'	B'	C'
$T_{croissance}$ ($^{\circ}\text{C}$)	940	1020	1100
$V_{croissance}$ ($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)	0.44	0.44	0.35

TABLE 2.2 – Présentation des échantillons étudiés pour une vitesse de croissance moyenne de $v = 0.4 \mu\text{m}/\text{h}$ en fonction de la température de croissance.

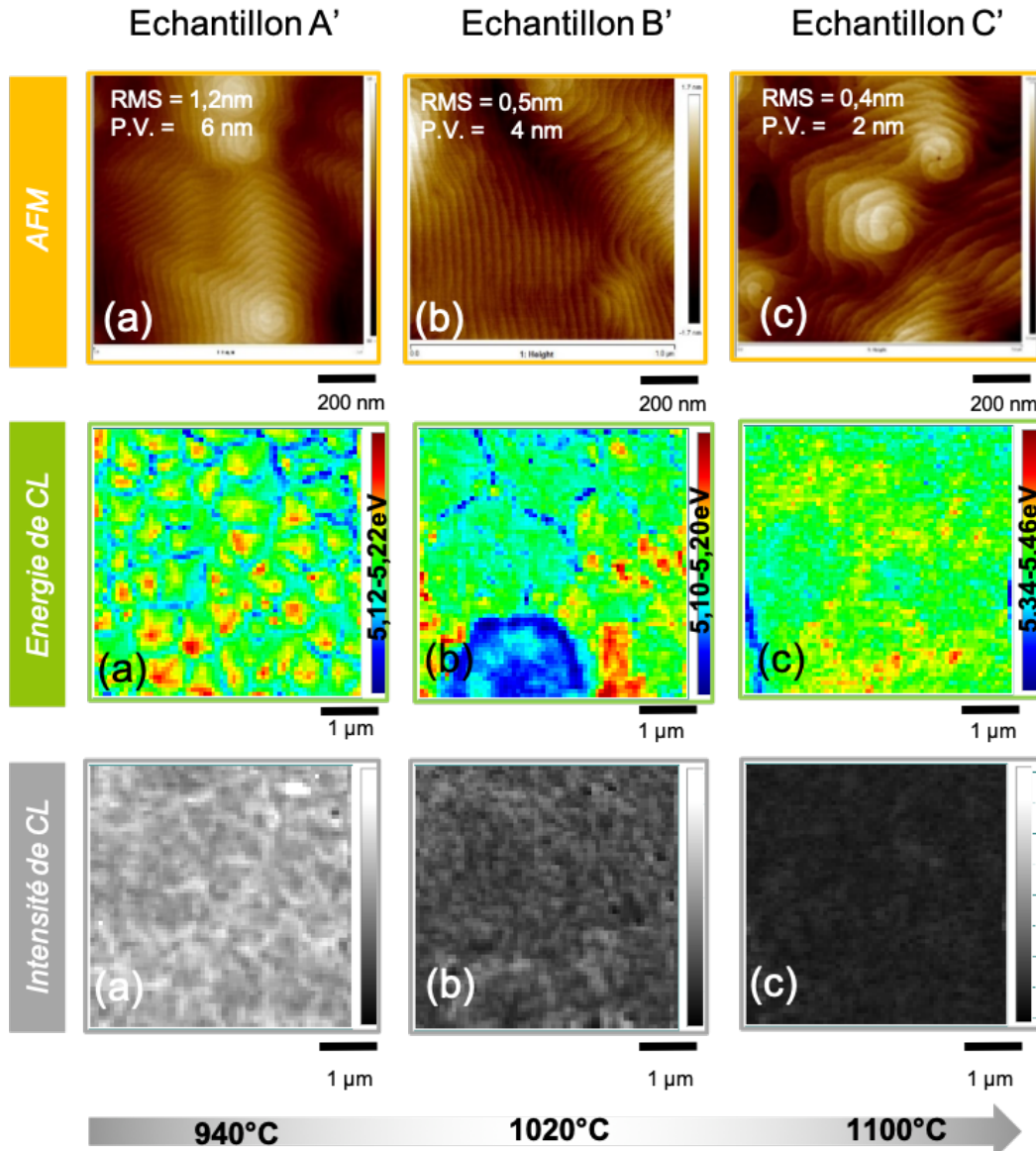


FIGURE 2.13 – Morphologies de surface ainsi que les cartographies d'énergie et d'intensité de CL des couches AlGaN à 70% d'Al visé, d'épaisseur moyenne de 700 nm obtenues pour différentes températures : 940°C, 1020°C et 1100°C à $v = 0.4 \mu\text{m}/\text{h}$.

par une croissance en spirale. A ceci s'ajoute une augmentation des largeurs des terrasses bien visible lorsque la température de croissance augmente. Cette tendance a aussi été observée précédemment pour les couches AlGaN à plus forte vitesse de croissance.

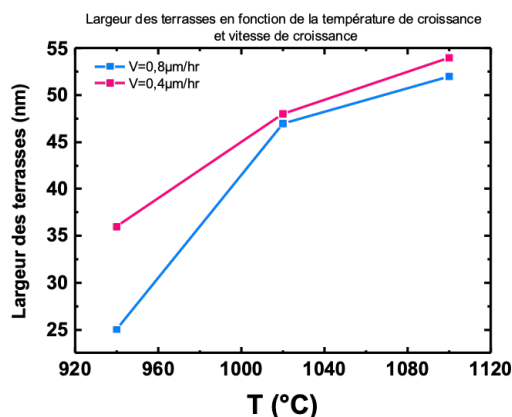


FIGURE 2.14 – Largeur des terrasses des couches AlGaN obtenues à différentes températures et vitesses de croissances. Les mesures ont été faites en se basant sur des scans AFM de $1 \times 1 \mu m^2$.

La figure 2.14 rassemble les résultats obtenus pour les largeurs de terrasses des 6 essais de croissance d'AlGaN en fonction de la température et de la vitesse de croissance. Ces résultats sont en accord avec la théorie de BCF stipulant qu'à plus haute température et plus faible vitesse, la sursaturation de surface diminue entraînant une morphologie de surface plus lisse qu'à plus faible température de croissance.

Cartographies de cathodoluminescence

Les cartographies de cathodoluminescence en énergie obtenues à plus basse vitesse de croissance présentes sur la figure 2.13 sont fortement semblables à celles obtenues pour une vitesse de croissance de $v = 0.4 \mu m/h$. En effet, à plus basse température de croissance ($940^\circ C$), la morphologie en îlots peut être devinée avec les différences d'énergie d'émission entre les joints de grains et le haut des îlots, avec une émission moyenne de la couche centrée autour de $5.17 eV$. La surface de la couche buffer devient plus homogène et uniforme au fur et à mesure que la température de croissance augmente.

La cartographie d'intensité de CL de l'échantillon A' à $940^\circ C$ est plus intense que celles des échantillons à plus hautes températures, contrairement à la tendance qu'on avait observé auparavant pour les échantillons B et C à vitesse de croissance plus importante, probablement dû à une meilleure qualité cristalline, et donc moins de recombinaisons non radiatives.

Concentration en carbone

La figure 2.15 (a) représente les profils de concentrations en carbone des échantillons A', B' et C' depuis le template AlN sur saphir jusqu'à la couche buffer AlGaN. Pour le cas de l'échantillon A' obtenu à $940^\circ C$, on observe une augmentation de la concentration en carbone passant de $3.10^{16} at.cm^{-3}$ dans la couche AlN à $1.10^{17} at.cm^{-3}$ dans la couche AlGaN. Cette tendance a aussi été observée pour le cas de l'échantillon A, sûrement dû au fait que les couches AlN des templates AlN sur saphir ont été obtenues à haute température de croissance, limitant l'incorporation de carbone. Ainsi, à $940^\circ C$, les atomes carbone peuvent plus s'incorporer dans la couche AlGaN en pleine croissance, expliquant ainsi cette augmentation de concentration en

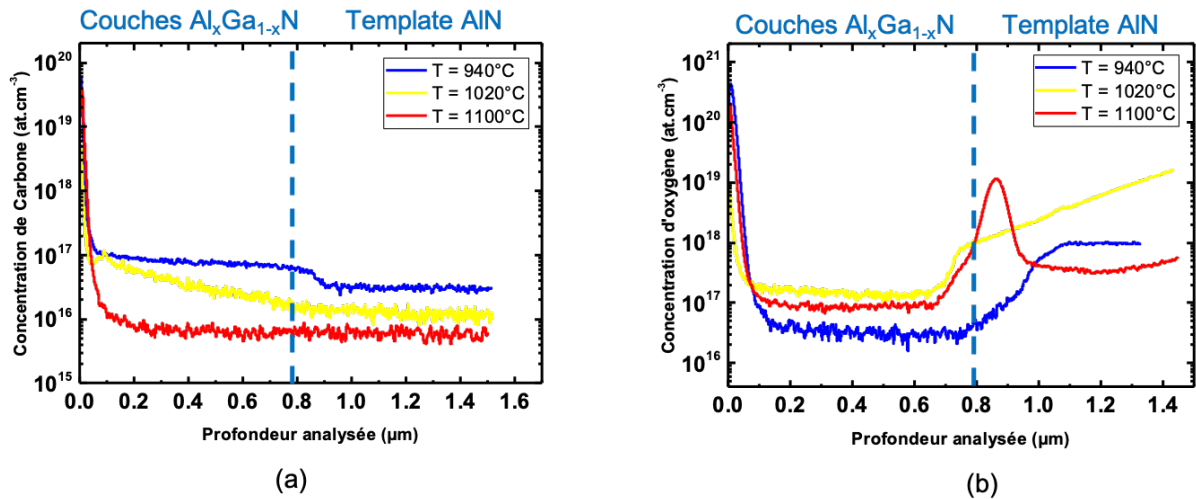


FIGURE 2.15 – Profils de concentrations (a) de carbone et (b) d'oxygène des couches AlGaN et templates AlN sur saphir pour différentes températures de croissance à une vitesse de croissance moyenne de $v = 0.4 \mu\text{m/h}$.

carbone notamment à l'interface entre l'AlN et l'AlGaN. Cependant pour le cas de l'échantillon B' obtenu à 1020°C , on remarque une augmentation graduelle de la concentration de carbone depuis le template AlN sur saphir passant de $1.10^{16} \text{at.cm}^{-3}$ dans la couche AlN à $1.10^{17} \text{at.cm}^{-3}$ à la surface de la couche AlGaN. Pour le cas de l'échantillon C' à 1100°C , la même concentration en carbone de $1.10^{16} \text{at.cm}^{-3}$ a pu être gardée dans la couche AlGaN.

Ces valeurs de concentration en carbone pour une vitesse de croissance de $v = 0.4 \mu\text{m/h}$ restent plus faibles que celles obtenues pour une vitesse de croissance de $v = 0.8 \mu\text{m/h}$. En effet, à température égale, lorsque la vitesse de croissance diminue, les chaînes éthyliques et méthyliques ont suffisamment de temps pour créer des liaisons avec les atomes hydrogène permettant leur désorption en tant que molécules méthane et éthane, contrairement aux cas à fortes vitesses de croissance. De plus, lorsqu'une faible vitesse de croissance est couplée à une forte température de croissance, les vitesses de désorption augmentent entraînant une incorporation plus maîtrisée des impuretés carbone.

Concentration en oxygène

Comme précédemment, on remarque que la concentration en oxygène des templates AlN sur saphir sont différentes d'une plaque à une autre, les valeurs de concentrations en oxygène des couches AlGaN finales ne peuvent alors pas être comparées. Lorsqu'on compare les valeurs de concentrations des couches AlN de départ avec les valeurs obtenues dans les couches AlGaN, on remarque que la concentration en oxygène de la couche AlN a diminué d'un facteur 33 pour le cas de la couche AlGaN de l'échantillon A', puis de 50 et de 5 pour les échantillons B' et C'. Cette fois-ci, l'influence de la température sur la concentration en oxygène est peu claire. Parish *et al* sont arrivés à la conclusion que la concentration en impuretés oxygène dans les couches AlGaN n'a pas l'air d'être affectée par les conditions de croissance [14].

De plus, une diminution des épaisseurs est également à noter pour les échantillon C' dont

l'épaisseur atteint 620 nm alors que pour les échantillons A' et B' elle était de 780 nm. Cette nette diminution également obtenue pour l'échantillon C à 1100°C est attribuée à la désorption des atomes Ga, ceux-ci devenant peu stables au delà d'une température critique. Il en découle des concentrations en Al plus importantes à hautes températures. On passe de 72% d'Al pour l'échantillon A' à 940°C à plus de 80% pour l'échantillon C' à 1100°C. Si l'on veut profiter des avantages des paramètres de croissance cinétiques sur la morphologie de surface, tout en gardant la même teneur en Al, les flux TMAI et TEGa dans notre cas ou TMGa doivent être changés. Cette étude montre parfaitement la complexité des croissances par MOCVD, qui reflète la dépendance des paramètres de croissance entre eux.

Il est à noter, qu'au cours de cette étude paramétrique, le terme vitesse de croissance moyenne a été utilisé. En effet, l'augmentation de la température de croissance a une influence sur les vitesses de croissance. Pour les températures 940°C et 1020°C, les vitesses de croissance restent inchangées à savoir $v = 0.88 \mu\text{m/h}$ et $v = 0.44 \mu\text{m/h}$, mais celles-ci baissent à 1100°C, passant à $v = 0.7 \mu\text{m/h}$ et $v = 0.35 \mu\text{m/h}$. Cette diminution des vitesses de croissance à plus haute température de croissance est due à la désorption du GaN.

Taux de relaxation

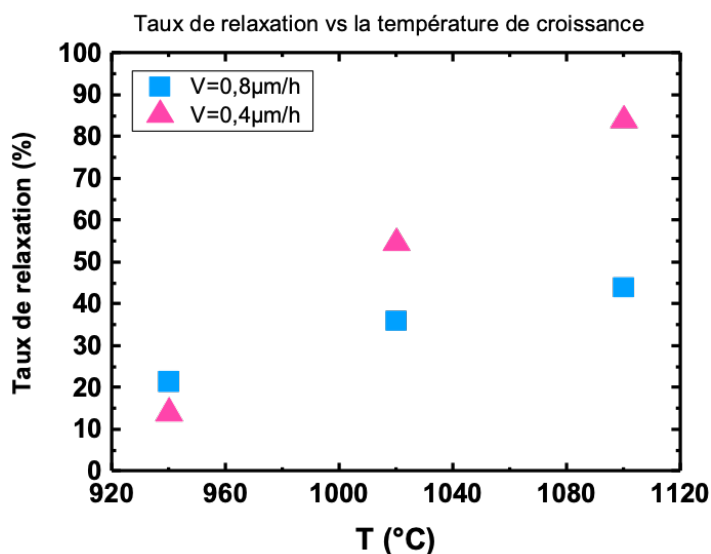


FIGURE 2.16 – Taux de relaxation des différentes couches AlGa_N obtenues en fonction de la température et de la vitesse de croissance.

La figure 2.16 présente les différents taux de relaxation obtenus à l'issue de l'étude en température et vitesse de croissance pour les 6 échantillons.

Une nette augmentation de la relaxation est observée en augmentant la température de croissance pour les couches obtenues à $v = 0.4 \mu\text{m/h}$: on passe de 12% de relaxation pour l'échantillon A' à plus de 80% pour l'échantillon C' : ces résultats peuvent expliquer l'apparition de dislocations traversantes pour l'échantillon C' de manière plus importante que pour l'échantillon A', ainsi que leur différence d'intensité de CL malgré le fait que la concentration

de carbone soit plus maîtrisée à plus haute température de croissance. En effet, les dislocations représentent des centres de recombinaisons non radiatifs. Leur forte présence altère directement l'émissivité des couches.

Cependant, ces résultats de taux de relaxation ne vont pas forcément dans le bon sens si nous raisonnons en ne prenant en compte que la couche AlGaN. On remarque en effet, que plus la température augmente, plus le taux d'Al dans les couches est important et plus les épaisseurs diminuent. Néanmoins, le taux de relaxation augmente aussi, ce qui peut être contradictoire étant donné que la différence de paramètre de maille d'une couche plus "chargée" en Al crue sur template AlN devrait être plus faible que pour une couche à plus faible teneur en Al. Ces valeurs de relaxation peuvent alors être expliquées par un état de contrainte des couches AlN sur saphir des templates différents à l'origine d'états de contraintes dans les couches AlGaN différents aussi, même si nous considérons deux couches AlGaN de même épaisseur avec une légère différence de taux d'Al, comme c'est le cas pour les échantillons A' et B'.

Le tableau 2.3 résume les résultats importants obtenus au cours de ces deux études en fonction de la température de croissance et de la vitesse de croissance :

Echantillons	A	B	C	A'	B'	C'
$T_{croissance}$ (°C)	940	1020	1100	940	1020	1100
$V_{croissance}$ ($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)	0.88	0.84	0.7	0.44	0.44	0.35
E_{pAlGaN} (nm)	780	750	650	780	780	620
Teneur en Al (%)	70	72	76	72	75	84
Relaxation (%)	21	36	44	14	55	84

TABLE 2.3 – Tableau récapitulatif des résultats obtenus pour l'étude en fonction de la température de croissance et vitesse de croissance.

En considérant les résultats AFM, CL, DRX et SIMS des 6 essais de croissance de couches d'AlGaN en température et vitesse de croissance, il semblerait que le point de l'échantillon C soit le meilleur, c'est à dire pour une température de croissance de 1100°C avec une vitesse de croissance de $v = 0.88 \mu\text{m}/\text{h}$. Nous utiliserons ce point optimal 1 par la suite pour l'étude de la croissance de puits quantiques à base d'AlGaN (chapitre 3), tout en essayant d'adapter le taux de relaxation, étant donné que 44% reste tout de même une valeur assez élevée.

2.2.3 Rapport V/III

Comme ceci fut le cas pour la croissance des couches AlN présentées au début de ce chapitre, on s'attend à ce que des réactions aient lieu en phase vapeur au cours de la croissance de couches d'AlGaN, utilisant du TMAI comme précurseur de l'Al et de l'ammoniac comme source d'azote.

Pour maîtriser ces préreactions, la pression au cours des épitaxies a été maintenue constante, et l'influence du flux d'ammoniac a été étudiée. Pour cela, nous nous baserons sur le point de l'échantillon C, en réduisant néanmoins son épaisseur pour limiter la relaxation de la couche.

Le tableau 2.4 présente les échantillons qui seront traités ci dessous :

Echantillons	D	E	F
NH_3 (sccm)	4000	2000	1000
P_{AlGaN} (mbar)	75	75	75
$T_{croissance}$ (°C)	1100	1100	1100

TABLE 2.4 – Présentation des échantillons étudiés pour lesquels le flux d'ammoniac a été modifié.

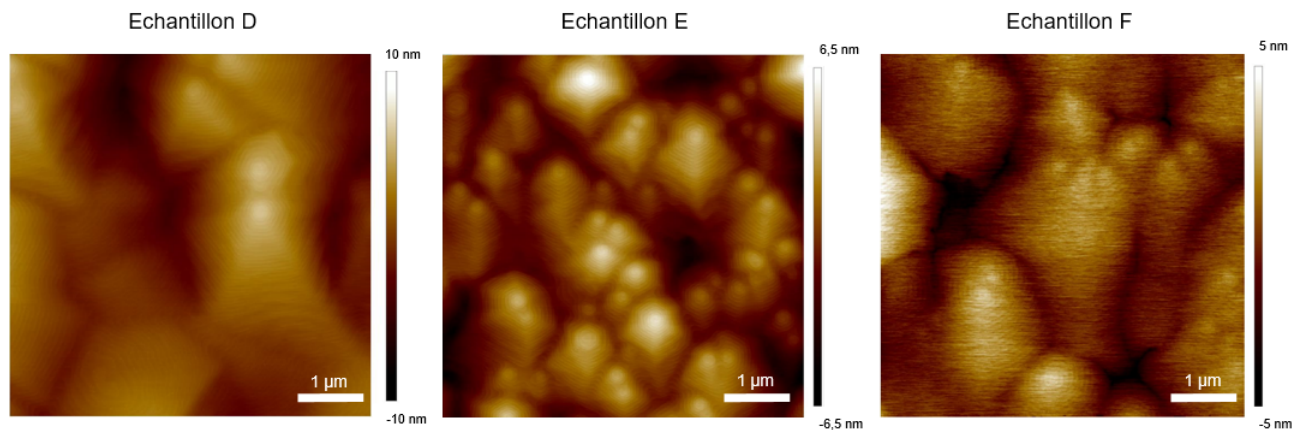


FIGURE 2.17 – Images AFM des échantillons C, D et E obtenus pour différents flux d'ammoniac : 4000 sccm, 2000 sccm et 1000 sccm, respectivement avec des rugosités respectives de 2 nm, 1,8 nm et 1,3 nm.

La figure 2.17 représente les morphologies de surface de couches d'AlGaN à taux d'Al $x_{Al} > 0,7$ obtenues pour différents flux d'ammoniac. On retrouve une croissance en spirale. Les rugosités de surface sont à peu près équivalentes : 2 nm, 1,8 nm et 1,3 nm pour les échantillons D, E et F, respectivement. Il en est de même pour les P.V. égaux à 12 nm pour les 3 cas. Contrairement aux couches AlN présentées précédemment pour lesquelles l'étude en fonction du flux d'ammoniac a été menée, les V-pits à la surface des couches d'AlGaN sont inexistantes. Le simple fait d'analyser les données AFM ne suffit pas pour évaluer les réactions parasites. Pour cela, un relevé de vitesse de croissance a été fait : des vitesses de croissance de $v = 0,65 \mu\text{m/h}$, $v = 0,76 \mu\text{m/h}$ et $v = 0,8 \mu\text{m/h}$ ont été déduites pour les échantillons D, E et F, respectivement. Cette diminution de la vitesse de croissance lorsque le flux d'ammoniac augmente témoigne de la présence de réactions parasites de manière plus importante pour un flux de 4000 sccm. Ces préreactions ont un effet sur la teneur des couches AlGaN en Al qui augmente de 75% à 82% en réduisant le flux d'ammoniac (échantillons D et F, respectivement) étant donné que les réactions parasites entraînent une perte de matière, à la surface de l'échantillon, qui ne pourra

plus participer à la croissance. Ces différences de vitesses de croissance vont de même être à l'origine d'épaisseur de couches différentes : une réduction de l'épaisseur de la couche d'AlGaN de 100 nm est à noter entre l'échantillon F et D dont les épaisseurs respectives sont de 540 nm et 440 nm. Cependant, ces différences d'épaisseurs de couches d'AlGaN vont entraîner des taux de relaxation croissants avec les épaisseurs : la couche AlGaN de l'échantillon D a un taux de 7% qui passe à 30% pour l'échantillon F.

Le tableau 2.5 résume les résultats obtenus lors de cette étude :

Echantillons	D	E	F
NH_3 (sccm)	4000	2000	1000
P_{AlGaN} (mbar)	75	75	75
$T_{croissance}$ (°C)	1100	1100	1100
$V_{croissance}$ ($\mu m.h^{-1}$)	0,65	0,76	0,8
Ep_{AlGaN} (nm)	440	530	540
Teneur en Al (%)	75	76	82
Relaxation (%)	7	8,6	30

TABLE 2.5 – Synthèse des résultats obtenus au cours de l'étude de l'influence du flux d'ammoniac sur les couches AlGaN.

Il est important de noter qu'il est nécessaire de trouver un compromis entre la vitesse de croissance, le flux d'ammoniac, l'épaisseur de la couche et le taux de relaxation, étant donné que tous ces paramètres sont reliés entre eux. La simple modification de l'un d'entre eux peut conduire à devoir modifier le reste des paramètres de croissance, de façon à conserver les mêmes caractéristiques de la couche d'AlGaN.

Ces résultats ayant été obtenus à la fin de la thèse, nous n'avons pas pu les utiliser pour les études suivantes. Pour la partie qui suit portant sur la relaxation des couches d'AlGaN, nous nous appuierons sur le point procédé de l'échantillon D.

2.3 Relaxation des couches AlGaN en compression

2.3.1 Mécanisme de relaxation

Le premier chapitre de cette thèse a mis en avant les conséquences des hétéroépitaxies, parmi lesquelles figurent des contraintes bi-axiales, qu'elles soient en tension ou en compression selon la différence de paramètres de maille entre la couche crue et le substrat sur lequel celle-ci est épitaxiée. La relaxation des contraintes compressives se fait usuellement par l'introduction de défauts structuraux tels que des dislocations [15]. Des dislocations type misfit (MD) sont formées à l'interface couche/substrat permettant de relâcher les contraintes compressives. Ceci peut s'appliquer pour le cas de l'InGaN cru sur un template GaN sur saphir. Ces MD sont alors accompagnées par la formation de dislocations traversantes (TD) qui s'étendent sur la couche

InGaN [16].

Cantu *et.al* [16] [17] se sont intéressés à l'étude de la relaxation de couches $Al_{0.49}Ga_{0.51}N$ dopées Si crues sur un buffer $Al_{0.62}Ga_{0.38}N$ sur saphir. Ils ont remarqué que la relaxation des contraintes compressives présentes dans la couche $Al_{0.49}Ga_{0.51}N$ s'est faite par le biais d'inclinaisons des dislocations traversantes provenant du buffer $Al_{0.62}Ga_{0.38}N$. Leur étude en fonction du dopage Si a montré la dépendance des angles d'inclinaisons avec le dopage Si. La figure 2.18 met en évidence le changement d'angles d'inclinaison en fonction de la concentration en atomes Si.

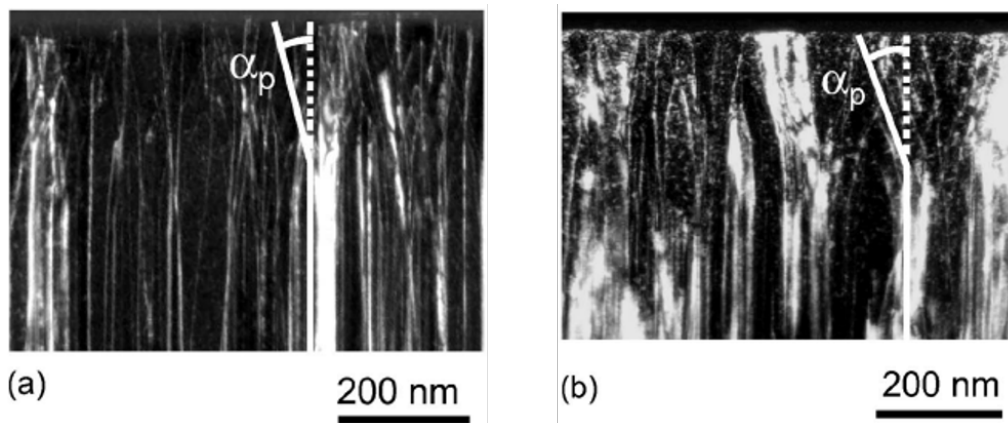


FIGURE 2.18 – Observation TEM en tranche de dislocations traversantes inclinées présentes dans la couche d' $Al_{0.49}Ga_{0.51}N$ dopée Si avec des dopages différents (a) angle d'inclinaison de 17.2° (b) angle d'inclinaison de 22.8° pour un dopage Si plus important. [16].

De nombreuses théories concernant la variation des angles d'inclinaisons sont avancées :

Tout d'abord, cette variation d'angles d'inclinaison des dislocations traversantes est attribuée, selon le même groupe du UCSB [16], à une rugosification plus importante des couches plus dopées Si. La projection de la longueur des dislocations inclinées au niveau de l'interface entre la couche et le substrat agit comme des dislocations misfit à l'origine du relâchement des contraintes compressives, comme c'est le cas de la croissance de couches InGaN sur GaN.

La relaxation de couches d' $Al_{0.61}Ga_{0.39}N$ non dopées crues sur template AlN a été étudiée par Follstaedt *et.al* [18] afin d'établir un lien entre inclinaison des dislocations traversantes (TD) et le dopage Si. Ils ont remarqué une inclinaison des TD dès lors que la croissance a commencé (à partir des 15 premiers nanomètres de croissance), indiquant que l'introduction du Si dans la matrice AlGaN n'est pas responsable, à lui seule, d'une relaxation des contraintes compressives subies par la couche.

De plus, Follstaedt *et.al* [19] ont aussi démontré que les angles d'inclinaison des TD dépendaient des contraintes supportées par les couches et donc des différences de paramètres de maille entre la couche et le substrat : plus la différence est importante, plus les TD seront inclinées. Pour arriver à ces résultats, 3 couches d'AlGaN à différents teneurs en Al ont été épitaxiées sur un template AlN sur saphir, l'épaisseur de chacune des couches AlGaN étant de 300 nm .

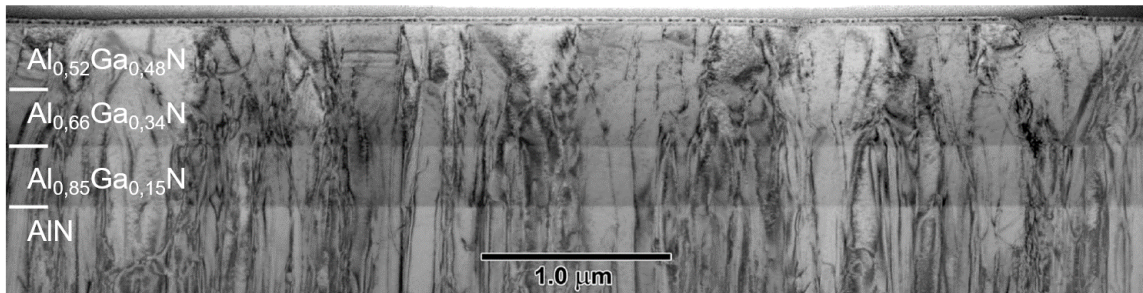


FIGURE 2.19 – Observation TEM en mode bright Field (BF) des trois couches $Al_xGa_{1-x}N$ crues sur template AlN - Les trois interfaces sont indiquées [19].

D'après la figure 2.19, on remarque un changement d'angle d'inclinaison dès qu'une nouvelle couche avec un taux d'Al différent est crue à la surface de la précédente étant donné le changement de composition et ainsi l'état de contrainte : ces angles passent de $6.7^\circ \pm 3.8^\circ$ pour la couche AlGaN à 85% d'Al à $16.8^\circ \pm 6.7^\circ$ pour 66% d'Al à $17.8^\circ \pm 6.8^\circ$ pour 52% d'Al.

D'après tous les travaux menés par différents groupes sur l'étude de la relaxation des couches AlGaN en compression sur un template AlN ou buffer AlGaN, il est évident que l'inclinaison des dislocations est à l'origine du relâchement des contraintes au sein des couches AlGaN. De plus, les études s'accordent sur le fait que la rugosité des couches pendant la croissance pourrait induire l'inclinaison des TD déjà existantes [16] [17] [20] [18] .

Cependant, les explications concernant l'initiation de la courbure des TD ne sont toujours pas claires. Des hypothèses ont néanmoins été émises par le groupe de Follstaedt [19]. Selon eux, l'inclinaison des dislocations est initiée et maintenue par la présence de défauts structuraux de type lacunes dans les couches en pleine croissance qui s'attachent aux coeurs des TD. Il a aussi été suggéré que les angles d'inclinaison étaient dépendants des conditions de croissance, notamment de la température de croissance, de la vitesse de croissance, du rapport V/III ou de la pression au cours de la croissance.

L'effet de la relaxation des couches d'AlGaN sur les puits quantiques UV AlGaN/AlGaN sera abordé dans le prochain chapitre.

Les contraintes compressives dans les couches AlGaN ont aussi un effet sur leur composition en Al ou Ga. Ce point est traité ci dessous.

2.3.2 Incorporation de Ga et Al en fonction de la relaxation

La présence de contraintes compressives supportées par les couches AlGaN à forte teneur en Al épitaxiées sur un template AlN sur saphir induit une inclinaison des dislocations traversantes provenant du template AlN ou la création de nouvelles dislocations, ceci afin de relâcher les contraintes bi-axiales. Mais celles-ci ont aussi une influence sur l'incorporation des atomes Al et Ga dans la matrice d'AlGaN. Cet effet est appelé CPE pour *Compositional pulling effect* en anglais et est bien connu dans l'InGaN. De nombreux groupes l'ont constaté au cours de leurs études de croissance de couches AlGaN pour diverses applications telles que les miroirs de Bragg [21] ou des transistors à effet de champ [22] ou de manière générale par le groupe de He

et.al [23]. Ces derniers ont étudié l'influence des contraintes supportées par des couches AlGaN sur la composition de la couche en Al. Pour cela, deux différents buffer ont été utilisés comme sous couches avant la croissance d'une couche d'AlGaN (les mêmes conditions de croissance ont été utilisées pour la croissance des couches d'AlGaN). Les deux structures se trouvent sur la figure 2.20.

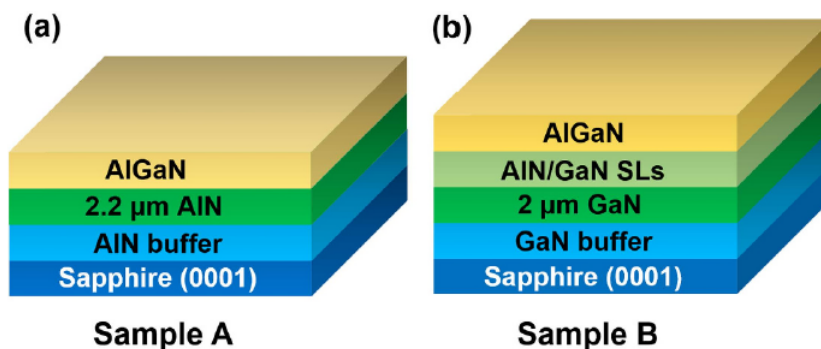


FIGURE 2.20 – Structures des deux échantillons utilisés par He *et.al* [23] permettant de mettre en évidence le CPE. (a) La croissance de la couche AlGaN de l'échantillon A est précédée par un buffer AlN épais alors que (b) celle de l'échantillon B est crue par dessus un super réseau AlN/GaN.

La couche d'AlGaN de l'échantillon A a un degré de relaxation de 19.5% laissant supposer qu'elle supporte une forte contrainte compressive, tandis que la couche de l'échantillon B est complètement relaxée du fait de la présence du super réseau AlN/GaN. La figure 2.21 met en avant les profils en concentration d'Al des deux échantillons étudiés.

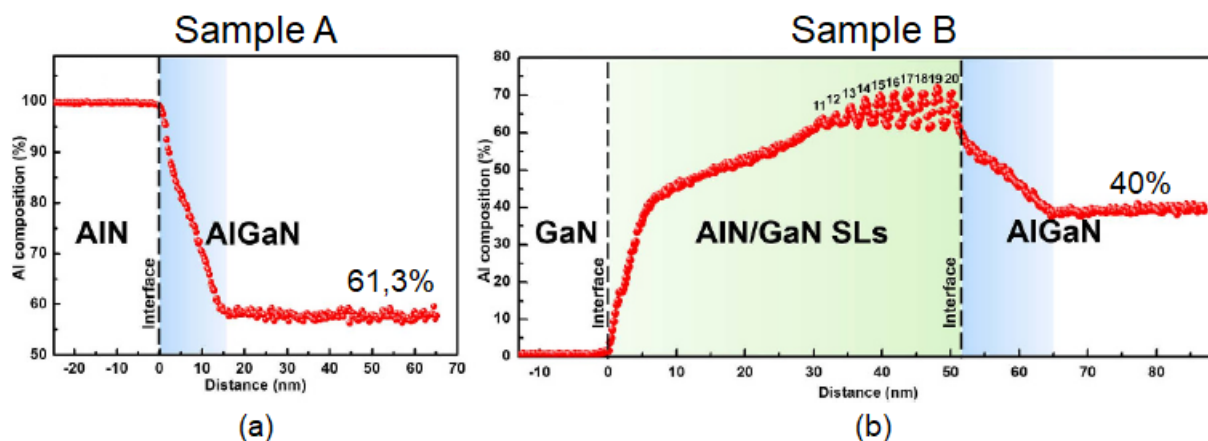


FIGURE 2.21 – Profil des concentrations en Al selon l'axe de croissance (0001) de l'échantillon (a) A et (b) B [23].

Une différence de concentration de plus de 21.3% est à noter entre les deux échantillons. Etant donné que les deux couches d'AlGaN étudiées ont été faites en utilisant les mêmes conditions de croissance, ceci suppose que cette différence serait une conséquence des différences de contraintes

induites par les divers buffer utilisés. On remarque la présence de deux zones mises en évidence par un surlignage sur la figure 2.21 : La première, qui se situe à l'interface entre le buffer et la couche AlGaN, dite zone de transition. Celle-ci est caractérisée par une variation brusque de la composition en Al sur un petit intervalle. La deuxième région uniforme présente une composition en Al uniforme dans le reste de la couche épitaxiée. La zone de transition diffère entre les deux échantillons dû à l'effet du buffer. Ces phénomènes décrits ci-dessus peuvent être expliqués par le CPE : au début de la croissance de la zone de transition, la contrainte compressive due à la différence de paramètres de maille entre la couche AlGaN et l'AlN est à l'origine de la répulsion des atomes Ga hors de la zone de croissance dans le but de réduire l'énergie due à cette forte contrainte, d'où des couches AlGaN à fort taux d'Al. Au fur et à mesure de la croissance, les contraintes commencent à se relâcher par la génération de dislocations ou inclinaisons des TD déjà présentes dans le buffer. Il en résulte une incorporation plus importante des atomes Ga.

Le même phénomène a aussi été relevé sur nos couches AlGaN précédemment étudiées. La figure 2.22 suivante montre un exemple de CPE pour l'échantillon A étudié au début de ce chapitre :

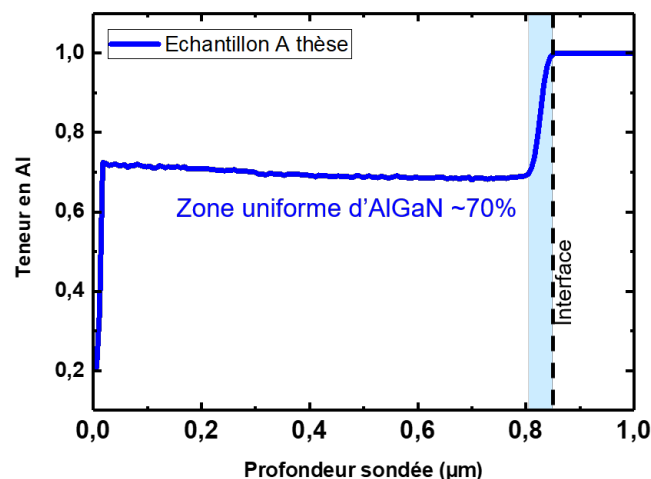


FIGURE 2.22 – Profil des concentrations en Al obtenu par SIMS selon l'axe de croissance (0001) de l'échantillon A.

On remarque bien la présence d'une zone de transition s'étalant sur 40 nm à peu près, se situant au niveau de l'interface entre le template AlN et le début de la croissance de l'AlGaN, suivie par une zone uniforme présentant un taux d'Al constant.

2.3.3 Etude de la réduction de la relaxation des couches AlGaN

La relaxation des couches AlGaN ou nitrures d'éléments III de manière générale est un aspect qu'il faut prendre en compte au cours des croissances étant donné qu'elle s'accompagne de la génération de défauts structuraux pouvant être néfastes pour les performances de dispositifs opto-électroniques et dans notre cas de LEDs UV. Pour cela, trois approches ont été adoptées

dans le cadre de cette thèse pour évaluer leur effet sur la relaxation du buffer AlGaN à fort taux d'Al.

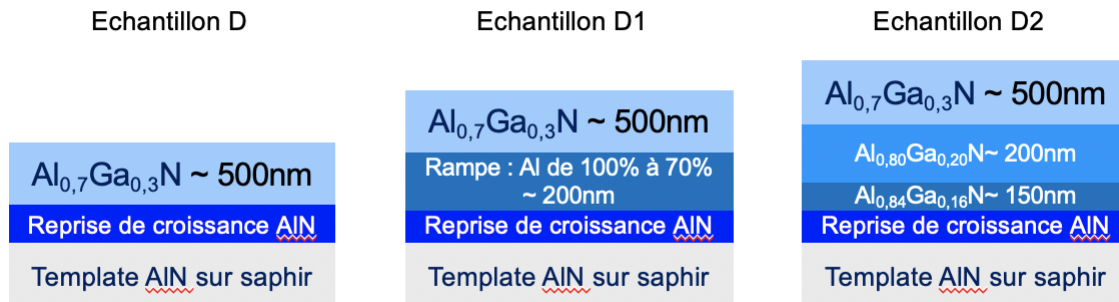


FIGURE 2.23 – Schémas des différentes structures UV traitées dans le cadre de l'étude de la relaxation de couches AlGaN à forte teneur en Al - la différence réside dans la sous couche entre l'AIN et la couche d'AlGaN étudiée.

La figure 2.23 schématise les trois approches utilisées. L'objectif final est d'étudier la couche d'AlGaN à 70% d'Al et d'épaisseur visée de 450 nm. Les conditions de croissance (précédemment optimisées) pour cette couche demeurent les mêmes pour les trois approches, avec un flux d'ammoniac, une pression dans la chambre de croissance, une température de croissance et une vitesse de croissance respectifs de 4000 sccm, 75 mbar, 1100°C et 0.65 $\mu\text{m}/\text{h}$.

L'échantillon D est caractérisé par la croissance directe de la couche d'AlGaN sur l'AIN. Pour les échantillons D1 et D2, des sous couches ont été introduites : une rampe en concentration d'Al allant de 100% à 70% (visé) d'épaisseur 200 nm a été introduite entre l'AIN et l'AlGaN pour D1 et deux paliers d'AlGaN à différents taux d'Al d'épaisseur total 350 nm pour D2.

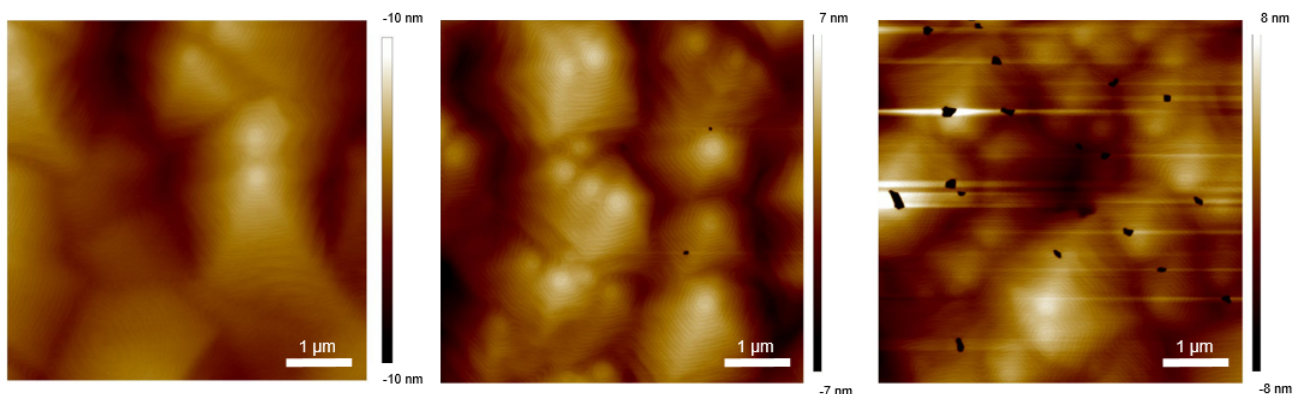


FIGURE 2.24 – Images AFM des échantillons D, D1 et D2 avec des rugosités respectives de 2,1 nm, 2 nm et 3,4 nm, ainsi que des P.V. de 13 nm, 33nm et 105 nm respectivement.

Les morphologies de surface obtenues selon les approches utilisées se trouvent sur la figure 2.24 : la croissance se fait toujours sous forme de spirales. On remarque néanmoins une présence

plus significative de défauts débouchants sur la surface laissant penser qu'il s'agit de V-pits pour l'échantillon D2, avec une augmentation de la rugosité de surface qui passe de 2 nm pour l'échantillon D et D1 à plus de 3,4 nm pour le dernier échantillon D2, ceci s'accompagnant d'une forte augmentation du P.V. : de 13 nm (D) à 33 nm (D1) à 105 nm (D2). D'après [16] [17] [20] [18], cette augmentation de la rugosité s'accompagnerait d'une augmentation de la densité de dislocations avec des angles d'inclinaisons plus importants pour le cas de l'échantillon D2, en comparaison avec l'échantillon D.

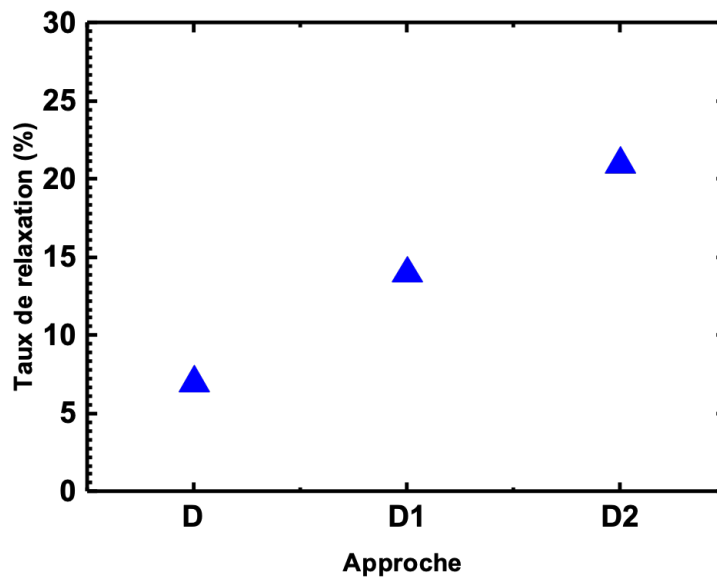


FIGURE 2.25 – Taux de relaxation relevés pour les différentes couches AlGaN selon les différentes approches D, D1 et D2.

Les taux de relaxation relevés pour les 3 échantillons se trouvent sur la figure 2.25. Le taux de relaxation est le plus faible pour l'échantillon D (7%) pour lequel la couche $Al_{0.75}Ga_{0.25}N$ a été directement crue sur l'AlN. En introduisant une rampe en concentration d'Al allant de 100% à 74% de 200 nm d'épaisseur (D1) avant la croissance du buffer $Al_{0.74}Ga_{0.26}N$, le taux de relaxation a augmenté pour atteindre une valeur moyenne de 14%. Enfin le taux de relaxation de la couche $Al_{0.73}Ga_{0.23}N$ de l'échantillon D2 obtenue par l'intermédiaire de l'introduction de deux paliers d'AlGaN de teneur en Al respectifs de 84% et 80% s'élève à 21%. Ces valeurs de taux de relaxation vont dans le sens des morphologies et rugosités obtenues pour ces mêmes couches. Si on s'intéresse aux taux d'Al des différentes couches, on remarque qu'ils sont équivalents, ceci s'explique par le fait que les trois couches, en dépit d'une différence de 14% entre le taux de relaxation de l'échantillon D et D2, subissent de fortes contraintes compressives, une relaxation assez importante pouvant aussi être visible avec une différence en teneur d'Al plus significative que celle déjà obtenue.

L'objectif de l'introduction de telles sous couches que ce soit, la rampe en concentration d'Al, ou les paliers de concentrations en Al supérieures à celle de la couche AlGaN buffer,

était de pouvoir réduire la relaxation de la couche AlGaN crue à leur surface et ceci grâce à une accommodation du paramètre de maille progressive et non brutale afin d'éviter l'introduction de nouvelles dislocations ou une inclinaison importante des dislocations traversantes déjà présentes (mécanisme de relaxation pour les couches AlGaN). Cependant, en se basant sur les résultats obtenus par AFM et DRX, l'échantillon D semble être le meilleur compromis, par rapport aux échantillons D1 et D2.

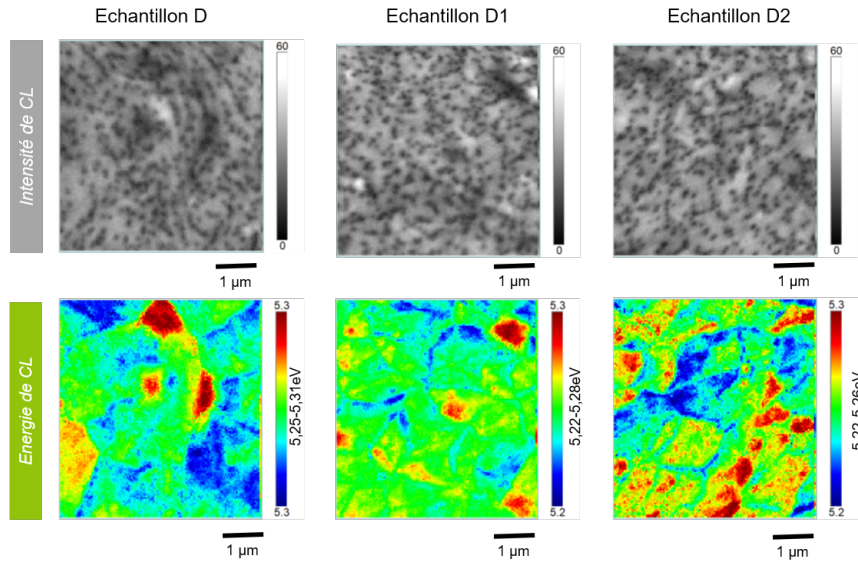


FIGURE 2.26 – Cartographies d'intensité et d'énergie de CL des couches AlGaN des échantillons D, D1 et D2 d'épaisseur moyenne de 450 nm.

La figure 2.26 rassemble les résultats de cartographies d'intensités et d'énergie de CL des échantillons D, D1 et D2, respectivement. Les cartographies d'intensités de CL témoignent de la très forte présence de points non émissifs dont la densité est importante pour les 3 échantillons. Nous avons vu à la fin du premier chapitre que les dislocations observées par cathodoluminescence dans les couches d'AlGaN sont caractérisées par une extinction de lumière à leur niveau, les dislocations étant des centres de recombinaison non radiatifs [24]. Ces fortes densités de dislocations observées dans les 3 cas peuvent avoir diverses origines : le template AlN, les sous couches précédant la croissance du buffer AlGaN étudié, notamment à travers l'inclinaison des dislocations déjà présentes et/ou par la génération de nouvelles dislocations accompagnant la relaxation des couches.

Sur les cartographies d'énergies de CL, l'émission de CL des 3 échantillons est plutôt homogène avec une faible différence d'énergie d'émission (0,06 eV correspondant à une différence en longueur d'onde d'émission de 3 nm) sur toute la surface sondée de $5 * 5 \mu m^2$. Les couches des échantillons D, D1 et D2 émettent à des énergies de 5,3 eV, 5,27 eV et 5,27 eV, respectivement.

Cette étude aurait due être complétée par des images TEM afin de visualiser les mécanismes de relaxation mais aussi les défauts structuraux introduits au cours de la croissance. Cependant, ayant été faite à la fin de ma thèse, les caractérisations par TEM n'ont pas pu être faites. Des coupes TEM seront néanmoins présentées dans le chapitre 3 portant sur la croissance de puits

quantiques $Al_xGa_{1-x}N / Al_yGa_{1-y}N$, ce qui nous permettra aussi de visualiser les défauts structuraux dans les couches buffer AlGaN.

En se basant sur les caractérisations faites sur les couches AlGaN des différentes approches adoptées, il semblerait que le point de l'échantillon D soit le meilleur. Ce point correspondra à notre point optimal 2, qui sera utilisé dans le chapitre suivant.

2.4 Conclusion

Ce deuxième chapitre a porté sur l'étude paramétrique des couches d'AlGaN en commençant tout d'abord par une étude cinétique de la croissance des couches AlN et AlGaN en se basant sur la théorie BCF reprise par I.Bryan *et.al* [2]. La forte réactivité en phase vapeur de l'ammoniac et du TMAI a rendu nécessaire une étude en fonction des flux d'ammoniac des couches d'AlN et d'AlGaN ainsi que la pression des couches d'AlGaN pour limiter les réactions parasites en phase vapeur entraînant une perte de précurseurs ainsi qu'une dégradation de la morphologie de surface. Par la suite, une étude paramétrique en fonction de la température de croissance et de la vitesse de croissance a été menée pour cibler les points permettant de combiner une morphologie de surface peu rugueuse, homogène, émissive avec une incorporation d'impuretés C et O maîtrisée, avec des taux de relaxation, en relatif plus bas.

La deuxième partie de ce chapitre portait sur l'étude de la relaxation des couches d'AlGaN en compression, à travers une étude bibliographique nous permettant de savoir que l'un des mécanismes de relaxation des couches d'AlGaN se fait par l'inclinaison de dislocations traversantes et ceci depuis quasiment le début de la croissance. L'effet de la contrainte compressive et de la relaxation sur l'incorporation des atomes Ga et Al a aussi été mentionné. Plus les couches soutiennent une forte contrainte compressive, plus l'incorporation des atomes Ga dans la matrice sera difficile. Plus la croissance se poursuit, plus les contraintes se relâchent, et plus facilement les atomes Ga peuvent être incorporés dans la couche d'AlGaN. Cet effet appelé CPE (*Compositionnal Pulling Effect*) met en avant la présence de deux zones : une zone de transition caractérisée par un taux d'Al plus élevé que sur le reste de la couche (forte contrainte compressive), puis une zone uniforme avec un taux d'Al constant sur le reste de la couche. En se basant sur un point dont les paramètres de croissance ont été optimisés (échantillon D), 2 approches ont été proposées pour évaluer l'impact de différentes sous couches sur la relaxation des couches AlGaN. Des observations TEM manquent à cette dernière partie afin de pouvoir en tirer les bonnes conclusions. Néanmoins, ces sous couches n'ont pas permis de réduire le taux de relaxation de la couche $Al_{0,7}Ga_{0,3}N$, bien au contraire.

Dans le chapitre suivant nous traiterons le cas de la croissance de puits quantiques AlGaN/AlGaN, en partant des points optimaux 1 (échantillon C) et 2 (échantillon D) pour évaluer l'influence de la relaxation de la couche buffer sur les caractéristiques optiques des puits quantiques.

Références du chapitre 2

- [1] T. F. Kuech, D. J. Wolford, E. Veuhoff, V. Deline, P. M. Mooney, R. Potemski, and J. Bradley, "Properties of high-purity $Al_xGa_{1-x}As$ grown by the metalorganic vapor-phase-epitaxy technique using methyl precursors," *Journal of Applied Physics*, vol. 62, pp. 632–643, July 1987. Publisher : American Institute of Physics.
- [2] I. Bryan, Z. Bryan, S. Mita, A. Rice, J. Tweedie, R. Collazo, and Z. Sitar, "Surface kinetics in AlN growth : A universal model for the control of surface morphology in III-nitrides," *Journal of Crystal Growth*, vol. 438, pp. 81–89, Mar. 2016.
- [3] I. S. Bryan, *Al-rich AlGaN and AlN Growth on Bulk AlN Single Crystal Substrates*. PhD thesis, 2015. ISSN : 9781369637809 Journal Abbreviation : Ph.D. Thesis Publication Title : Ph.D. Thesis.
- [4] I. Bryan, Z. Bryan, S. Mita, A. Rice, L. Hussey, C. Shelton, J. Tweedie, J.-P. Maria, R. Collazo, and Z. Sitar, "The role of surface kinetics on composition and quality of AlGaN," *Journal of Crystal Growth*, vol. 451, pp. 65–71, Oct. 2016.
- [5] J. R. Creighton, G. T. Wang, W. G. Breiland, and M. E. Coltrin, "Nature of the parasitic chemistry during AlGaInN OMVPE," *Journal of Crystal Growth*, vol. 261, pp. 204–213, Jan. 2004.
- [6] A. Lobanova, E. Yakovlev, R. Talalaev, S. Thapa, and F. Scholz, "Growth conditions and surface morphology of AlN MOVPE," *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, pp. 4935–4938, Nov. 2008.
- [7] D. Zhao, J. Zhu, D. Jiang, H. Yang, J. Liang, X. Li, and H. Gong, "Parasitic reaction and its effect on the growth rate of AlN by metalorganic chemical vapor deposition," *Journal of Crystal Growth*, vol. 289, pp. 72–75, Mar. 2006.
- [8] S. Çörekçi, M. Öztürk, M. Çakmak, S. Özçelik, and E. Özbay, "The influence of thickness and ammonia flow rate on the properties of AlN layers," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 15, pp. 32–36, Feb. 2012.
- [9] R. G. Banal, M. Funato, and Y. Kawakami, "Growth characteristics of AlN on sapphire substrates by modified migration-enhanced epitaxy," *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, no. 10, pp. 2834–2836, 2009.
- [10] W.-K. Burton, N. Cabrera, and F. C. Frank, "The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces," *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, vol. 243, no. 866, pp. 299–358, 1951.
- [11] R. Banal, M. Funato, and Y. Kawakami, "Surface diffusion during metalorganic vapor phase epitaxy of AlN," *physica status solidi (c)*, vol. 6, Feb. 2009.
- [12] K. Kataoka, T. Narita, K. Horibuchi, H. Makino, K. Nagata, and Y. Saito, "Formation mechanism and suppression of Ga-rich streaks at macro-step edges in the growth of AlGaN on an AlN/sapphire-template," *Journal of Crystal Growth*, vol. 534, p. 125475, Mar. 2020.
- [13] J. L. Lyons, A. Alkauskas, A. Janotti, and C. G. V. d. Walle, "First-principles theory of acceptors in nitride semiconductors," *physica status solidi (b)*, vol. 252, no. 5, pp. 900–908, 2015.

- [14] G. Parish, S. Keller, S. P. Denbaars, and U. K. Mishra, "SIMS investigations into the effect of growth conditions on residual impurity and silicon incorporation in GaN and $Al_xGa_{1-x}N$," *Journal of Elec Materi*, vol. 29, pp. 15–20, Jan. 2000.
- [15] S. A. Christiansen, *Relaxation of Misfit-Induced Strain in Semiconductor Heterostructures*.
- [16] P. Cantu, F. Wu, P. Waltereit, S. Keller, A. E. Romanov, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, "Role of inclined threading dislocations in stress relaxation in mismatched layers," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, p. 103534, May 2005. Publisher : American Institute of Physics.
- [17] P. Cantu, F. Wu, P. Waltereit, S. Keller, A. E. Romanov, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, "Si doping effect on strain reduction in compressively strained $Al_{0.49}Ga_{0.51}N$ thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, pp. 674–676, July 2003. Publisher : American Institute of Physics.
- [18] D. M. Follstaedt, S. R. Lee, P. P. Provencio, A. A. Allerman, J. A. Floro, and M. H. Crawford, "Relaxation of compressively-strained AlGa N by inclined threading dislocations," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, p. 121112, Sept. 2005.
- [19] D. M. Follstaedt, S. R. Lee, A. A. Allerman, and J. A. Floro, "Strain relaxation in AlGa N multilayer structures by inclined dislocations," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, p. 083507, Apr. 2009. Publisher : American Institute of Physics.
- [20] A. E. Romanov and J. S. Speck, "Stress relaxation in mismatched layers due to threading dislocation inclination," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, pp. 2569–2571, Sept. 2003. Publisher : American Institute of Physics.
- [21] B. Liu, R. Zhang, J. G. Zheng, X. L. Ji, D. Y. Fu, Z. L. Xie, D. J. Chen, P. Chen, R. L. Jiang, and Y. D. Zheng, "Composition pulling effect and strain relief mechanism in AlGa N /Al N distributed Bragg reflectors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, p. 261916, June 2011. Publisher : American Institute of Physics.
- [22] Z. Chen, Y. Pei, S. Newman, D. Brown, R. Chung, S. Keller, S. P. DenBaars, S. Nakamura, and U. K. Mishra, "Growth of AlGa N /Ga N /AlGa N double heterojunction field-effect transistors and the observation of a compositional pulling effect," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, p. 171117, Apr. 2009. Publisher : American Institute of Physics.
- [23] C. He, Z. Qin, F. Xu, L. Zhang, J. Wang, M. Hou, S. Zhang, X. Wang, W. Ge, and B. Shen, "Mechanism of stress-driven composition evolution during hetero-epitaxy in a ternary AlGa N system," *Scientific Reports*, vol. 6, p. 25124, Apr. 2016. Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group.
- [24] F. C.-P. Massabuau, S. L. Rhode, M. K. Horton, T. J. O'Hanlon, A. Kovács, M. S. Zielinski, M. J. Kappers, R. E. Dunin-Borkowski, C. J. Humphreys, and R. A. Oliver, "Dislocations in AlGa N : Core Structure, Atom Segregation, and Optical Properties," *Nano Letters*, vol. 17, pp. 4846–4852, Aug. 2017.

3

Croissance de puits quantiques AlGa_xN/AlGa_yN

Ce troisième chapitre porte sur l'étude de la croissance des puits quantiques $Al_xGa_{1-x}N / Al_yGa_{1-y}N$ avec $x < y$. Pour cela, dans la première partie sont abordées les propriétés optiques des puits quantiques à base d'AlGa_xN. Par la suite, nous présentons les travaux effectués dans le cadre de cette thèse, à commencer par la détermination de l'influence de la densité de dislocations et de la concentration en impuretés carbone et oxygène sur les spectres de PL des structures UV étudiées. Ensuite, des essais d'optimisation des paramètres de croissance des buffers AlGa_xN et des puits quantiques sont menés. Enfin, les mesures électro-optiques des premiers tests de LEDs UV sont présentées à la fin de ce chapitre.

3.1 Propriétés optiques des puits quantiques à base d'AlGa_xN

3.1.1 Champ électrique

La symétrie wurzite d'un cristal donne lieu à la présence de polarisations macroscopiques. Dans le cas du GaN, la non coïncidence des barycentres des charges positives et négatives est à l'origine d'une polarisation spontanée P_{sp} . De plus, une polarisation P_{pz} résulte de la déformation du cristal imposée par les contraintes lors de l'hétéroépitaxie. La somme de ces deux polarisations donne lieu à une polarisation totale P_{tot} telle que :

$$P_{tot} = P_{sp} + P_{pz} \quad (3.1)$$

Plus de détails sont donnés dans le premier chapitre dans lequel ces deux types de polarisations ont été abordés.

Cette polarisation macroscopique totale a une influence sur les propriétés optiques d'hétérostructures crues le long de l'axe de croissance c (0001) [1] [2] [3].

Commençons par un cas simple : celui d'un puits quantique unique A situé entre deux barrières identiques B : B/A/B. Intéressons nous à la première interface entre B et A. La discontinuité de la polarisation totale P entre les matériaux A et B va conduire à une accumulation de charge à leur interface définie comme suit : $\sigma = P_A - P_B$. Ce plan de charge va créer à son tour un champ électrique E :

$$E = \frac{\sigma}{2\varepsilon\varepsilon_0} \quad (3.2)$$

Avec :

- ε : La constante diélectrique du matériau
- ε_0 : La permittivité du vide

Si on considère cette fois ci les deux barrières entourant le puits quantique : les deux interfaces B/A et A/B portent chacune un plan de charge de même valeur mais de signe opposé. Les champs électriques créés par ces plans de charge s'ajoutent dans le puits quantique et s'annulent en dehors avec :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (3.3)$$

Pour une structure à multi puits quantiques, l'application de la conservation du vecteur déplacement D défini par $D = \varepsilon E + P$ à travers l'hétérostructure A/B va conduire à :

$$\varepsilon_A E_A - \varepsilon_B E_B = P_B - P_A \quad (3.4)$$

- ε_A et ε_B : les constantes diélectriques des matériaux A et B
- E_A et E_B : Les champs électriques dans les couches A et B
- P_A et P_B : Les polarisations macroscopiques totales dans les matériaux A et B

La structure étant périodique avec des barrières alignées, nous avons, en considérant L_A et L_B les épaisseurs des couches A et B :

$$L_B E_B + L_A E_A = 0 \quad (3.5)$$

En combinant les équations 3.4 et 3.5, l'expression du champ électrique dans une structure type multi puits quantiques (MQWs) devient [4] :

$$E_A = \frac{L_B(P_B - P_A)}{\varepsilon_B L_A - \varepsilon_A L_B} \quad (3.6)$$

3.1.1.1 Effet Stark confiné quantiquement - QCSE

La figure 3.1(a) représente la structure de bande d'un puits quantique en l'absence d'un champ électrique : le puits quantique a une allure carrée, les porteurs de charges y sont confinés et les niveaux d'énergie sont quantifiés (représentées par des pointillés sur la figure 3.1). L'énergie de transition du niveau fondamental de la bande de conduction vers le niveau fondamental de la bande de valence est supérieure à l'énergie de bande de gap du matériau constituant le puits. La présence d'un champ électrique dans un puits quantique est à l'origine de l'apparition d'un effet Stark confiné quantique, usuellement dit **QCSE**. Celui ci se manifeste par une courbure des bandes de conduction et de valence tel que schématisé sur la figure 3.1 (b) qui sera responsable

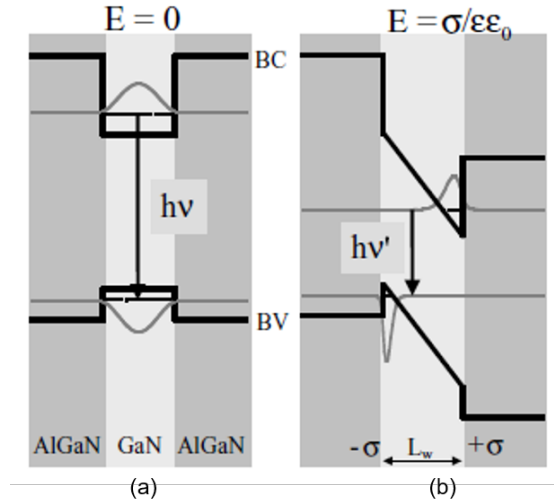


FIGURE 3.1 – Structure de bande d'un puits quantique de largeur L_w (a) en l'absence de champ électrique et (b) en présence d'un champ électrique [1].

d'une séparation spatiale des fonctions d'onde des électrons et trous limitant ainsi l'efficacité radiative du puits ; les fonctions d'onde représentant la probabilité de présence des porteurs de charge.

Une autre conséquence du QCSE est la diminution de l'énergie de transition de la bande de conduction à la bande de valence d'une valeur de $-eL_wE$, avec e la charge d'un électron, L_w l'épaisseur du puits et E le champ électrique. La transition fondamentale d'un puits quantique s'écrit alors :

$$E_{e1-hh1} = e_1 + hh_1 + E_g - R_y - eL_wE \quad (3.7)$$

Où, e_1 et hh_1 représentent les niveaux d'énergie fondamentaux des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence respectivement, E_g l'énergie de la bande interdite du matériau constituant le puits, R_y l'énergie de liaison de l'exciton et $-eL_wE$ la chute du potentiel due au QCSE.

Le dernier terme de l'équation 3.7 met en évidence l'influence de l'épaisseur du puits sur le décalage vers des longueurs d'onde plus importantes. En effet, plus la largeur du puits est grande, et plus l'énergie de la transition fondamentale du puits diminue.

3.1.1.2 Influence des épaisseurs des puits quantiques sur la longueur d'onde d'émission de la structure UV

Dans le cadre de cette étude, 3 échantillons à puits quantiques $Al_{0.4}Ga_{0.6}N / Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ ont été obtenus en faisant varier pour chacun les épaisseurs des puits $Al_{0.4}Ga_{0.6}N$: 2 nm pour l'échantillon 1, 2.5 nm pour l'échantillon 2 et enfin 3.5 nm pour l'échantillon 3 ; l'épaisseur des barrières restant constante pour les 3 essais et est de 8 nm. Les structures étudiées sont telles que schématisées sur la figure 3.2.

Des simulations de la structure de bande d'un puits quantique $Al_{0.4}Ga_{0.6}N / Al_{0.7}Ga_{0.3}N$

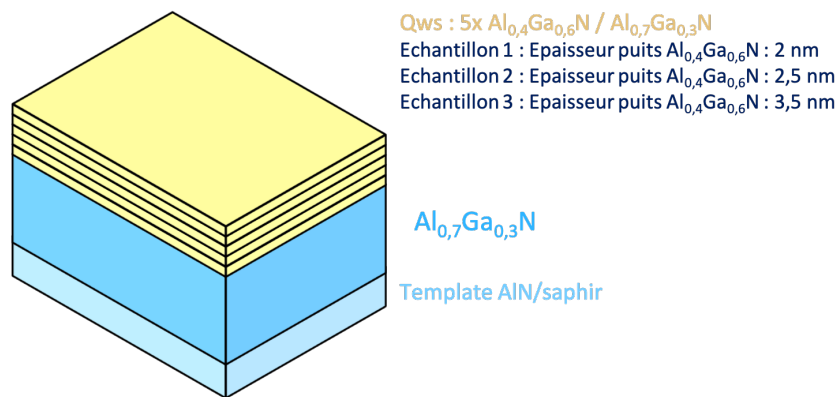


FIGURE 3.2 – Schéma des structure UV à puits quantiques $Al_{0.4}Ga_{0.6}N / Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ avec une variation des épaisseurs des puits $Al_{0.4}Ga_{0.6}N$ passant de 2 nm pour l'échantillon 1 à 2.5 nm pour l'échantillon 2 à 3.5 nm pour l'échantillon 3 .

ont été faites pour les 3 épaisseurs de puits étudiées. La figure 3.3 rassemble les schémas de bande obtenus.

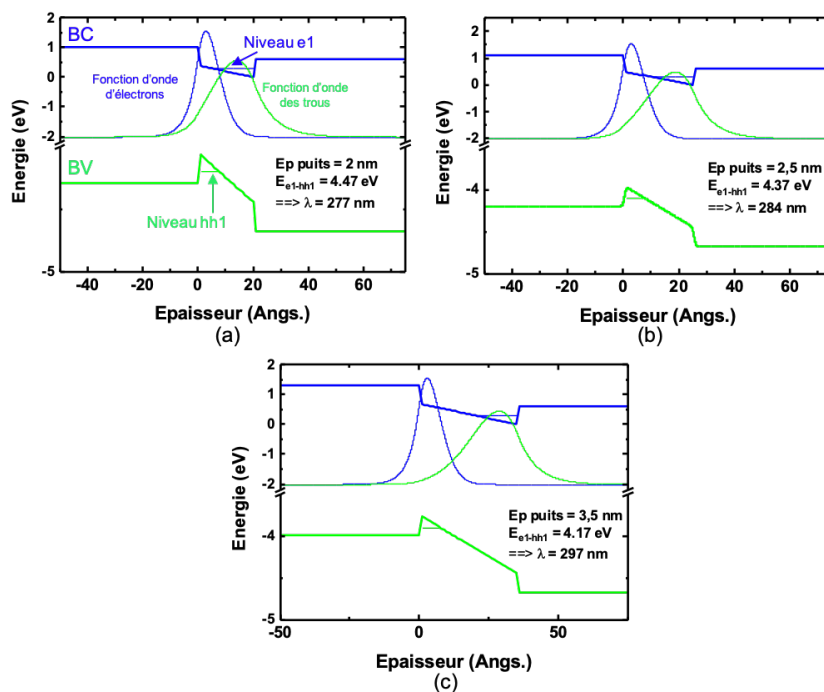


FIGURE 3.3 – Schéma de bande d'un puits quantique unique $Al_{0.4}Ga_{0.6}N / Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ d'épaisseur (a) 2 nm, (b) 2.5 nm et (c) 3 nm.

D'après la figure 3.3, nous remarquons, en imposant un champ électrique constant pour les trois structures, que plus l'épaisseur des puits augmente et plus l'énergie de transition fondamentale diminue, en passant de 4.47 eV pour l'échantillon 1 dont les puits ont une épaisseur de 2 nm à 4.17 eV pour l'échantillon 3. De plus, une séparation spatiale des fonctions d'ondes est à noter également sur la figure 3.3 lorsque l'épaisseur des puits quantiques augmente, limitant

alors le taux de recombinaison [1].

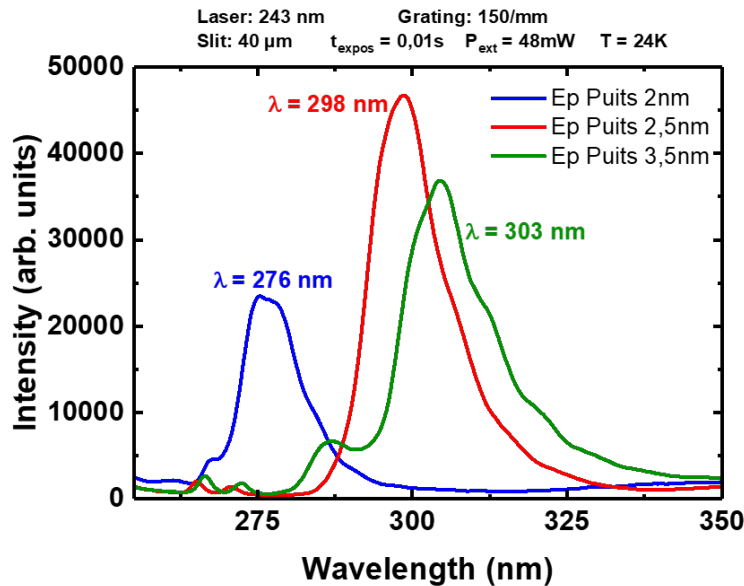


FIGURE 3.4 – Spectres de photoluminescence de puits quantiques $Al_{0.4}Ga_{0.6}N / Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ pour différentes épaisseurs des puits $Al_{0.4}Ga_{0.6}N$ passant de 2 nm pour l'échantillon 1, à 2.5 nm pour l'échantillon 2, à 3.5 nm pour l'échantillon 3.

Les spectres de photoluminescence obtenus à basse température (24 K) pour les 3 échantillons à différentes épaisseurs de puits quantiques sont représentés sur la figure 3.4 : la plus basse longueur d'onde d'émission (centrale du spectre de PL) est obtenue pour l'échantillon 1 pour lequel l'épaisseur des puits est la plus faible : $\lambda = 276$ nm. Lorsque l'épaisseur des puits augmente, un décalage des émissions vers le rouge s'opère comme prédit par les simulations de la figure 3.3. L'émission passe de 276 nm pour l'échantillon 1 à 298 nm pour l'échantillon 2 à 303 nm pour l'échantillon 3. Ces résultats sont une conséquence directe de l'influence de l'épaisseur du puits sur le confinement des porteurs de charge. Les valeurs obtenues expérimentalement sont différentes de celles obtenues par simulation, probablement dû à une valeur de champ électrique au sein de la zone active qui est différente de celle qui a été utilisée au cours de nos simulations ainsi qu'un effet de localisation, une variation en épaisseur et en teneur en Al qui n'ont pas été considérés au cours des simulations, néanmoins, la tendance de l'évolution de la longueur d'onde en fonction des épaisseurs des puits reste bonne.

3.1.2 Recombinaisons type SRH et Auger

3 canaux principaux peuvent être considérés pour les recombinaisons des électrons et des trous dans la zone active de dispositifs LEDs : les recombinaisons non radiatives type SRH pour Shockley Read Hall, les recombinaisons radiatives et les recombinaisons non radiatives Auger. Le modèle ABC permet de décrire l'influence de chacun de ces types de recombinaisons sur l'efficacité radiative de LEDs à base de matériaux III-N selon l'équation suivante :

$$PLIQE = \frac{Bn^2}{A + Bn^2 + Cn^3} \quad (3.8)$$

Avec :

- n : le nombre de porteurs de charges
- A : représente les recombinaisons non radiatives type SRH
- Bn^2 : représente les recombinaisons radiatives
- Cn^3 : représente les recombinaisons non radiatives Auger.

Les processus de recombinaisons type SRH et Auger sont expliqués dans les sous parties suivantes.

3.1.2.1 Recombinaisons Schockley Read Hall

Divers défauts peuvent exister dans les matériaux semi-conducteurs, à l'origine de la présence de niveaux intermédiaires entre la bande de conduction et la bande de valence. Ces défauts vont agir comme des pièges pour les électrons en transition entre les bandes. Les photons ainsi créés auront des énergies inférieures à celle de l'énergie de bande interdite du matériau du puits étudié, limitant les efficacités radiatives aux longueurs d'ondes désirées en donnant lieu à des recombinaisons non radiatives (recombinaisons sur des défauts type dislocations). Ce processus de recombinaisons est appelé **SRH** pour Schockley Read Hall.

3.1.2.2 Recombinaisons type Auger

Les recombinaisons type **Auger** mettent en jeu 3 porteurs de charges. Un électron peut se recombiner avec un trou et transférer l'énergie libérée pour exciter un troisième porteur au lieu d'émettre un photon. Le taux de recombinaisons type Auger dépend alors de la densité de courant : plus la densité de courant est importante, plus la probabilité que des recombinaisons non radiatives Auger se produisent augmente [5].

L'augmentation des épaisseurs des puits permettrait de limiter l'effet Auger étant donné qu'à densité de courant égale, la densité de porteurs diminue.

Un phénomène appelé communément "*droop*" traduit la limitation de l'efficacité radiative en fonction de la densité de courant entraînant une baisse de l'EQE à forts courants d'injection pour les LEDs à base de GaN. L'origine de ce "*droop*" est encore controversée mais pourrait provenir de recombinaisons type Auger.

Il est donc important de comprendre les origines de ces différents types de recombinaisons de façon à être capable de maximiser l'efficacité radiative.

3.1.3 Localisation des porteurs

Dans le cas des LEDs bleues par exemple, la localisation des porteurs est favorable pour augmenter l'efficacité radiative [6]. Ces localisations sont possibles grâce à des fluctuations en compositions et/ou en épaisseurs, créant des états localisés qui empêchent les porteurs d'atteindre des niveaux profonds introduits dans la bande interdite du matériau du puits par des

défauts, et permettent une augmentation du rendement quantique interne (IQE). L'effet de localisation tel que décrit est caractérisé par une forme dite en S-shape de l'évolution de l'énergie de PL en fonction de la température. L'énergie de localisation est alors obtenue en ajustant la courbe obtenue avec la formule empirique de Varshni [7] traduisant l'évolution de l'énergie de bande interdite en fonction de la température [8]. La figure 3.5 montre un exemple de courbe d'énergie en fonction de la température pour des puits quantiques InGaN/GaN, ainsi que l'énergie de localisation associée.

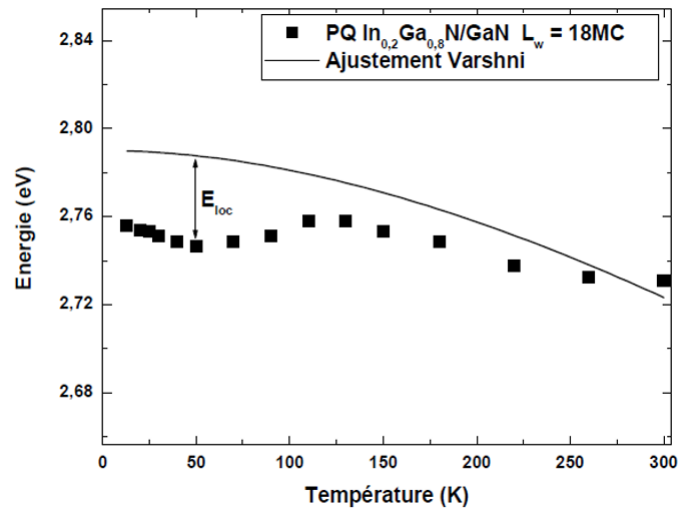


FIGURE 3.5 – Exemple d'un ajustement de l'énergie de PL en fonction de la température avec la loi de Varshni pour le cas d'un puits quantique $In_{0,2}Ga_{0,8}N / GaN$.

A basse température, tous les états localisés sont occupés. La différence entre la courbe d'énergie de PL et l'ajustement de Varshni permet d'obtenir l'énergie de localisation. Lorsque la température augmente, les porteurs acquièrent suffisamment d'énergie pour quitter ces états localisés et se déplacer librement dans le cristal. La probabilité qu'ils atteignent des états pièges augmente et la courbe d'énergie de PL suit alors l'évolution de l'énergie de bande interdite en fonction de la température (ajustement de Varshni) [9].

Il a été suggéré que la localisation des porteurs pouvait avoir une influence sur les propriétés optiques des matériaux à grand gap. En effet, le rendement quantique interne des puits quantiques InGaN/GaN utilisés pour l'élaboration de LEDs bleues excèdent 90% [10], malgré la forte densité de défauts générés lors de l'hétéroépitaxie de la structure LED sur le saphir. Ces valeurs d'IQE élevées des LEDs bleues seraient possibles grâce à la localisation des porteurs se trouvant piégés dans des fluctuations de potentiel engendrées par une répartition inhomogène des atomes d'In. Ces centres localisants vont se comporter comme des centres de recombinaisons radiatives privilégiées à condition qu'un défaut ne soit pas localisé au même endroit.

La situation est tout autre pour les puits quantiques AlGaN/AlGaN. Les rayons de covalence des atomes Ga et Al sont très proches et s'élevont à 126 pm et 118 pm, respectivement [11]. Ceci explique l'incorporation homogène de l'Al dans le GaN. Les fluctuations en composition telles

que celles observées pour l'InGaN sont très peu présentes voire absentes pour le cas des puits quantiques à base d'AlGaN. Cette caractéristique pourrait expliquer l'origine des plus faibles valeurs d'IQE mesurées [10]. La fluctuation des épaisseurs des puits constitue ainsi la source principale de la localisation des porteurs pour les puits quantiques AlGaN. Des valeurs d'IQE de plus de 60% peuvent être atteintes lorsque la densité de dislocations est inférieure à $2.10^8/cm^2$.

3.1.4 Détermination de l'efficacité de PL

Nous avons souvent abordé le terme de rendement quantique interne ou IQE. Par définition, l'IQE correspond au rapport entre le nombre de photons créés et le nombre de porteurs injectés dans la zone active. Les porteurs peuvent être injectés par le biais d'une absorption de photons plus énergétiques délivrés par un laser. Il est aussi égal au rapport entre le taux de recombinaisons radiatives et le taux de recombinaisons totales (correspondant à la somme des recombinaisons radiatives et non radiatives). Dans le cadre de cette thèse, nous traiterons uniquement le cas de rendement quantique interne (IQE) "optique" obtenu par absorption de photons. Pour cela, la technique utilisée est la photoluminescence (PL) en enregistrant des spectres en fonction de la température et de la puissance d'excitation.

Pour la détermination de l'IQE, nous ferons l'hypothèse dans un premier temps, qu'il n'y a pas de recombinaisons non radiatives à 15K, et que l'IQE peut être considéré comme étant égal à 100% à cette température. Pour valider cette hypothèse, l'évolution de l'intensité intégrée (aire sous le pic principal d'émission de la zone active) en fonction de l'inverse de la température doit présenter un plateau à basse température, c'est à dire qu'il n'y a pas d'évolution du taux de recombinaison en fonction de la température pour la gamme des basses températures (15-50K). La figure 3.6 montre un exemple obtenu pour le cas de puits quantiques $Al_{0.4}Ga_{0.6}N / Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ servant à valider l'hypothèse de départ.

Par la suite, des mesures de PL à basse température (15K dans notre cas) et à 290K à différentes puissances d'excitation vont nous permettre d'obtenir la valeur d'IQE à 290K. Pour cela, l'efficacité de PL normalisée en fonction de la puissance d'excitation doit être tracée. L'efficacité de PL correspond au rapport entre l'intensité intégrée obtenue pour une puissance d'excitation x et la puissance d'excitation x . Cette valeur d'efficacité de PL sera par la suite normalisée par la valeur maximale de l'efficacité de PL obtenue à 15K.

La figure 3.7 montre un exemple de courbes d'efficacité de PL normalisée en fonction de la puissance d'excitation à 15K et 290K. On observe qu'à 15K, l'efficacité de PL augmente avec la puissance d'excitation jusqu'à atteindre un plateau caractéristique d'IQE de 100% : l'obtention de ce plateau est la seconde condition permettant de valider la méthode et l'obtention d'une valeur d'IQE fiable à 290K. Comme pour le plateau d'intensité intégrée, ce plateau montre que l'IQE est bien de 100% pour une certaine gamme de puissance à 15K.

A 290K, le maximum de l'efficacité de PL est obtenu en général pour les plus fortes puissances d'excitation, une fois que les centres de recombinaisons non radiatifs introduits par les défauts sont saturés. L'IQE à 290K correspondra alors au maximum de la courbe d'efficacité de PL normalisée en fonction de la puissance d'excitation à 290K.

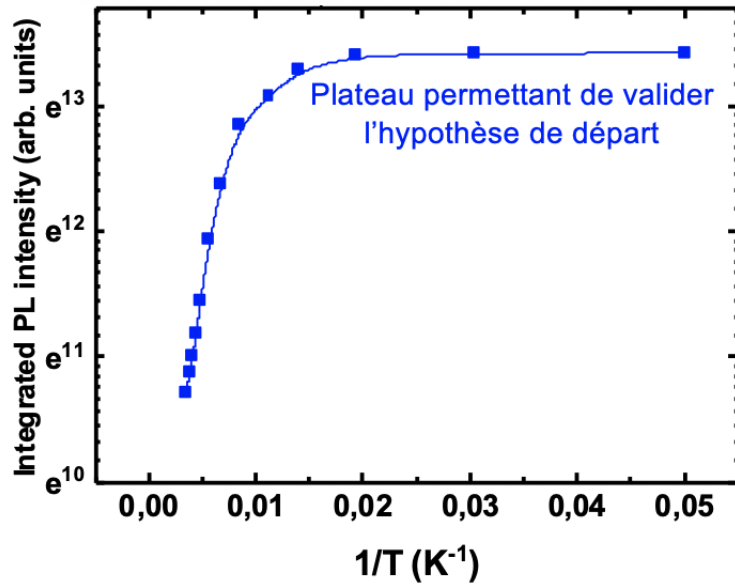


FIGURE 3.6 – Intensité intégrée de PL en fonction de l'inverse de la température de multi puits quantiques $Al_{0.4}Ga_{0.6}N / Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ émettant à 286 nm à température ambiante.

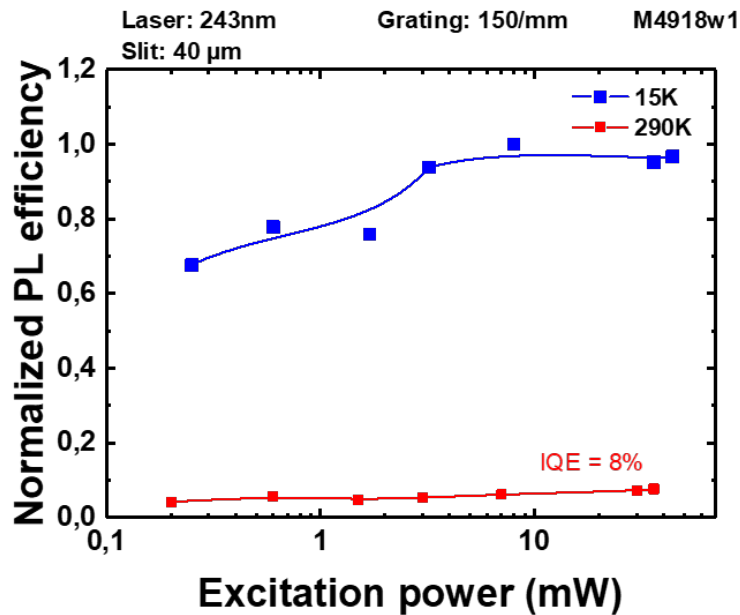


FIGURE 3.7 – Efficacité de PL normalisée en fonction de la puissance d'excitation pour le cas de puits quantiques $Al_{0.4}Ga_{0.6}N / Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ émettant à 286 nm à température ambiante.

3.2 Influence de la qualité cristalline des templates AlN sur saphir

3.2.1 Densité de dislocations

5 puits quantiques $Al_{0.4}Ga_{0.6}N / Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ ont été crus sur 2 templates AlN sur saphir de deux fournisseurs différents et présentant chacun une densité de dislocations différentes : $2.10^8. cm^{-2}$ pour le template AlN utilisé pour l'échantillon 4 et $1.10^{10}. cm^{-2}$ pour le template de l'échantillon 5. Les deux échantillons ont été introduits en même temps dans la chambre de croissance et ont donc vu les mêmes conditions de croissance qui consistent en la croissance d'une couche d' $Al_{0.68}Ga_{0.32}N$ d'épaisseur moyenne de 800 nm sur les templates AlN à $T = 920^{\circ}C$ et $v = 1.8 \mu m/h$ avant de venir y déposer les 5 puits quantiques $Al_{0.4}Ga_{0.6}N / Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ avec une épaisseur visée de puits et barrières de 2 nm et 8 nm, respectivement.

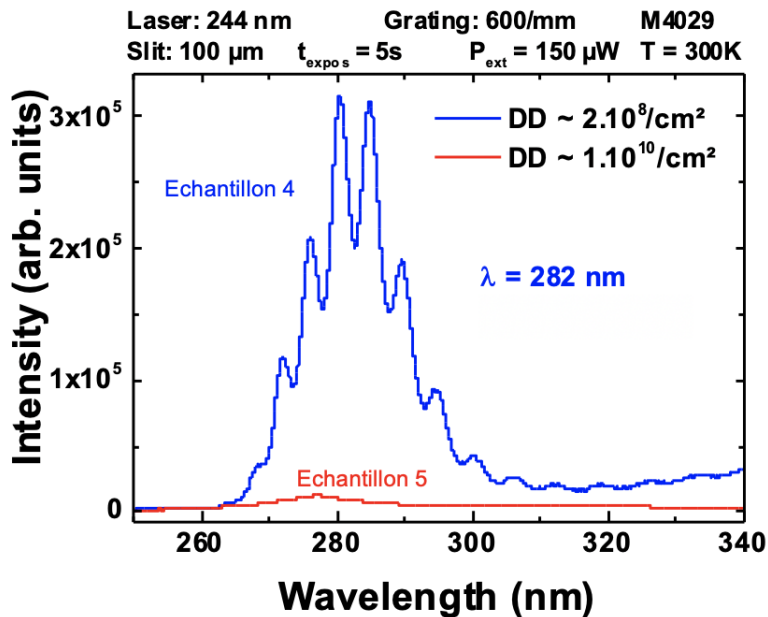


FIGURE 3.8 – Spectres de PL de puits quantiques $Al_{0.4}Ga_{0.6}N / Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ crus sur des templates AlN sur saphir ayant différentes densités de dislocations.

Les spectres de PL des échantillons 4 et 5 sont représentés sur la figure 3.8. L'intensité de PL de l'échantillon 4 est supérieure à celle de l'échantillon 5. Cette différence met en avant l'influence des dislocations : en effet, comme discuté dans les deux premiers chapitres, les dislocations représentent des centres privilégiés de recombinaisons non radiatives [12]. Plus leur densité sera importante et plus forte sera la probabilité que les porteurs se piègent dessus [13]. Les rapports d'intensité intégrée 5K/300K des échantillons 4 et 5 passent de 16 à 130 lorsque la densité de dislocations augmente, ce rapport témoignant de la perte d'intensité de PL des puits quantiques lorsque la température augmente et donc de la différence de qualité cristalline des puits quantiques entre les 2 échantillons.

3.2.2 Concentrations en impuretés

L'une des problématiques des puits quantiques AlGaN/AlGaN à laquelle nous avons été confrontés tout le long de ma thèse est la forte contamination en oxygène et en carbone dans la structure UV. Une bande jaune appelée communément "*Yellow Band*" est observée lors de la luminescence de couches de GaN. On retrouve l'équivalent de cette bande pour les couches d'AlGaN (notamment à fort taux d'Al) et les couches d'AlN, elle est appelée "*Blue Band*". Ces bandes sont attribuées à la présence de défauts, notamment des lacunes de Ga V_{Ga} ainsi que des complexes associés avec l'oxygène dans le cas du GaN, et aux lacunes V_{Al} et aux complexes associées (avec l'oxygène) dans le cas de couches AlGaN et AlN [14]. L'origine de ces lacunes cationiques vient tout d'abord de la diminution de leur énergie de formation lorsque le taux x d'Al augmente dans l'alliage $Al_xGa_{1-x}N$. De plus, une forte incorporation d'oxygène s'accompagne par la formation de lacunes V_{Al} : leur densité serait d'autant plus importante que la concentration en oxygène dans les couches est élevée [15] [16]. Les atomes Al et O présentent une forte affinité chimique : les atomes Al ont tendance à rapidement créer des liaisons avec l'oxygène, entraînant une forte concentration en oxygène dans les couches AlN et AlGaN.

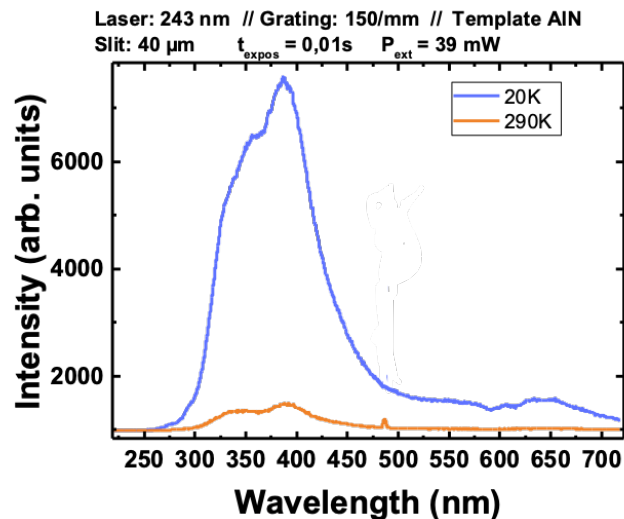


FIGURE 3.9 – Spectres de PL d'un template AlN sur saphir nu à basse température (20K) et à température ambiante.

Nous avons étudié dans un premier temps la luminescence par PL d'un template AlN sur saphir vierge qui se trouve sur la figure 3.9. On remarque bien la présence d'une bande bleue centrée autour de 375 nm aussi bien à basse température qu'à température ambiante : les intensités de cette bande aux deux températures ne peuvent pas être comparées car une roue à densité a été utilisée à 290K pour atténuer le signal trop important. En analysant les résultats SIMS obtenus sur ce substrat, on se rend compte de la forte concentration en oxygène dépassant les 10^{20} at. cm^{-3} . Ainsi, cette bande de défauts est déjà présente sur le template AlN nu. Après croissance de la structure UV (buffer d' $Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ et puits quantiques $Al_{0.4}Ga_{0.6}N / Al_{0.7}Ga_{0.3}N$), nous remarquons que cette bande bleue est toujours présente, telle que montrée sur la figure 3.10.

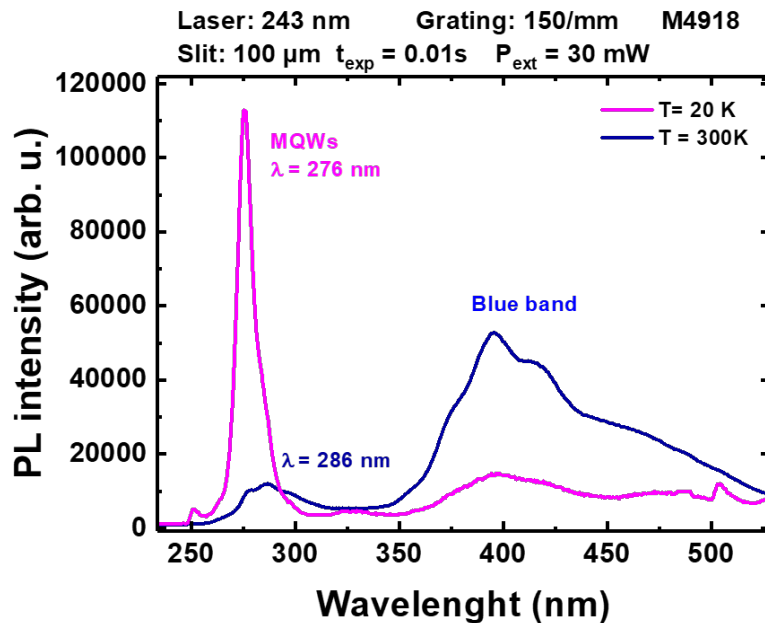


FIGURE 3.10 – Spectres de PL de puits quantiques $Al_{0.4}Ga_{0.6}N / Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ à basse température et température ambiante.

Pour les deux températures étudiées, cette bande bleue liée aux défauts dans la couche AlGaN buffer et dans les puits quantiques est présente avec une forte intensité de PL, la concentration en oxygène est notamment supérieure à 10^{18} at. cm^{-3} dans les puits quantiques pour ces conditions de croissance. Le spectre de PL du template AlN nous permet aussi d'affirmer que cette bande de défauts est déjà présente avant le début de la croissance de la structure UV. D'après la figure 3.10, l'intensité de PL de cette bande bleue est supérieure à celle du pic correspondant à la transition du bord de bandes des puits quantiques à température ambiante. En effet, lorsque la température augmente, les porteurs de charges acquièrent assez d'énergie pour pouvoir se déplacer librement au sein du cristal, augmentant alors leur probabilité de se recombiner au niveau de défauts. Une optimisation des conditions de croissance et de la structure est nécessaire afin de réduire cette bande bleue au maximum pour pouvoir améliorer l'efficacité radiative des puits quantiques. Ce point sera abordé dans la partie qui suit.

3.3 Optimisation de la structure UV

3.3.1 Effet de la relaxation des couches AlGaN sur les propriétés optiques des puits quantiques AlGaN/AlGaN

Une étude menée par Itokazu *et.al* [17] a mis en évidence l'influence du taux de relaxation de la couche buffer AlGaN contrainte sur AlN sur les propriétés optiques des puits quantiques $Al_xGa_{1-x}N / Al_yGa_{1-y}N$ avec $x < y$, crus à sa surface. Pour cette étude, les mêmes multi puits quantiques au nombre de $5x$ $Al_{0.38}Ga_{0.62}N / Al_{0.62}Ga_{0.38}N$ ont été épitaxiés sur des couches buffer $Al_{0.61}Ga_{0.39}N$ d'épaisseurs variables (de 500 nm à 6 μm) pour avoir différents états de contraintes : comme attendu, plus l'épaisseur de la couche augmente, plus celle ci aura tendance

à se relaxer.

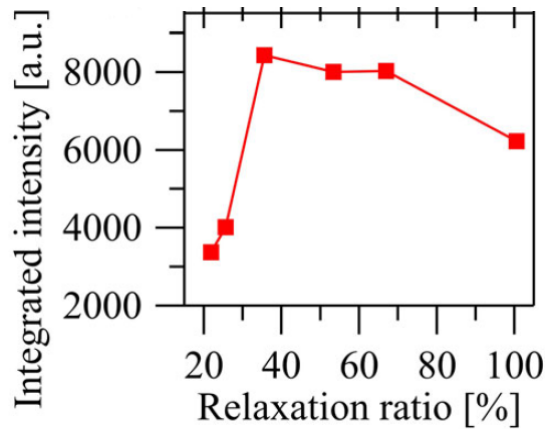


FIGURE 3.11 – Intensité intégrée de PL de multi puits quantiques $Al_{0.38}Ga_{0.62}N / Al_{0.62}Ga_{0.38}N$ en fonction du taux de relaxation des couches buffer $Al_{0.61}Ga_{0.39}N$ [17]

Dans cette étude, l'intensité intégrée de PL des différents échantillons étudiés en fonction du taux de relaxation de la couche buffer $Al_{0.61}Ga_{0.39}N$ (cf. figure 3.11) a mis en évidence l'existence d'un taux de relaxation optimal permettant d'obtenir des multi puits quantiques avec de meilleures propriétés optiques. En effet, l'intensité intégrée de PL augmente jusqu'à atteindre un maximum pour un taux de relaxation de 36% puis décroît par la suite.

L'augmentation du taux de relaxation s'accompagne par une augmentation de la densité de dislocations jouant le rôle de centres de recombinaisons non radiatives. En suivant ce raisonnement, l'intensité de PL devrait diminuer au fur et à mesure que les épaisseurs augmentent. Ceci ne peut alors pas expliquer la présence d'un maximum d'intensité intégrée de PL observé à 36% (mais explique tout de même la chute d'intensité intégrée de PL au delà de 36%).

L'augmentation de l'intensité intégrée de PL avant le maximum à 36% pourrait être expliqué par une diminution des recombinaisons non radiatives induites par des défauts ponctuels type lacunes. En effet, plus une couche est relaxée, plus l'énergie de formation des lacunes augmente. Cette diminution en concentration de lacunes pourrait être responsable de l'augmentation de l'efficacité radiative des puits quantiques observée auparavant [17]. Néanmoins, plus le taux de relaxation augmente, plus la densité de dislocation devient importante, et les recombinaisons non radiatives par ce biais deviennent prédominantes, ce qui explique la chute d'intensité intégrée de PL au delà de 36%. Un compromis doit ainsi être trouvé entre la réduction de la concentration en lacunes et la formation de dislocations additionnelles.

En s'appuyant sur les résultats présentés dans le papier de Itokazu *et.al* [17], nous avons procédé à une étude sur l'effet de l'épaisseur de nos couches buffer AlGa_N optimisées sur les propriétés optiques de puits quantiques AlGa_N/AlGa_N.

3.3.2 Influence des épaisseurs de buffer AlGa_N sur l'efficacité de PL de puits quantiques AlGa_N/AlGa_N

3.3.2.1 Présentation des échantillons

Une étude paramétrique sur la croissance des couches AlGa_N à fort taux d'Al a été menée dans le chapitre 2 à l'issue de laquelle deux jeux de paramètres ont particulièrement attiré notre attention : le point optimal 1 correspondant à l'échantillon C et le point optimal 2 correspondant à l'échantillon D. La température de croissance, la vitesse de croissance ainsi que la pression de la chambre ont été optimisées pour permettre d'obtenir des couches AlGa_N avec 70% d'Al homogènes, avec une faible rugosité de surface et avec un certain contrôle de l'incorporation des impuretés carbone et oxygène. Ces points ont bien évidemment été considérés comme optimaux en comparaison avec les différents essais qui ont été menés dans le cadre de l'étude paramétrique précédente. La seule différence entre ces deux points optimaux réside dans l'épaisseur du buffer AlGa_N et donc du taux de relaxation, ce qui nous amène à l'étude qui est détaillée ci dessous, dont le but est d'évaluer l'influence des épaisseurs de buffer AlGa_N et donc du taux de relaxation, sur l'efficacité radiative de puits quantiques AlGa_N/AlGa_N.

Pour cela, 3 échantillons ont été considérés pour lesquels nous avons modifié les épaisseurs des couches buffers AlGa_N, celles ci étant de 460 nm, 600 nm et 1300 nm. Les mêmes puits quantiques $Al_{0.4}Ga_{0.6}N / Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ ont été épitaxiés (les épaisseurs des puits et barrières étant de 2 nm et 8 nm (visées), respectivement) sur ces différents buffer. Le tableau 3.1 récapitule les caractéristiques des buffers de chacun de ces échantillons. A noter que l'épaisseur de 460 nm correspond à l'échantillon D et 600 nm à l'échantillon C présentés dans le deuxième chapitre.

Les conditions de croissance des puits quantiques $Al_{0.4}Ga_{0.6}N / Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ sont restées inchangées pour les échantillon 6 à 8 avec des conditions de croissance qui n'ont pas été optimisées à ce stade, le TMGa est utilisé comme précurseur de Ga, la température de croissance des puits et barrières est de 940°C et la vitesse de croissance est supérieure à $1.7 \mu m.h^{-1}$.

Echantillons	Ech 6	Ech 7	Echan 8
Epaisseur buffer AlGa _N (nm)	460	600	1300
$T_{croissance}$ (°C)	1110	1100	1100
$V_{croissance}$ ($\mu m.h^{-1}$)	0.665	0.67	0.71
Teneur en Al (%)	75	75	73

TABLE 3.1 – Mise en évidence des différences entre les buffers AlGa_N utilisés pour la croissance de puits quantiques $Al_{0.4}Ga_{0.6}N / Al_{0.7}Ga_{0.3}N$.

3.3.2.2 Caractérisations optiques

Dans cette sous partie, nous présenterons les résultats optiques obtenus par photoluminescence pour les 3 échantillons pour pouvoir en déduire une tendance en fonction de l'épaisseur, et nous tâcherons, dans la partie suivante, d'expliquer les résultats obtenus en couplant différentes techniques de caractérisations.

Intensité de PL

Des spectres de PL ont été acquis pour les 3 échantillons à basse température (20K) et à température ambiante (290K). Les résultats obtenus se trouvent sur la figure 3.12.

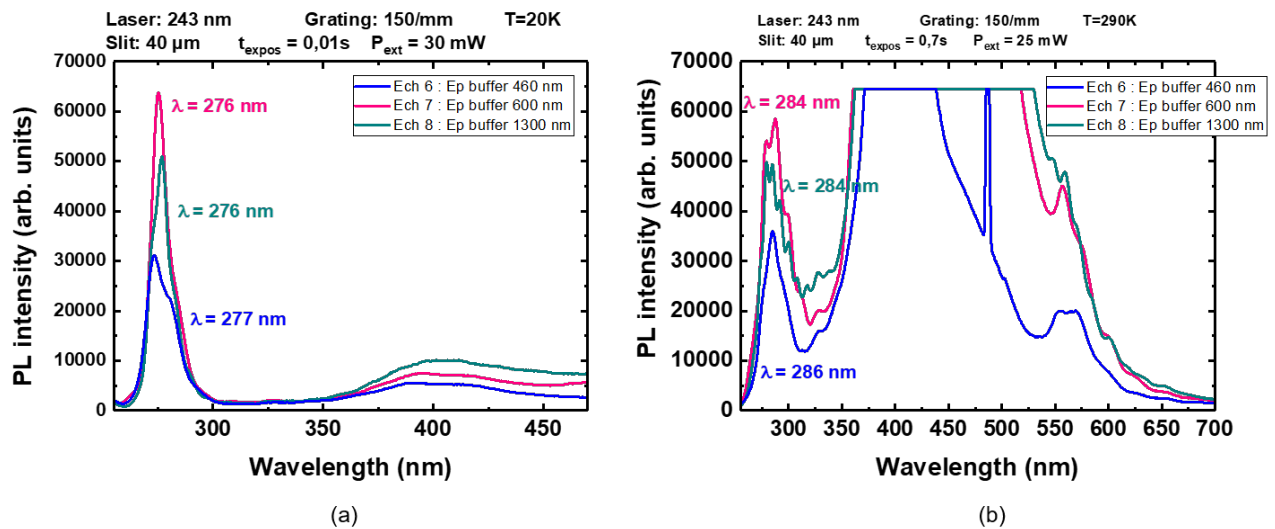


FIGURE 3.12 – Spectres de PL (a) à basse température (20K) et (b) à température ambiante (290K) de puits quantiques $Al_{0,4}Ga_{0,6}N / Al_{0,7}Ga_{0,3}N$ crus sur des buffers $Al_{0,74}Ga_{0,65}N$ de différentes épaisseurs.

Les 3 pics correspondants à l'émission du bord de bandes des puits quantiques des 3 structures ressortent à la même longueur d'onde à basse température : 276 nm, et à température ambiante à 285 nm en moyenne. Comme énoncé précédemment, une bande bleue est présente à basse température avec une intensité plus faible que celle du pic principal pour les 3 échantillons, mais cette bande de défauts est prédominante à température ambiante à tel point que son signal est totalement saturé sur les spectres de la figure 3.12 (b). Nous reviendrons sur ce point ultérieurement en mettant en regard les résultats SIMS et les spectres de PL.

Intensité intégrée de PL

L'intensité intégrée de PL correspond à l'aire sous le pic principal d'émission des puits quantiques de la figure 3.12. Cette aire nous donne des informations sur les recombinaisons radiatives dans ces conditions de mesure. De manière générale, plus l'intensité intégrée est élevée et plus la densité des porteurs de charge participant à l'émission radiative est importante.

La figure 3.13 met en avant les intensités intégrées de PL des pics correspondants à l'émission

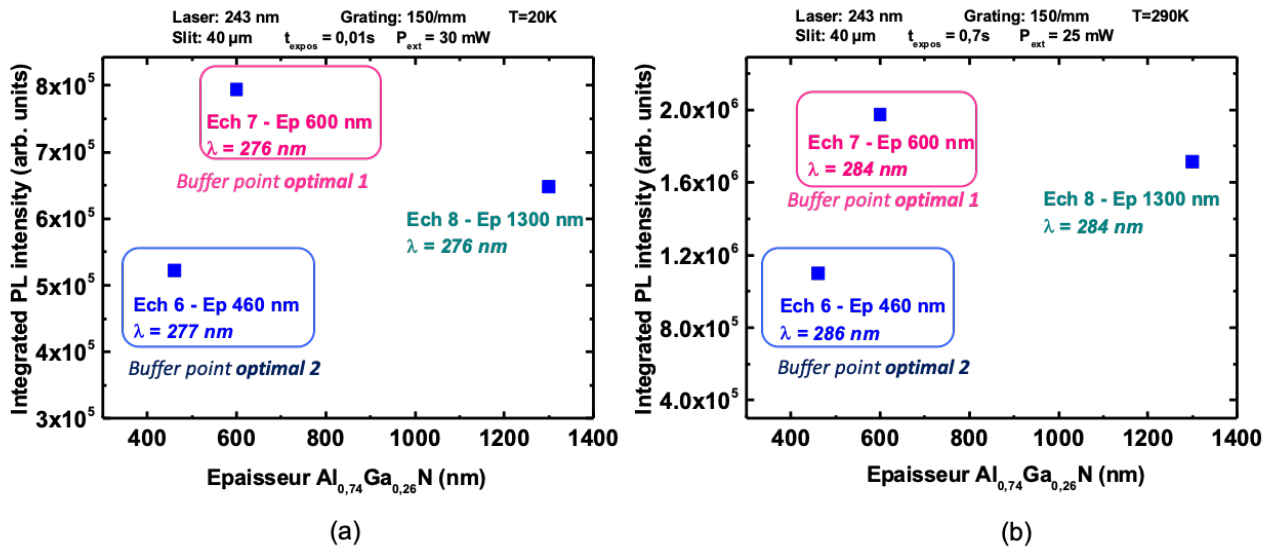


FIGURE 3.13 – Intensité intégrée de PL du pic d’émission correspondant aux puits quantiques $Al_{0.4}Ga_{0.6}N / Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ en fonction de l’épaisseur des buffer AlGa_{0.7}N (a) à basse température (20K) et (b) à température ambiante (290K).

du bord de bande des puits quantiques en fonction de l’épaisseur du buffer AlGa_{0.7}N. On remarque que les comportements à 20K et 290K sont identiques, c’est à dire que les intensités intégrées varient de la même manière en fonction de l’épaisseur du buffer AlGa_{0.7}N pour les 2 températures, les valeurs maximales étant atteintes pour les puits quantiques crus sur un buffer d’AlGa_{0.7}N dont l’épaisseur est de 600 nm.

Intensité intégrée de PL normalisée en fonction de la température

La figure 3.14 représente les intensités intégrées de PL normalisées du pic correspondant à l’émission des puits quantiques pour les échantillons 6, 7 et 8. Le rapport d’intensité intégrée entre la valeur à 20K et à 290K nous donne une information sur la chute de l’intensité de PL entre ces deux températures. En augmentant la température, les porteurs de charges acquièrent suffisamment d’énergie thermique pour pouvoir petit à petit se déplacer librement dans le cristal, augmentant ainsi leur probabilité de se recombiner de manière non radiative au niveau de défauts, diminuant ainsi l’intensité d’émission. De ce fait, plus le rapport à 20K et 290K est élevé, plus le taux de recombinaisons non radiatives est élevé. Pour le cas de nos 3 échantillons, on voit que ce rapport est le plus faible pour l’échantillon 7, suivi par l’échantillon 8 et enfin l’échantillon 6. Ces résultats confirment la tendance des résultats observés jusqu’à présent sur la figure 3.14.

Afin de finaliser les caractérisations optiques, une détermination de l’efficacité de PL en fonction de la puissance d’excitation a été faite pour les 3 échantillons.

Efficacité de PL (IQE)

La détermination de l’efficacité de PL peut être menée une fois que l’hypothèse de départ supposant qu’à très basse température les recombinaisons sont toutes de type radiatives est validée. La figure 3.14 nous permet donc de valider cette hypothèse pour les 3 échantillons

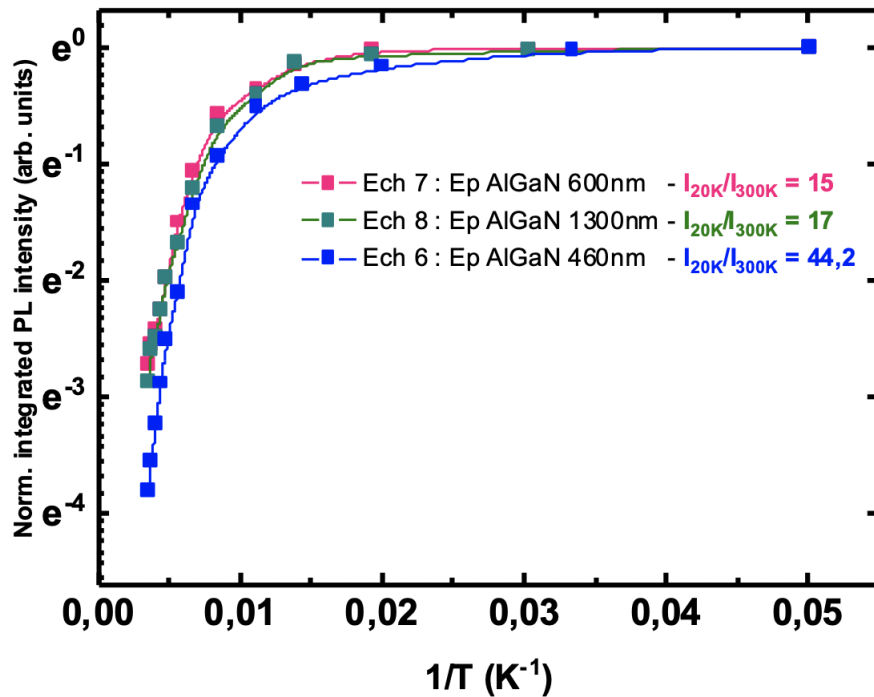


FIGURE 3.14 – Intensité intégrée normalisée de PL en fonction de l'inverse de la température de puits quantiques $Al_{0.4}Ga_{0.6}N / Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ épitaxiés sur différentes épaisseurs de buffer AlGaIn.

étant donné qu'on retrouve bien un plateau d'intensité intégrée de PL à basse température. Des mesures de PL à 20K et 290K pour différentes puissances d'excitation ont ensuite été faites pour pouvoir en déduire une valeur d'IQE.

La valeur maximale d'IQE atteinte est de 8% et a été obtenue pour l'échantillon 7 pour lequel l'épaisseur de la couche AlGaIn optimisée est de 600 nm. Suivie ensuite par l'échantillon 8 avec un IQE de 4.4% pour une épaisseur de buffer de 1300 nm et enfin la plus faible valeur de 2.3% est enregistrée pour l'échantillon 6 ayant la plus faible épaisseur de buffer d'AlGaIn. A noter que, pour ces mesures d'IQE, l'intégration n'a été faite que pour la contribution des puits quantiques sans prendre en compte la bande bleue.

La figure 3.15 met en avant l'évolution de l'IQE des 3 échantillons en fonction des épaisseurs des couches d'AlGaIn. L'évolution de l'IQE en fonction de l'épaisseur ne fait que confirmer les résultats de PL obtenus, à savoir que l'échantillon 7 présente la plus grande efficacité radiative en comparaison avec les échantillons de la même série.

Dans la partie suivante, nous essayerons de comprendre ces différences en mettant en regard différentes techniques de caractérisation.

3.3.2.3 Investigation des raisons expliquant les différences d'IQE

Relaxation des couches buffer d' $Al_{0.74}Ga_{0.26}N$

Cette étude a été initiée pour évaluer l'influence de la relaxation des couches buffer AlGaIn sur

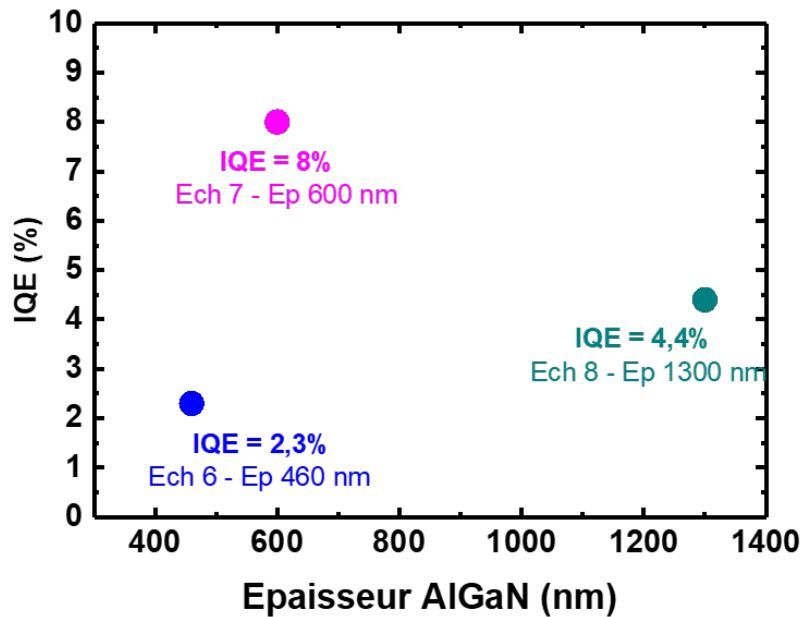


FIGURE 3.15 – Evolution des rendements quantiques internes des 3 échantillons en fonction de l'épaisseur de la couche buffer AlGaN

l'efficacité radiative de puits quantiques AlGaN/AlGaN. Regardons tout d'abord si l'évolution des résultats obtenus concorde avec celle des taux de relaxation des buffers d' $Al_{0,74}Ga_{0,26}N$.

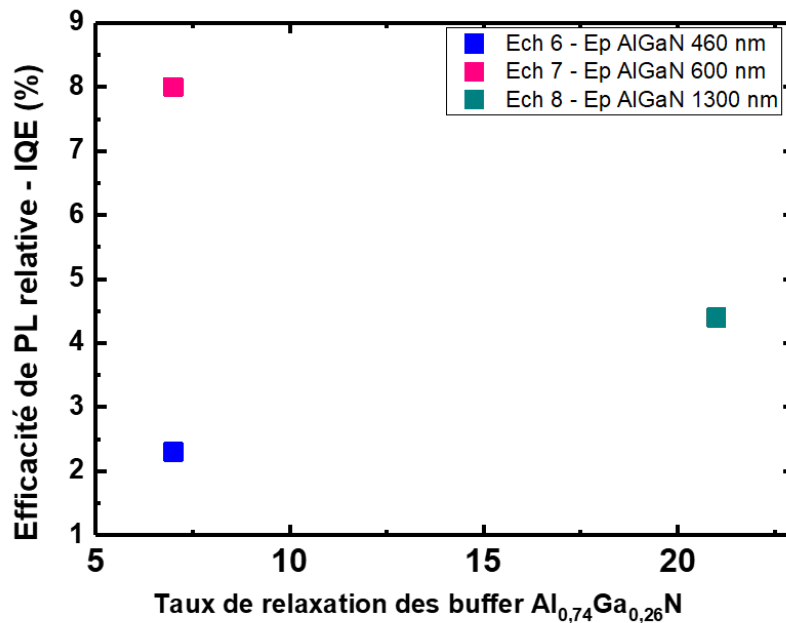


FIGURE 3.16 – Evolution de l'efficacité radiative relative des puits quantiques des 3 échantillons en fonction du taux de relaxation des couches buffer $Al_{0,74}Ga_{0,26}N$

La figure 3.16 nous permet de visualiser l'évolution des efficacités radiatives relatives des puits quantiques $Al_{0.4}Ga_{0.6}N / Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ des 3 échantillons en fonction du taux de relaxation des couches buffer $Al_{0.74}Ga_{0.26}N$. Pour les échantillons 6 et 7, le taux de relaxation du buffer AlGaN est le même, à savoir 7% malgré une différence d'épaisseur : 460 nm et 600 nm, respectivement. Ce taux de relaxation identique pour les 2 cas étudiés suggère que l'état de contrainte des templates AlN sur saphir utilisés pour chacune de ces 2 croissances n'est pas le même. Cependant, les IQE déterminés sont de 2.3% et 8% pour les échantillons 6 et 7, respectivement.

L'échantillon 8 présente quant à lui un taux de relaxation de plus de 20%, en accord avec son épaisseur supérieure à celle des 2 autres échantillons de cette étude. Si on compare les échantillons 7 et 8, la valeur d'IQE diminue lorsque le taux de relaxation augmente. En effet, la relaxation des contraintes peut s'accompagner par une génération de dislocations et/ou une inclinaison des dislocations traversantes provenant des templates AlN sur saphir, qui, comme expliqué précédemment, sont des centres de recombinaisons non radiatives.

Mesure du taux d'impuretés par SIMS

Des analyses SIMS ont été réalisées sur les trois échantillons pour évaluer les concentrations en impuretés carbone et oxygène présentes dans les différentes couches de la structure à savoir : le template AlN, puis la couche buffer AlGaN et enfin les puits quantiques AlGaN/AlGaN.

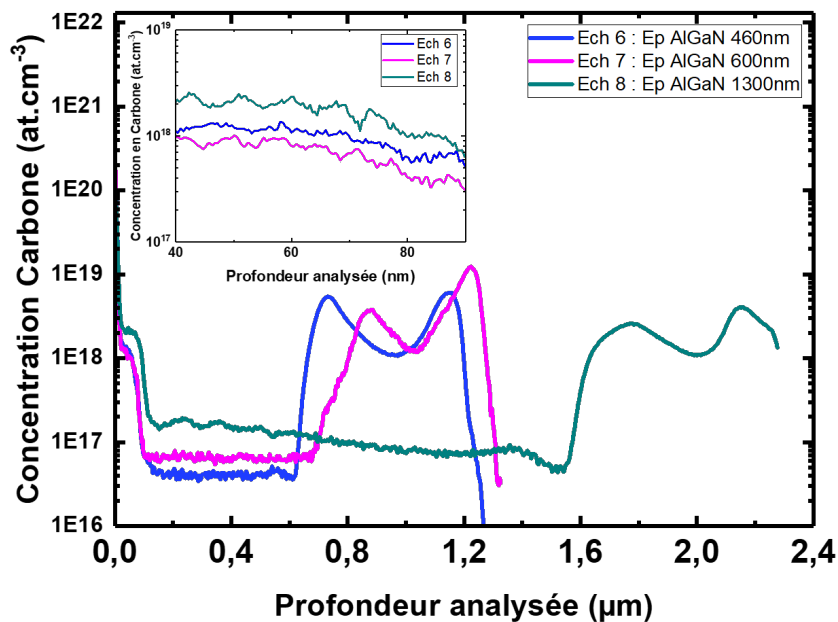


FIGURE 3.17 – Profil de concentration en carbone dans les 3 structures étudiées : l'encadré à l'intérieur du graphique principal représente les résultats SIMS résolus au niveau des puits quantiques $Al_{0.4}Ga_{0.6}N / Al_{0.7}Ga_{0.3}N$

La figure 3.17 met en avant les résultats obtenus pour les concentrations en carbone pré-

sentés dans toute la structure. Les concentrations en carbone des templates AlN sur saphir sont comprises entre 1.10^{18} at.cm⁻³ et 1.10^{19} at.cm⁻³. Cette concentration en carbone diminue dès le début de la croissance du buffer AlGa_N pour se stabiliser par la suite. Ces concentrations en carbone de 10^{17} at.cm⁻³ résultent d'une optimisation des conditions de croissance de la couche AlGa_N permettant de réduire l'incorporation des atomes C au sein de la couche épitaxiée (cette partie a été discutée au cours du deuxième chapitre de cette thèse). Enfin, nous remarquons une nette augmentation de cette concentration dans les puits quantiques : l'encadré à l'intérieur de la figure 3.17 représente les mesures SIMS résolues dans les puits quantiques. Pour les échantillons 6 et 7, la concentration en carbone dans les puits quantiques est de 1.10^{18} at.cm⁻³, et est de 2.10^{18} at.cm⁻³ pour l'échantillon 8. Il est important de noter que les conditions de croissance de ces puits quantiques ne sont pas optimisées comme c'est le cas de la sous couche AlGa_N. L'augmentation de la concentration de carbone dans les puits peut être due à une vitesse de croissance élevée ainsi qu'à une température de croissance non adéquate pour les puits et barrières.

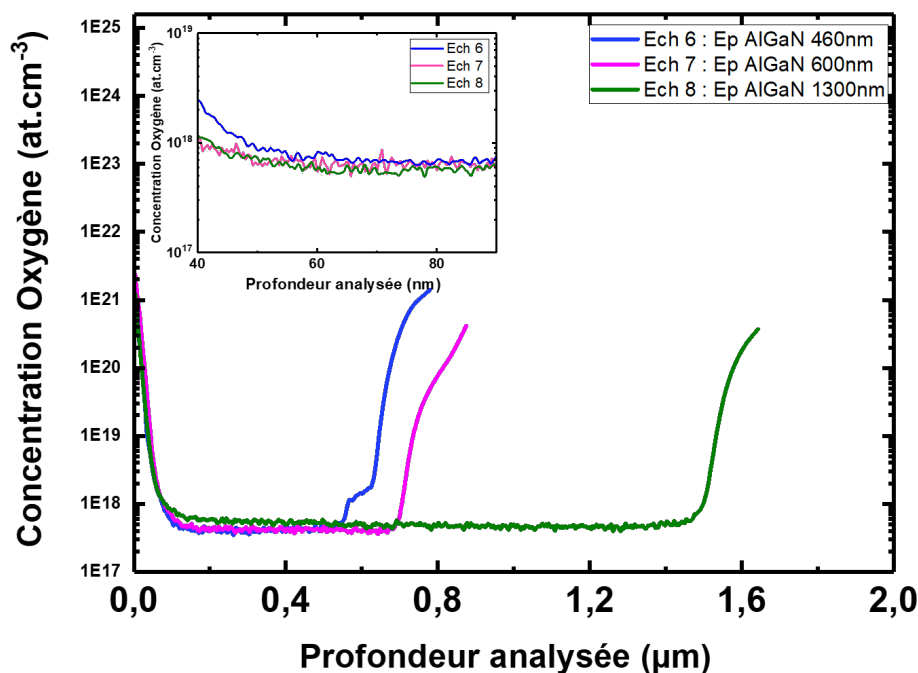


FIGURE 3.18 – Profil de concentration en oxygène dans les 3 structures étudiées : l'encadré à l'intérieur du graphique principal représente les résultats SIMS résolus au niveau des puits quantiques $Al_{0,4}Ga_{0,6}N / Al_{0,7}Ga_{0,3}N$

La figure 3.18 présente les évolutions des concentrations en oxygène dans les différentes couches des 3 structures en fonction de la profondeur analysée. Il est important de noter la forte concentration en oxygène dans les templates AlN sur saphir, celle-ci étant supérieure à 10^{21} at.cm⁻³. De façon similaire au carbone, la concentration en oxygène décroît significativement dans les couches buffer AlGa_N optimisées pour atteindre une valeur moyenne de 6.10^{17} at.cm⁻³

pour les 3 échantillons. La concentration en oxygène est du même ordre de grandeur (10^{18} at.cm^{-3}) dans les puits quantiques pour les 3 échantillons.

Nous avons vu que la concentration en carbone dans les puits quantiques de l'échantillon 8 est deux fois plus importante que celle de l'échantillon 6, sachant que l'IQE de l'échantillon 8 est deux fois plus important que celui de l'échantillon 6. De plus, les concentrations en oxygène étant équivalentes, nous ne pouvons, en se basant simplement sur ces résultats, expliquer les différences d'IQE observées entre les 3 structures.

Morphologies de surface

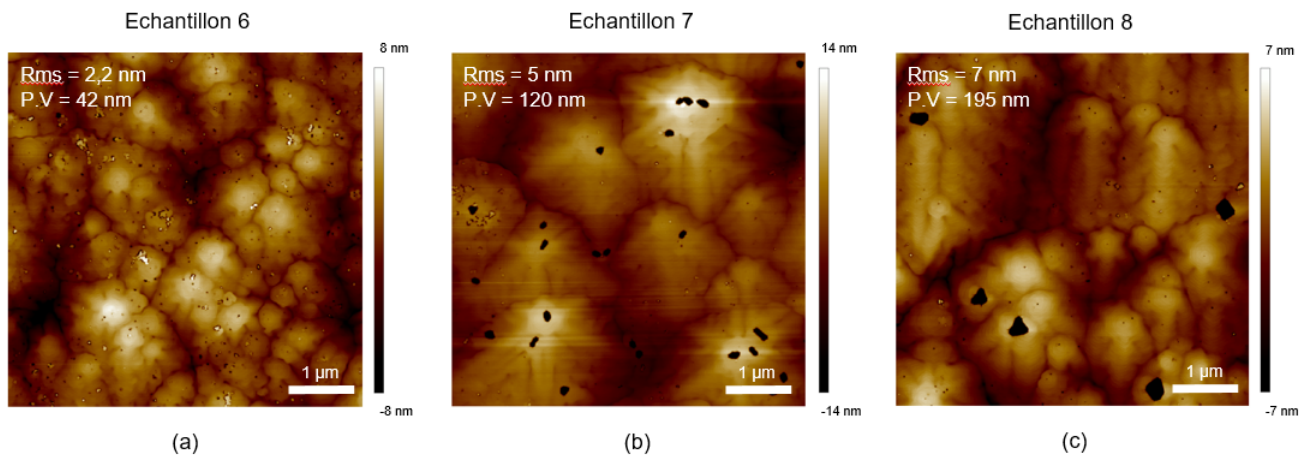


FIGURE 3.19 – Images AFM de la surface des puits quantiques $Al_{0.4}Ga_{0.6}N / Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ des échantillons (a) 6, (b) 7 et (c) 8 pour des tailles de scan de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

La figure 3.19 présente les morphologies de surface des puits quantiques $Al_{0.4}Ga_{0.6}N / Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ des trois échantillons épitaxiés sur des couches d'AlGaN d'épaisseurs croissantes. Nous remarquons tout d'abord que le point en commun entre les 3 images AFM est la croissance sous forme de spirales caractéristiques d'une croissance autour des dislocations formant des îlots de différentes hauteurs. Les rugosités de surface relevées pour les échantillons 6, 7 et 8 sont de 2.2 nm, 5 nm et 7 nm, respectivement. La plus faible valeur de P.V (*Peak to Valley*) est atteinte pour l'échantillon 6. L'échantillon 6 présente donc la morphologie la plus lisse (en relatif). De plus, pour les échantillons 7 et 8, nous remarquons également la présence de v-pits de diamètres assez importants allant de 100 nm à plus de 200 nm pour les échantillons 7 et 8, respectivement. Les valeurs rms ne peuvent ainsi pas être réellement comparées entre elles du fait de la présence de v-pits de taille importante pour les échantillons 7 et 8.

Les surfaces rugueuses sont souvent synonymes de surface inhomogènes avec des variations locales de composition [18]. Ceci est le cas de surfaces caractérisées par une dominance de la croissance en spirale. Des cartographies d'intensité de CL ont été réalisées sur des surfaces de morphologies similaires dans le deuxième chapitre, mettant en évidence une incorporation plus importante de Ga au niveau des joints de grains. Ces fluctuations de compositions vont induire un élargissement des pics d'émissions des puits quantiques se traduisant par des largeurs

à mi hauteurs des spectres de PL (FWHM) plus importantes notamment à température ambiante [19] [20]. Les largeurs à mi hauteurs (FWHM) des pics d'émission des puits quantiques des 3 échantillons sont montrées sur la figure 3.20. Nous remarquons une différence de valeurs de largeurs à mi hauteur à 20K et 290K. En effet, à basse température, tous les porteurs sont localisés, expliquant des largeurs à mi hauteurs variant de 9 nm à 15 nm. A température ambiante, un écart de plus de 10 nm est à noter entre les largeurs à mi hauteur des pics d'émission des puits quantiques des échantillons 6 et 7, et de 6 nm entre les échantillons 7 et 8, la valeur la plus importante étant celle de l'échantillon 7. Ces différences ne peuvent donc pas justifier les différentes valeurs d'efficacité de PL.

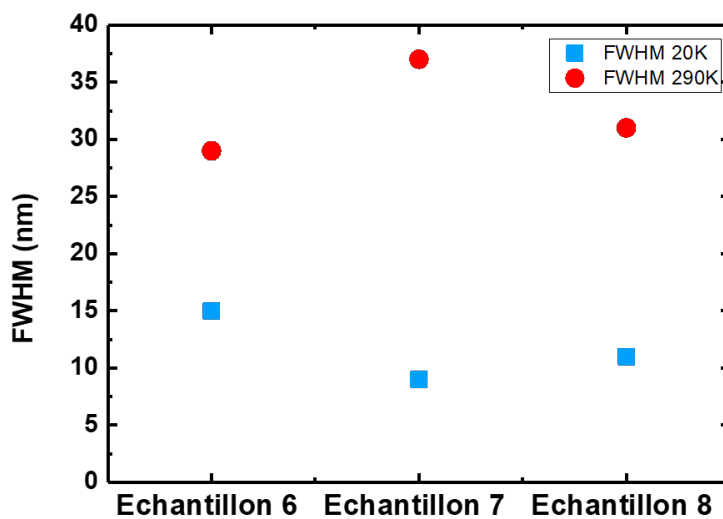


FIGURE 3.20 – Largeurs à mi hauteurs (FWHM) des pics d'émission des puits quantiques $Al_{0.4}Ga_{0.6}N / Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ obtenus par PL à basse température (20K) et température ambiante (290K).

Localisation des porteurs de charges

Les inhomogénéités de compositions et d'épaisseur peuvent aussi donner lieu à des puits de potentiel qui agiront comme des centres localisants empêchant les recombinaisons non radiatives sur les défauts. Pour pouvoir mettre en évidence la présence d'états localisés, l'évolution de l'énergie de PL des puits quantiques en fonction de la température est tracée.

La figure 3.21 présente l'évolution de l'énergie de PL en fonction de la température des 3 échantillons étudiés ainsi que leur ajustement avec la loi empirique de Varshni tracée en ligne continue [21]. Les valeurs des paramètres de Varshni utilisés α et β ont été déterminées en se basant sur la référence [22]. Dans le cas de l'échantillon 6, qui rappelons le, a la plus faible valeur d'efficacité de PL (2.3%), nous remarquons que la courbe d'énergie en fonction de la température suit parfaitement la courbe de Varshni, témoignant de l'absence d'états localisés. L'absence de

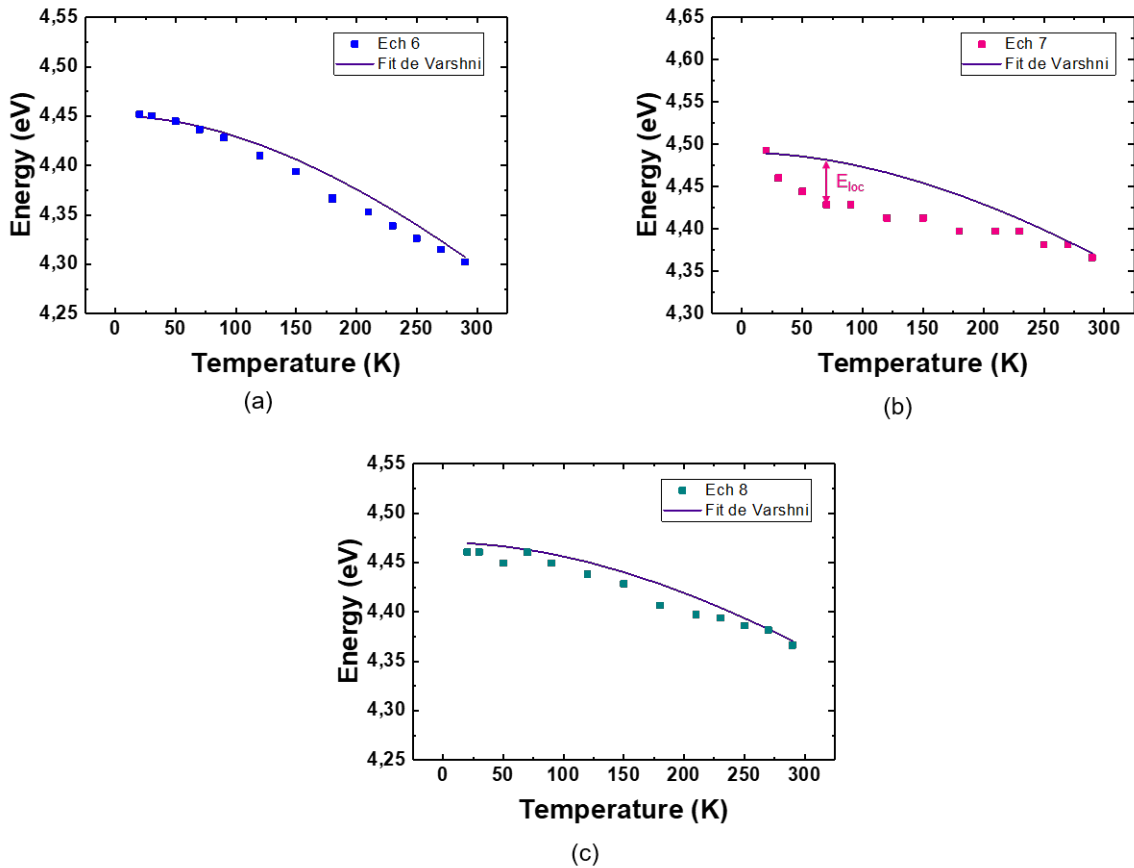


FIGURE 3.21 – Energie de PL des pics d’émission des puits quantiques $Al_{0.4}Ga_{0.6}N / Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ des échantillons (a) 6 , (b) 7 et (c) 8 en fonction de la température, ainsi que leur ajustement avec la loi de Varshni.

ces états localisés et donc de puits de potentiel pourrait expliquer le faible rendement quantique interne de cet échantillon.

Pour l’échantillon 7 (figure 3.21 (b)), nous remarquons une déviation de la courbe d’énergie en fonction de la température par rapport à la courbe de Varshni , mettant en évidence la présence d’état localisés avec une énergie de localisation déterminée à 53 meV à 70K. Cette valeur est plus faible que celle que l’on pourrait retrouver dans le cas de puits quantiques GaN/InGaN, mais permet cependant certainement d’améliorer l’efficacité de PL de l’échantillon.

Enfin, pour l’échantillon 8, la courbe d’énergie de PL dévie légèrement de la courbe de Varshni, avec une énergie de localisation déterminée à 20 meV à 50K.

La comparaison des 3 courbes de la figure 3.21 nous permet de comprendre les différences d’IQE entre les 3 échantillons du point de vue de la localisation des porteurs, ceux ci étant plus localisés dans le cas de l’échantillon 7, puis dans l’échantillon 8 et enfin pas localisés dans le cas de l’échantillon 6 présentant le plus faible IQE de la série. Ceci va dans le sens des largeurs à mi hauteur des pics d’émission des puits quantiques déterminés ci dessus : plus l’énergie de localisation est importante, plus la FWHM à 290K est grande.

Microscopie électronique en transmission (TEM)

Des lames FIB ont été préparées pour chacun des 3 échantillons pour pouvoir les caractériser par la suite par microscopie électronique en transmission (TEM). Malheureusement, des problèmes de préparation sont survenues au cours de la préparation de la lame de l'échantillon 6 (de plus faible valeur de rendement quantique interne) qui n'a pas pu être observée. Les résultats des échantillons 7 et 8 sont présentés ci-dessous.

Les observations TEM ont été faites selon l'axe de zone $[11\bar{2}0]$ en utilisant deux détecteurs : le bright field, délivrant des informations sur la cristallographie des couches, puis le HAADF donnant des informations chimiques sur la composition des couches.

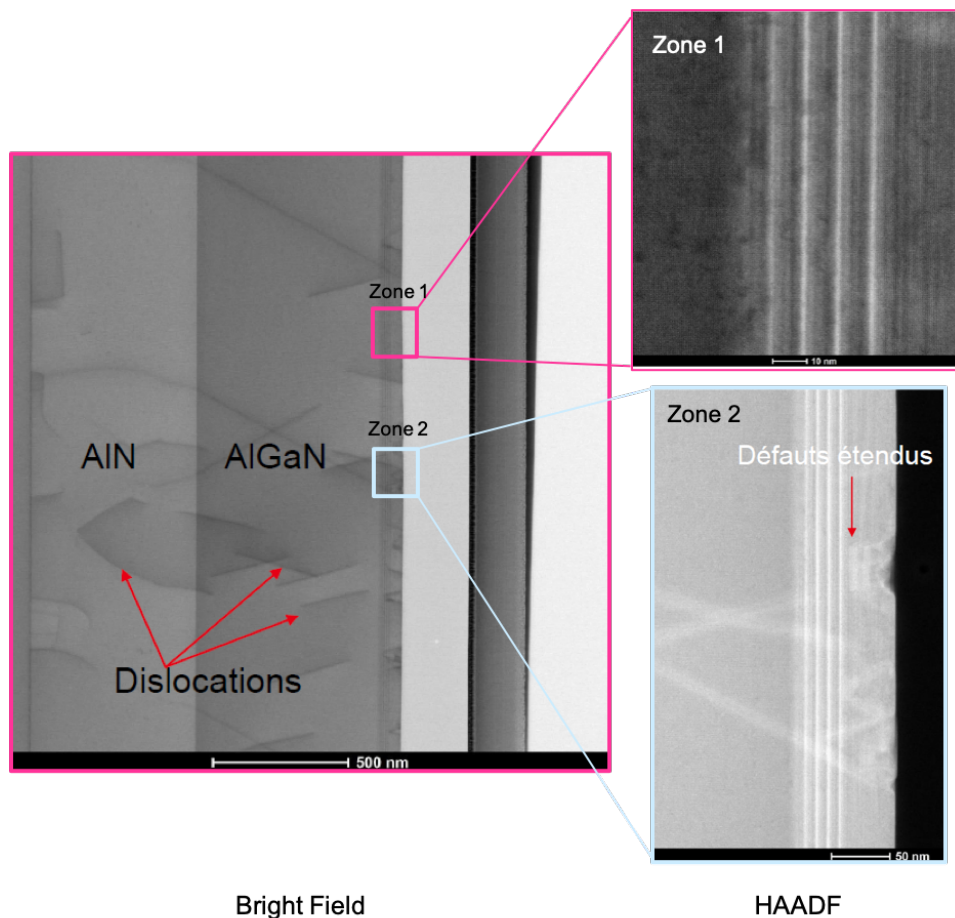


FIGURE 3.22 – Images TEM obtenues pour l'échantillon 7, en utilisant les détecteurs Bright Field ainsi que le HAADF - Observation des différentes couches constituant la structure UV étudiée.

La figure 3.22 montre une vue d'ensemble d'une partie de la lame FIB ainsi que deux zones d'études qui ont été enregistrées avec une plus grande résolution. Nous remarquons tout d'abord une densité de dislocations importante provenant de la couche AlN du template AlN sur saphir utilisé pour cet échantillon. Ces dislocations traversantes s'inclinent dans la couche d'AlGa_N. Ces inclinaisons sont un des mécanismes de relaxation des couches d'AlGa_N [23] [24]. D'autres dislocations apparaissent au cours de la croissance dans la couche buffer AlGa_N servant aussi à relaxer la contrainte. Une partie de ces dislocations sont traversantes et débouchent alors sur

les puits quantiques, tandis que des dislocations additionnelles apparaissent au niveau des puits quantiques.

Sur les images HAADF de la figure 3.22, nous remarquons au niveau de la zone 1 la présence de non pas 5 mais seulement 4 puits quantiques clairement identifiés. Le premier, qui se trouve au niveau de l'interface avec la couche buffer AlGa_N, est très peu visible. En plus des dislocations dans la zone 2, d'autres défauts structuraux apparaissent tels que des inversions de polarité. Ce type de défauts est indiqué par défauts étendus sur la figure 3.22. Ils peuvent entraîner des glissements de plans autour de la zone de changement de polarité.

Regardons maintenant les images TEM de l'échantillon 8 pour établir des comparaisons entre les deux.

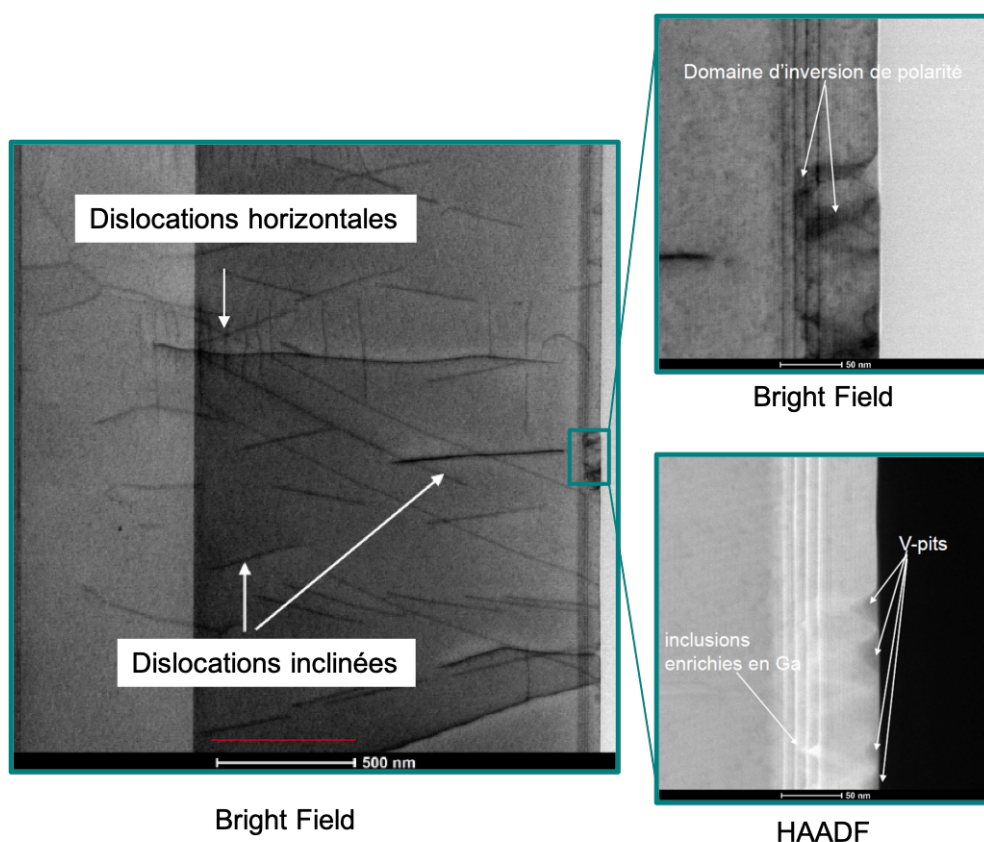


FIGURE 3.23 – Images TEM obtenues pour l'échantillon 8, en utilisant les détecteurs Bright Field ainsi que le HAADF - Observation des différentes couches constituant la structure UV étudiée.

La figure 3.23 montre les images TEM obtenues sur l'échantillon 8. Nous pouvons tout d'abord remarquer une présence plus importante de dislocations dans toutes les couches en commençant par le template AlN. Comme précédemment, les dislocations s'inclinent dès le début de la croissance de la couche buffer AlGa_N. Un nouveau type de dislocations apparaît dans cet échantillon : il s'agit de dislocations horizontales se trouvant dans le plan c (indiquées sur la figure 3.23). Les dislocations traversantes se retrouvent dans les puits, dans lesquels d'autres dislocations apparaissent aussi. Des défauts type domaines d'inversion de polarité se retrouvent

aussi dans cet échantillon, ainsi que des inclusions en Ga et une densité de v-pits plus importante que pour le cas précédent. Dans ce cas là aussi, 4 puits quantiques sont visibles avec le cinquième au niveau de l'interface qui est très peu visible.

Ces images TEM nous permettent de comparer les deux échantillons en terme de qualité cristalline. La différence d'IQE entre les deux échantillons peut facilement être expliquée par une densité de dislocations et de défauts plus importante dans le cas de l'échantillon 8, dont l'origine provient du template AlN sur saphir utilisé lors de la croissance de cet échantillon et non pas forcément de l'épaisseur de la couche buffer AlGaN plus importante.

3.3.3 Conclusion de l'étude

L'influence de l'augmentation des épaisseurs des couches buffer AlGaN précédant la croissance des puits quantiques a été étudiée. Une valeur maximale d'IQE optique de 8% a été obtenue pour une émission à température ambiante de 284 nm avec une couche buffer d'AlGaN de 600 nm. Ce résultat ne peut pas être expliqué par une cause unique, mais met en évidence l'impact de différents facteurs sur l'IQE notamment les concentrations en impuretés, la localisation des porteurs, les rugosités de surface ainsi que la densité de dislocations.

3.4 Optimisation des conditions de croissance des puits quantiques

Dans la partie précédente, nous avons étudié l'impact de l'épaisseur des couches buffer $Al_{0.74}Ga_{0.26}N$, dont les conditions de croissances ont été optimisées, sur les efficacités radiatives de puits quantiques $Al_{0.4}Ga_{0.6}N / Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ crus à leur surface. Nous allons nous intéresser maintenant à l'optimisation des conditions de croissance des puits quantiques $Al_{0.5}Ga_{0.5}N / Al_{0.7}Ga_{0.3}N$, en se basant sur les conditions de croissance utilisées lors de l'élaboration de la couche buffer de l'échantillon 7.

3.4.1 Présentation des échantillons

Différentes conditions de croissance des puits quantiques AlGaN/AlGaN ont été testées. Nous nous intéressons dans cette partie à deux échantillons qui ont particulièrement attirés notre attention :

Echantillon 9

- Croissance de la couche buffer $Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ dans les mêmes conditions que pour l'échantillon 7 + dopage Si,
- Mêmes conditions de croissance pour les barrières et les puits que celles utilisées pour le buffer AlGaN, à savoir l'utilisation du TEGa (au lieu du TMGa), faible vitesse de croissance et température de croissance de 1100°C,
- Augmentation de la teneur x en Al des puits $Al_xGa_{1-x}N$ à 50% en augmentant le flux de TMAI,
- Epaisseur des puits visée à 2.5 nm contre 2 nm précédemment.

Echantillon 10

- Mêmes conditions de croissance de la couche AlGa_N et des puits quantiques que pour l'échantillon 9,
- Augmentation des épaisseurs de puits à 3 nm.
- Augmentation de la vitesse de croissance des puits $Al_{0,5}Ga_{0,5}N$ par rapport à l'échantillon 9.

Les épaisseurs des couches buffer $Al_{0,7}Ga_{0,3}N$ de ces échantillons sont les mêmes, à savoir 530 nm.

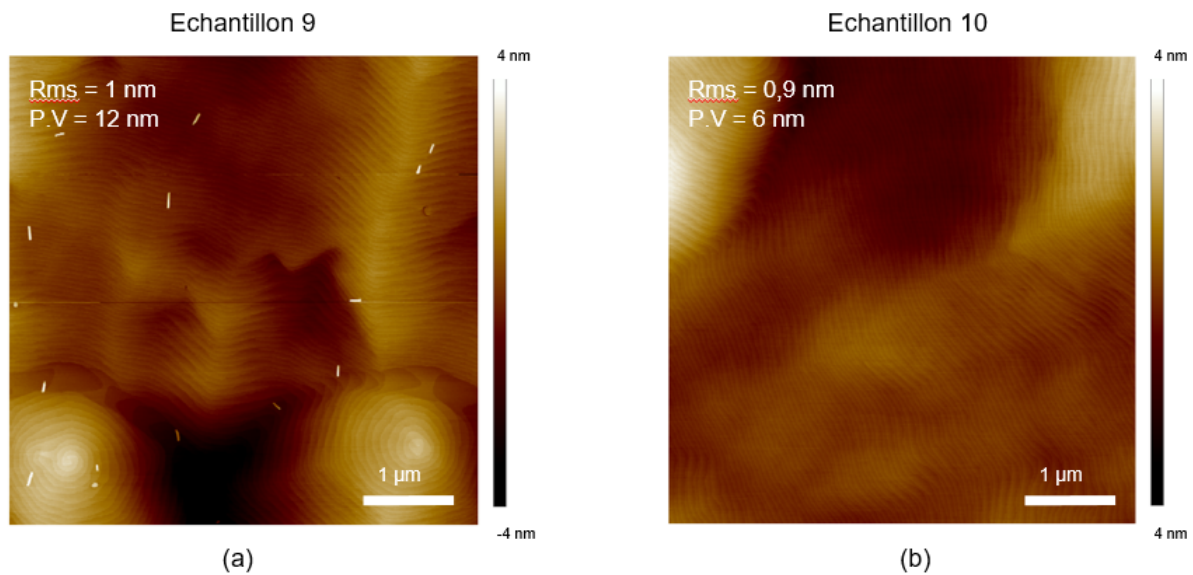
3.4.2 Caractérisations des deux structures UV**3.4.2.1 Morphologie de surface**

FIGURE 3.24 – Morphologies de surface des puits quantiques $Al_{0,5}Ga_{0,5}N / Al_{0,7}Ga_{0,3}N$ des échantillons (a) 9 et (b) 10 mesurées par AFM pour des tailles de scan de $5*5 \mu m^2$.

La figure 3.24 présente la morphologie de surface des puits quantiques $Al_{0,5}Ga_{0,5}N / Al_{0,7}Ga_{0,3}N$ des échantillons 9 et 10 ci-dessus. Sur ces images de même taille de scan de $5*5 \mu m^2$ que pour les images AFM des échantillons précédents (figure 3.19), nous retrouvons moins d'îlots caractéristiques d'une croissance en spirales, et une présence plus importante de croissance par avancée de bords de marche. Ces changements de morphologie sont totalement en accord avec l'étude cinétique menée dans le deuxième chapitre, dans laquelle le rôle des paramètres de croissance cinétique (température et vitesse de croissance) sur les morphologies de surface a été mise en évidence. Les rugosités rms des échantillons 9 et 10 sont de 1 nm et 0.9 nm, respectivement, et des P.V de 12 nm et 6 nm, respectivement, témoignant de couches lisses par comparaison avec les précédents échantillons (6, 7 et 8).

3.4.2.2 Caractérisations optiques par PL

Des spectres de PL ont été acquis (pour les 2 structures UV à puits quantiques) à basse température (20K) et température ambiante (290K). Les résultats obtenus se trouvent sur la figure 3.25.

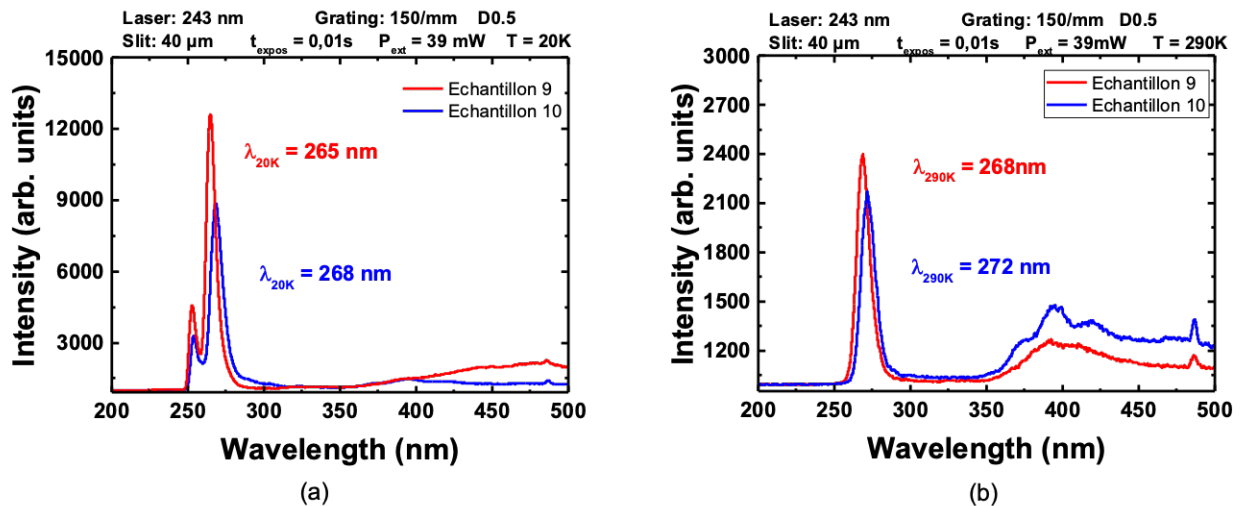


FIGURE 3.25 – Spectres de PL (a) à basse température (20K) et (b) à température ambiante (290K) des puits quantiques $Al_{0.5}Ga_{0.5}N / Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ des échantillons 9 et 10 .

Les échantillons 9 et 10 émettent respectivement à 265 nm et 268 nm à basse température (20K), et à 268 nm et 272 nm, à 290K. L'intensité d'émission des puits quantiques de l'échantillon 9 est supérieure à celle de l'échantillon 10 pour les deux températures étudiées. Cet effet peut être expliqué par la réduction de l'épaisseur des puits $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ de l'échantillon 9, permettant un meilleur confinement des porteurs ainsi qu'une réduction du QCSE, qui est aussi lié aux épaisseurs des puits comme expliqué au début de ce chapitre (plus l'épaisseur d'un puits augmente, et plus les fonctions d'onde des électrons se séparent spatialement, réduisant ainsi les recombinaisons radiatives). Cependant, nous retrouvons pour ces échantillons, à basse température, la présence d'un pic à 252 nm. L'origine de ce pic reste inexpliqué pour l'instant.

Contrairement aux échantillons de l'étude précédente (échantillons 6, 7 et 8), la bande bleue des défauts est quasi inexistante à basse température, et apparait seulement un peu plus intense à température ambiante. L'émission des puits quantiques est donc bien dominante cette fois ci. Des analyses SIMS indiquent des concentrations en oxygène et carbone inférieures à $10^{17} \text{ at.cm}^{-3}$ dans les puits quantiques de ces 2 échantillons. Cette diminution en concentration d'impuretés est attribuée à l'optimisation des conditions de croissance des puits quantiques, et notamment à l'utilisation d'une haute température de croissance, qui est aussi probablement à l'origine de la réduction de la bande bleue.

Des mesures d'efficacité de PL relative (IQE) ont été faites sur l'échantillon 9 présentant la plus forte intensité. Avant ceci, il a fallu valider l'hypothèse selon laquelle 100% des recombinaisons à basse température sont radiatives. Pour cela, des mesures de PL en fonction de la température ont été menées :

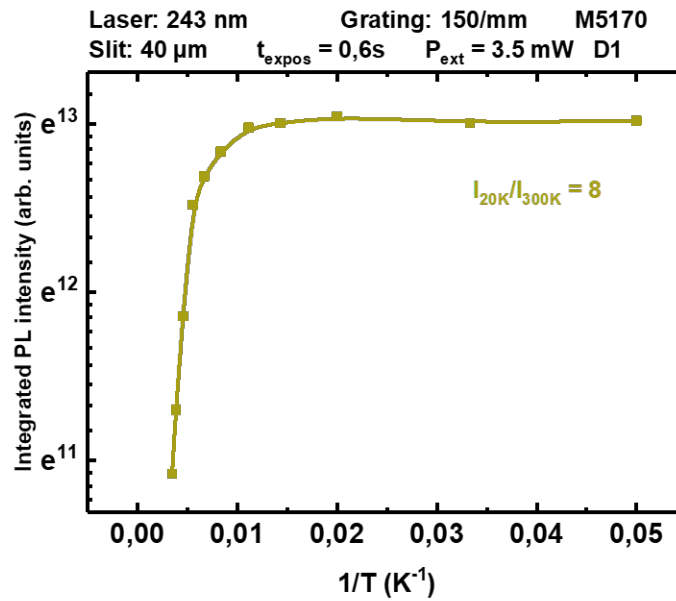


FIGURE 3.26 – Intensité intégrée de PL en fonction de l'inverse de la température pour le cas des puits quantiques $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N} / \text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ de l'échantillon 9.

Sur la figure 3.26, nous remarquons bien la présence d'un plateau pour les basses températures, validant ainsi l'hypothèse de départ nous permettant de faire des mesures à 20K et à 290K pour diverses puissances d'excitation. Nous constatons également que le rapport d'intensité intégrée à 20K et à 290K, de 8, a diminué en comparaison avec les précédents échantillons. Ce rapport nous donne une indication sur la qualité cristalline des puits quantiques. Plus celui-ci est faible, plus le nombre de recombinaisons radiatives est élevé.

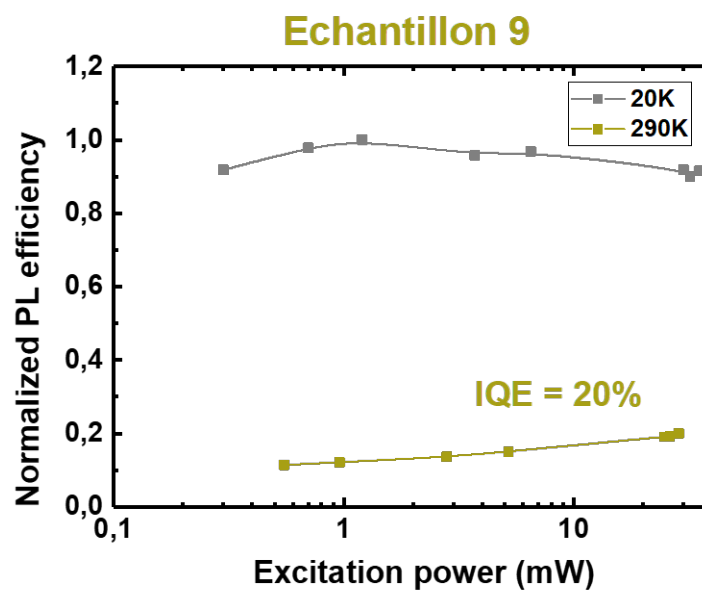


FIGURE 3.27 – Efficacité de PL normalisée en fonction de la puissance d'excitation à 20K et 290K des puits quantiques $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N} / \text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ de l'échantillon 9.

Un IQE de 20% a pu être obtenu pour l'échantillon 9 pour une longueur d'onde d'émission à température ambiante de 268 nm (cf. figure 3.27), contre un IQE maximal obtenu précédemment de 8% pour une émission à 290K à 284 nm, soit une amélioration de plus d'un facteur 2 pour une longueur d'onde plus faible. Cette valeur d'IQE à cette longueur d'onde reste inférieure à ce que nous pouvons retrouver dans l'état de l'art c'est à dire un IQE de 60% pour une longueur d'onde de 250 nm. Cependant, comme énoncé dans le premier chapitre, la densité de dislocations joue un rôle très important dans les valeurs d'IQE, celles ci décroissant rapidement lorsque la densité de dislocations est supérieure à 10^9cm^{-2} [25] et passant d'un IQE de 60% à 10% pour des densités de dislocations de 2.10^8cm^{-2} et 5.10^9cm^{-2} , respectivement, pour une longueur d'onde d'émission de 250 nm.

L'un des objectifs de cette thèse est d'obtenir une émission à 265 nm, longueur d'onde correspondant au pic germicide permettant de lutter contre les bactéries et virus tel que le SRAS-COV-19. Cet objectif a quasiment été atteint avec un IQE de 20% à 268 nm.

3.4.2.3 Diffraction par rayons X - DRX

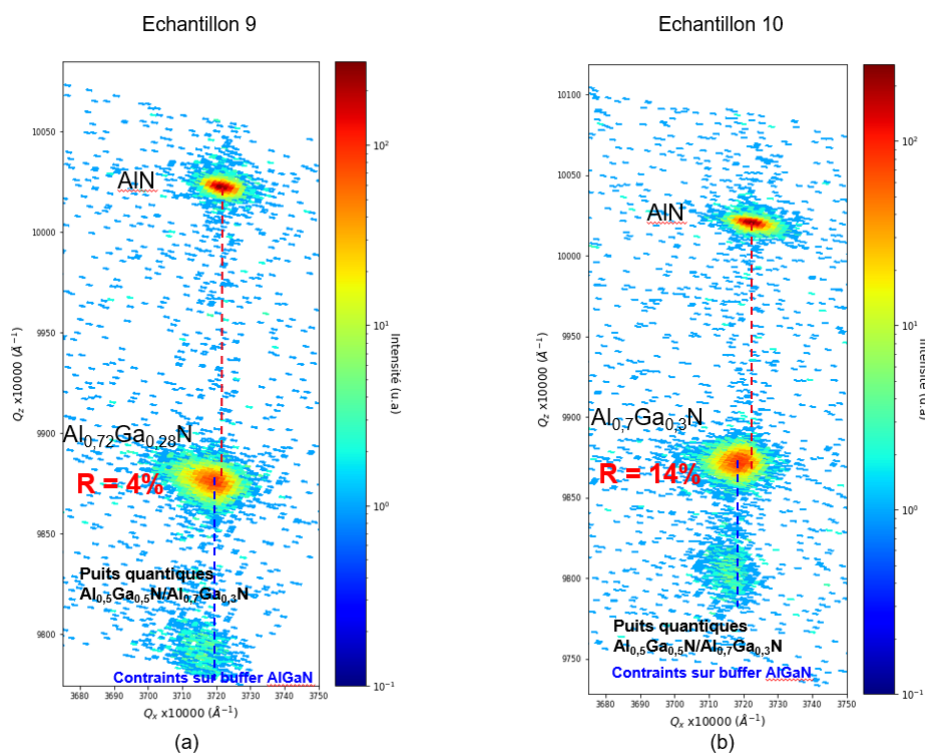


FIGURE 3.28 – Cartographies DRX dans l'espace réciproque selon la raie asymétrique (105) des échantillons 9 (a) et 10 (b).

Des cartographies dans l'espace réciproque (RSM) selon la raie asymétrique (105) ont été faites sur les échantillons 9 et 10 pour s'intéresser à l'état de contrainte des couches buffer AlGaN sur le template AlN sur saphir (cf figure 3.28). Il en est ressorti des taux de relaxation respectifs de 4% et 14% pour les échantillons 9 et 10 (les deux échantillons ayant la même épaisseur).

Cette différence met en avant l'influence de l'état de contrainte de la couche AlN du template sur le saphir. Nous avons vu à la fin du deuxième chapitre qu'une relaxation de la contrainte s'accompagnait d'une augmentation de la densité de dislocations, défauts non émissifs pour le cas de l'AlGaN. Cette information supplémentaire nous permet de mieux comprendre la différence d'intensité de PL entre les deux échantillons que ce soit à température ambiante ou à basse température - l'échantillon 10 présentant une intensité plus faible que celle de l'échantillon 9.

Grâce à ces cartographies dans l'espace réciproque, nous avons pu remonter à l'état de contrainte des puits quantiques $Al_{0.5}Ga_{0.5}N / Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ sur les couches buffer d' $Al_{0.7}Ga_{0.3}N$, ces puits quantiques sont effectivement contraints sur les couches d'AlGaN. Ce résultat est très important. En effet, tel qu'expliqué dans le premier chapitre, une des problématiques limitant les rendements des LEDs UV est la polarisation TM de la lumière qui devient prédominante par rapport à la polarisation TE lorsque le taux d'Al augmente. Cependant, Reich et al. [26] ont montré que le maintien de contraintes compressives dans les puits quantiques à base d'AlGaN permettrait de maintenir une prédominance de la polarisation TE pour des longueurs d'onde allant jusqu'à 239 nm.

3.5 Premiers essais de croissance de LEDs UV

3.5.1 LED UV avec jonction tunnel

Les problématiques de l'alliage $Al_xGa_{1-x}N$ ont été énoncées dans le premier chapitre de ce manuscrit, parmi lesquelles figurent la difficulté de doper de type p les couches $Al_xGa_{1-x}N$, notamment à forte teneur x en Al. Au cours de ce travail de thèse, cette problématique n'a pas été étudiée. Pour cela, nous avons collaboré avec le CRHEA (*Centre de recherche sur l'hétéroépitaxie et ses applications*) à Sophia Antipolis dans le but d'améliorer l'injection des porteurs dans la zone active à travers la croissance d'une jonction tunnel à base d'AlGaN sur notre LED UV. A noter que cette LED a été épitaxiée avant toutes les optimisations sur les puits quantiques évoquées précédemment. La structure finale obtenue est la suivante :

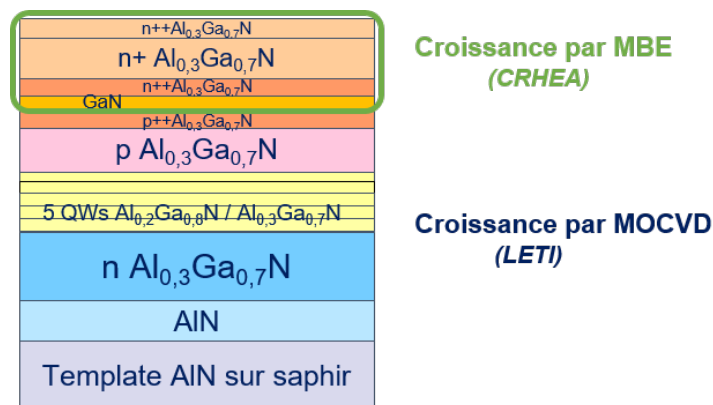


FIGURE 3.29 – Structure de la LED UV étudiée avec une jonction tunnel.

Ce premier essai a été fait en utilisant une teneur x en Al dans l'alliage $Al_xGa_{1-x}N$ de 30% avec des puits quantiques $Al_{0.2}Ga_{0.8}N / Al_{0.3}Ga_{0.7}N$. La première couche de la jonction tunnel p++ $Al_{0.3}Ga_{0.7}N$ a été épitaxiée par MOCVD à la suite de la structure de la LED UV dans notre bâti de croissance au LETI. Ensuite, le CRHEA a continué la croissance de la jonction tunnel mais cette fois ci par MBE ou EJM en français (Epitaxie par Jets Moléculaires). Une très fine couche de GaN de 4 nm est introduite entre les couches fortement dopées n++ $Al_{0.3}Ga_{0.7}N$ et p++ $Al_{0.3}Ga_{0.7}N$ pour faciliter l'injection entre elles. Le dopage n des différentes couches crues par MBE a quant à lui été fait par Germanium (Ge) plutôt que Si pour permettre un dopage plus important.

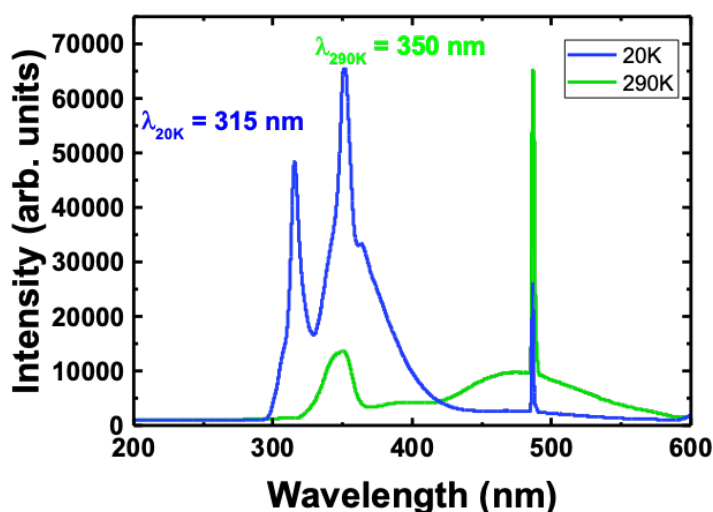


FIGURE 3.30 – Spectres de PL de la LED UV avec la jonction tunnel à 20K et à 290K. Les raies d'émission à 486 nm sont relatives au laser utilisé (243 nm).

Les spectres de PL acquis avant la croissance de la jonction tunnel sur la LED UV à 20K et à 290K se trouvent sur la figure 3.30. Deux pics ressortent à 20K : le premier à 315 nm et le second à 350 nm. A 290K, seul le pic à 350 nm est présent. Les puits quantiques de cette LED étant composés de couches $Al_{0.2}Ga_{0.8}N / Al_{0.3}Ga_{0.7}N$, ils devraient émettre à 315 nm- 320 nm à 20K. Le premier pic observé à 315 nm correspond donc à l'émission de ces puits quantiques. L'émission à 350 nm n'est pas celle attendue au vu des concentrations en Al visées et pourrait provenir de compositions en Al différentes avec potentiellement des variations d'épaisseur.

Des caractérisations électriques ont ensuite été mesurées sur ces LEDs une fois processées, avec et sans jonction tunnel : la taille des puces LEDs étudiées est de $310 \times 310 \mu m^2$.

Il est à noter que, pour les deux types de LEDs UV (avec et sans jonction tunnel), la couche p++AlGa_xN de surface n'a pas été activée au préalable par le biais d'un recuit. Les LEDs sans jonction tunnel n'électroluminescent pas à cause d'une trop forte résistance de contact au niveau du contact p, due à cette couche d'AlGa_xN peu conductrice. Les LEDs à jonction tunnel ont quant à elles fonctionné. Les spectres d'électroluminescence obtenus pour différents courants appliqués

se trouvent sur la figure 3.31.

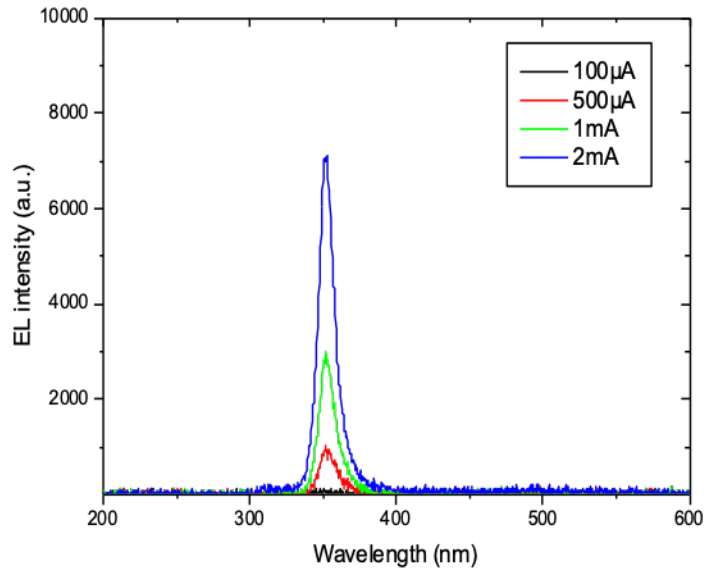


FIGURE 3.31 – Spectres d'électroluminescence de la LED UV avec la jonction tunnel obtenus pour différents courants appliqués à ses bornes.

Nous remarquons que plus le courant augmente et plus l'intensité du pic principal augmente. Ce pic centré autour de 350 nm confirme le fait que les LEDs finales obtenues émettent principalement à 350 nm - dans la gamme des UV-A et émettent donc à la même longueur d'onde que dans le cas de l'émission de PL à 300K.

La figure 3.32 présente le comportement $I(V)$ obtenu.

Malgré le fait que la couche p++AlGa_N n'ait pas été activée, une densité de courant de 6 A/cm² pour une tension de 5,6 V est obtenue, ce qui est plutôt encourageant. Des améliorations importantes peuvent être apportées en modifiant les conditions de croissance des différentes couches et en adaptant la structure UV, comme nous l'avons vu précédemment.

Par la suite, pour notre deuxième essai de croissance de LEDs UV, nous avons visé un taux d'Al dans les couches dopées n et p de 70% dans l'alliage $Al_xGa_{1-x}N$ avec une zone active composée de puits quantiques non optimisés $Al_{0.5}Ga_{0.5}N / Al_{0.7}Ga_{0.3}N$. La structure finale obtenue est présentée sur la figure 3.33.

Il est important de noter que lorsque la croissance de cette nouvelle structure LED a été faite, les conditions de croissance optimales pour les couches buffer AlGa_N ainsi que celles des puits quantiques qui nous ont permis d'obtenir un IQE de 20% étaient en cours d'étude et n'y

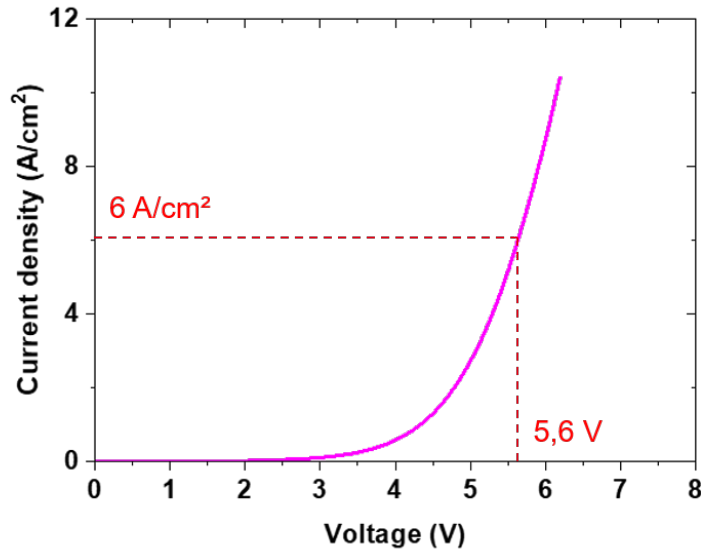


FIGURE 3.32 – Densité de courant en fonction de la tension pour la LED UV à jonction tunnel.

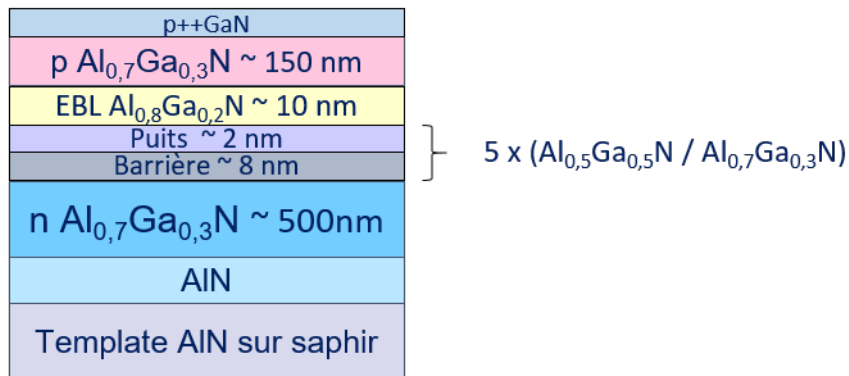


FIGURE 3.33 – Structure de la LED UV étudiée pour une émission visée dans les UV-C.

ont pas été implémentées. Cette structure de LED UV n'est donc pas optimisée.

Les spectres d'électroluminescence obtenus pour différents courants se trouvent sur la figure 3.34. Nous retrouvons deux contributions pour les 3 courbes obtenues : une centrée à 285 nm (longueur d'onde visée pour ce type de MQWs) et une autre à 321 nm. Ces différentes contributions sont sûrement dues à des fluctuations d'épaisseurs des puits quantiques ou à des fluctuations en compositions d'Al. De plus, la bande bleue est très faible en EL, ceci est encourageant pour la suite étant donné que les conditions de croissance de la structure LED complète ne sont pas optimisées.

Des courbes I(V) ont été mesurées sur des LED de 310x310 μm^2 (figure 3.35).

Une densité de courant de 6 A/cm² est obtenue pour une tension de 21 V. Cette LED présente une tension de fonctionnement trop importante, bien plus élevée que la LED à jonction

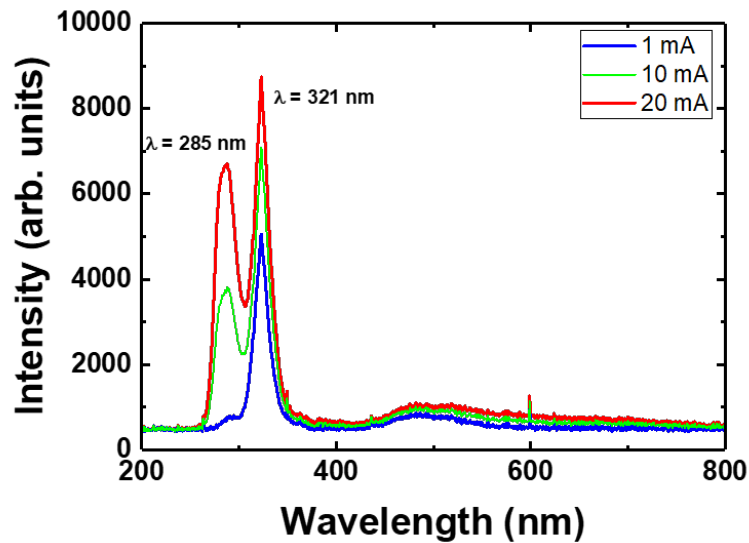


FIGURE 3.34 – Spectres d'électroluminescence de la LED UV étudiée pour différents courants appliqués à ses bornes.

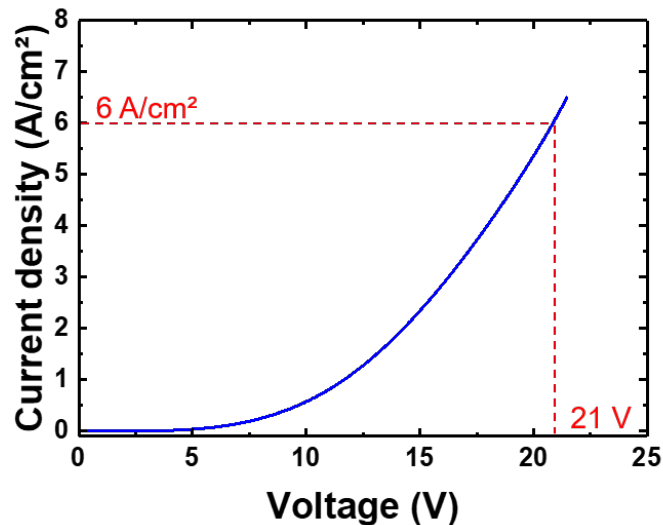


FIGURE 3.35 – Densité de courant en fonction de la tension pour la seconde LED UV étudiée.

tunnel. Cependant, il est important de noter que les structures ne sont pas identiques avec un taux d'Al dans la dernière structure étudiée plus important que celui de la LED à jonction tunnel, impliquant plus de problématiques matériaux notamment pour le dopage p de la couche $Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ (qui va entraîner une résistivité de couche plus importante). Il est en effet connu qu'il est difficile de doper de type p une couche d'AlGaN à 70%. Dans notre cas, aucune optimisation n'a été faite pour cela.

Ces deux essais de croissance de LED UV complètes sont loin de concurrencer l'état de l'art actuel des LEDs UV, nos puissances optiques étant très faibles, de l'ordre du nanowatt à

6 A/cm². Pour des émissions dans la gamme des UV-C, les entreprises DOWA et Nikkiso ont atteint une émission à 280 nm avec une puissance de 25 mW à 350 mA et 50mW à 350 mA, respectivement [27]. Néanmoins, sans avoir réalisé d'optimisation de conditions de croissance et de structures, nos LEDs ont pu fonctionner et pour la dernière, atteindre une longueur d'onde proche de la gamme des UV-C : 285 nm.

3.6 Conclusion

Ce troisième chapitre a porté sur l'étude de la croissance des puits quantiques $Al_xGa_{1-x}N$ / $Al_yGa_{1-y}N$. Pour cela, l'influence de la qualité cristalline des templates AlN sur saphir sur l'intensité d'émission des puits quantiques a été étudiée dans un premier temps. Il en est ressorti qu'une densité de dislocations importante réduisait l'intensité d'émission des puits quantiques du fait que les dislocations traversantes provenant du template AlN se comportent comme des centres de recombinaisons non radiatifs. De plus, une bande bleue de défauts apparaît sur nos spectres de PL. Après avoir étudié un template AlN sur saphir nu, nous avons remarqué que cette bande bleue était déjà présente (les impuretés oxygène et carbone ainsi que les complexes associés peuvent en être l'origine).

Par la suite, l'influence de l'épaisseur des couches buffer $Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ optimisées sur l'efficacité radiative de puits quantiques $Al_{0.4}Ga_{0.6}N$ / $Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ (non optimisés) a été étudiée dans le but d'établir un lien entre la relaxation de la couche buffer et l'IQE des puits quantiques. Les résultats obtenus ont mis en évidence l'influence de nombreux paramètres sur l'efficacité radiative des puits quantiques. En effet, une forte densité de dislocations provenant en partie des couches sous jacentes aux puits quantiques ont un effet négatif sur l'IQE (la rugosité de surface peut cependant jouer un rôle sur la localisation des porteurs pouvant empêcher les porteurs de charges d'être piégés au niveau des défauts). L'une des raisons des faibles rendements quantiques internes des puits quantiques à base d'AlGaN par rapport aux puits quantiques à base d'InGaN est la bonne miscibilité de l'Al dans le GaN, ne permettant alors pas de zones plus ou moins riches en Al permettant de localiser les porteurs comme c'est le cas avec les zones riches In dans l'InGaN. Un IQE de 8% à 284 nm a été obtenu pour une épaisseur de couche buffer $Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ de 600 nm.

Ensuite, les conditions de croissance des puits quantiques ont été optimisées en se basant sur les conditions de croissance optimisées du buffer $Al_{0.7}Ga_{0.3}N$, et en ajustant le taux d'Al dans les puits de telle manière à avoir une émission dans la gamme des UV-C vers les 265 nm. Grâce à ces optimisations, un IQE de 20% a été obtenu pour une émission à 268 nm à température ambiante. Cela remplit un des objectifs de cette thèse. De plus, l'IQE aurait pu être amélioré en ayant simplement accès à des templates AlN de meilleure qualité cristalline.

Enfin, deux essais de croissances de LEDs UV non optimisées réalisés au début de cette thèse ont montré que celles ci fonctionnaient, avec respectivement une électroluminescence centrée autour de 350 nm et 285 nm, mais que des améliorations en terme de conditions de croissance, de structures, mais aussi une étude approfondie sur les conditions de croissance des couches AlGaN riches Al dopées p, sont nécessaires afin de pouvoir arriver aux caractéristiques des LEDs UV à l'état de l'art.

Références du chapitre 3

- [1] N. Grandjean and J. Massies, “Les nitrides d’éléments III : des semiconducteurs III-V singuliers ?.”
- [2] B. Damilano, *Nanostructures (Ga, In, Al)N : croissance par épitaxie sous jets moléculaires, propriétés optiques, applications aux diodes électroluminescentes*. These de doctorat, Nice, Jan. 2001.
- [3] A. Dussaigne, *Diodes électroluminescentes blanches monolithiques*. These de doctorat, Nice, Jan. 2005.
- [4] M. Leroux, N. Grandjean, M. Laügt, J. Massies, B. Gil, P. Lefebvre, and P. Bigenwald, “Quantum confined Stark effect due to built-in internal polarization fields in (Al,Ga)N/GaN quantum wells,” *Phys. Rev. B*, vol. 58, pp. R13371–R13374, Nov. 1998. Publisher : American Physical Society.
- [5] C.-C. Pan, S. Tanaka, F. Wu, Y. Zhao, J. S. Speck, S. Nakamura, S. P. DenBaars, and D. Feezell, “High-Power, Low-Efficiency-Droop Semipolar (2021) Single-Quantum-Well Blue Light-Emitting Diodes,” *Appl. Phys. Express*, vol. 5, p. 062103, June 2012. Publisher : IOP Publishing.
- [6] M. Shatalov, J. Yang, W. Sun, R. Kennedy, R. Gaska, K. Liu, M. Shur, and G. Tamulaitis, “Efficiency of light emission in high aluminum content AlGaN quantum wells,” *Journal of Applied Physics*, vol. 105, p. 073103, Apr. 2009. Publisher : American Institute of Physics.
- [7] Y. P. Varshni, “Temperature dependence of the energy gap in semiconductors,” *physica*, vol. 34, no. 1, pp. 149–154, 1967.
- [8] C. Frankerl, F. Nippert, M. P. Hoffmann, C. Brandl, H.-J. Lugauer, R. Zeisel, A. Hoffmann, and M. J. Davies, “Carrier Dynamics in Al-Rich AlGaN/AlN Quantum Well Structures Governed by Carrier Localization,” *physica status solidi (b)*, vol. 257, no. 12, p. 2000242, 2020. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssb.202000242>.
- [9] G. Tamulaitis, J. Mickevičius, J. Jurkevičius, M. S. Shur, M. Shatalov, J. Yang, and R. Gaska, “Photoluminescence efficiency in AlGaN quantum wells,” *Physica B : Condensed Matter*, vol. 453, pp. 40–42, Nov. 2014.
- [10] M. Kneissl, T.-Y. Seong, J. Han, and H. Amano, “The emergence and prospects of deep-ultraviolet light-emitting diode technologies,” *Nature Photonics*, vol. 13, pp. 233–244, Apr. 2019.
- [11] “LES ELEMENTS CHIMIQUES - 31 - Ga.”
- [12] F. C.-P. Massabuau, S. L. Rhode, M. K. Horton, T. J. O’Hanlon, A. Kovács, M. S. Zielinski, M. J. Kappers, R. E. Dunin-Borkowski, C. J. Humphreys, and R. A. Oliver, “Dislocations in AlGaN : Core Structure, Atom Segregation, and Optical Properties,” *Nano Lett.*, vol. 17, pp. 4846–4852, Aug. 2017.
- [13] M. Kneissl and J. Rass, eds., *III-Nitride Ultraviolet Emitters : Technology and Applications*, vol. 227 of *Springer Series in Materials Science*. Cham : Springer International Publishing, 2016.

- [14] J. L. Lyons, A. Alkauskas, A. Janotti, and C. G. V. d. Walle, “First-principles theory of acceptors in nitride semiconductors,” *physica status solidi (b)*, vol. 252, no. 5, pp. 900–908, 2015.
- [15] Q. Yan, A. Janotti, M. Scheffler, and C. G. Van de Walle, “Origins of optical absorption and emission lines in AlN,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, p. 111104, Sept. 2014. Publisher : American Institute of Physics.
- [16] K. B. Nam, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, “Deep impurity transitions involving cation vacancies and complexes in AlGa_N alloys,” *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 222108, May 2005.
- [17] Y. Itokazu, Y. Mogami, S. Kuwaba, S. Motegi, A. Osawa, A. Maeoka, K. Osaki, Y. Tanioka, M. Jo, N. Kamata, and H. Hirayama, “Influence of the Strain Relaxation on the Optical Property of AlGa_N Quantum Wells,” *physica status solidi (b)*, vol. 257, no. 4, p. 1900582, 2020. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssb.201900582>.
- [18] I. Bryan, Z. Bryan, S. Mita, A. Rice, L. Hussey, C. Shelton, J. Tweedie, J.-P. Maria, R. Col-lazo, and Z. Sitar, “The role of surface kinetics on composition and quality of AlGa_N,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 451, pp. 65–71, Oct. 2016.
- [19] G. Jacopin, C. Frankerl, N. Tillner, M. J. Davies, G. Rossbach, C. Brandl, M. P. Hoffmann, R. Zeisel, A. Hoffmann, and H.-J. Lugauer, “Influence of the Growth Substrate on the Internal Quantum Efficiency of AlGa_N/AlN Multiple Quantum Wells Governed by Carrier Localization,” *physica status solidi (b)*, vol. n/a, no. n/a, p. 2000464. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssb.202000464>.
- [20] M. Funato, R. G. Banal, and Y. Kawakami, “Screw dislocation-induced growth spirals as emissive exciton localization centers in Al-rich AlGa_N/AlN quantum wells,” *AIP Advances*, vol. 5, p. 117115, Nov. 2015. Publisher : American Institute of Physics.
- [21] Y. P. Varshni, “Temperature dependence of the energy gap in semiconductors,” *Physica*, vol. 34, pp. 149–154, Jan. 1967.
- [22] N. Nepal, J. Li, M. Nakarmi, J.-Y. Lin, and H. Jiang, “Temperature and compositional dependence of the energy band gap of AlGa_N alloys,” *Applied Physics Letters*, vol. 87, pp. 242104–242104, Dec. 2005.
- [23] D. M. Follstaedt, S. R. Lee, P. P. Provencio, A. A. Allerman, J. A. Floro, and M. H. Crawford, “Relaxation of compressively-strained AlGa_N by inclined threading dislocations,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, p. 121112, Sept. 2005.
- [24] D. M. Follstaedt, S. R. Lee, A. A. Allerman, and J. A. Floro, “Strain relaxation in Al-Ga_N multilayer structures by inclined dislocations,” *Journal of Applied Physics*, vol. 105, p. 083507, Apr. 2009. Publisher : American Institute of Physics.
- [25] K. Ban, J.-i. Yamamoto, K. Takeda, K. Ide, M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Kamiyama, I. Akasaki, and H. Amano, “Internal Quantum Efficiency of Whole-Composition-Range AlGa_N Multi-quantum Wells,” *Appl. Phys. Express*, vol. 4, p. 052101, Apr. 2011. Publisher : IOP Publishing.
- [26] C. Reich, M. Guttman, M. Feneberg, T. Wernicke, F. Mehnke, C. Kuhn, J. Rass, M. Lapeyrade, S. Einfeldt, A. Knauer, V. Kueller, M. Weyers, R. Goldhahn, and M. Kneissl,

“Strongly transverse-electric-polarized emission from deep ultraviolet AlGaIn quantum well light emitting diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, p. 142101, Oct. 2015. Publisher : American Institute of Physics.

- [27] H. Amano, R. Collazo, C. D. Santi, S. Einfeldt, M. Funato, J. Glaab, S. Hagedorn, A. Hirano, H. Hirayama, R. Ishii, Y. Kashima, Y. Kawakami, R. Kirste, M. Kneissl, R. Martin, F. Mehnke, M. Meneghini, A. Ougazzaden, P. J. Parbrook, S. Rajan, P. Reddy, F. Römer, J. Ruschel, B. Sarkar, F. Scholz, L. J. Schowalter, P. Shields, Z. Sitar, L. Sulmoni, T. Wang, T. Wernicke, M. Weyers, B. Witzigmann, Y.-R. Wu, T. Wunderer, and Y. Zhang, “The 2020 UV emitter roadmap,” *J. Phys. D : Appl. Phys.*, vol. 53, p. 503001, Dec. 2020.

4

Croissance sélective de pyramides AlGaN

Ce quatrième chapitre porte intégralement sur la croissance sélective de pyramides AlGaN. Les avantages des nanostructures par rapport aux structures planaires sont tout d'abord explicités, puis les problématiques liées à la croissance de nanopyramides à base d'AlGaN sont données. Différentes dimensions de masques ont été étudiées dans le but d'identifier le design de masque le plus adapté à la croissance de nanopyramides AlGaN. En parallèle de ceci, des études paramétriques des conditions de croissance ont été menées.

4.1 Introduction

4.1.1 Intérêt des nanostructures

L'utilisation de l'alliage ternaire AlGaN pour l'élaboration de LEDs permet de balayer toute la gamme des ultraviolets allant de 400nm pour l'UV proche à 200 nm pour l'UV profond. Pour cela, il suffit d'augmenter le taux d'Al x dans l' $Al_xGa_{1-x}N$. Cette augmentation de teneur en Al va néanmoins mettre en évidence de nombreuses problématiques justifiant les très faibles rendements actuels des LEDs émettant dans les UV-C [1] avec de fortes tensions de fonctionnement [2] (voir chapitre 1).

Le rendement quantique externe ou EQE est égal au produit de l'efficacité d'injection IE, du rendement quantique interne IQE et de l'efficacité d'extraction LEE tel que :

$$EQE = IQE \times IE \times LEE \quad (4.1)$$

La figure 4.4 liste les origines des faibles rendements des LEDs à base d'AlGaN, ceux ci ayant été expliqués dans le premier chapitre.

Différentes approches ont été développées pour maîtriser et passer outre les problématiques matériaux énoncées ci dessus liées à l'utilisation d'une technologie planaire, responsable des faibles rendements des LEDs UV. Parmi elles, figure la croissance et le développement de nanostructures [3] [2] [4]. Ceci peut être expliqué par les avantages que de telles structures présentent

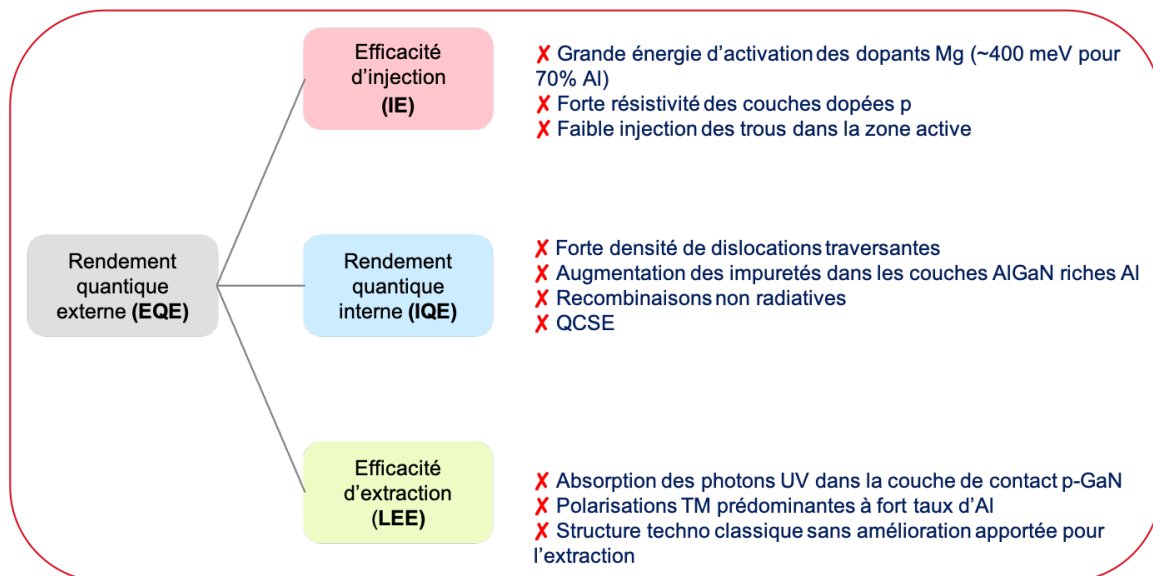


FIGURE 4.1 – Principales problématiques limitant les rendements des LEDs UV - *Inspiré de la référence [1].*

par rapport aux structures planaires. En effet, les nanostructures types nanofils ou nanopyramides permettent d'améliorer la qualité cristalline du matériau cru grâce à une relaxation des contraintes dans les 3 directions et ainsi avoir une densité moins importante de défauts structuraux tels que les dislocations [5] [6] [7] (cf figure 4.2).

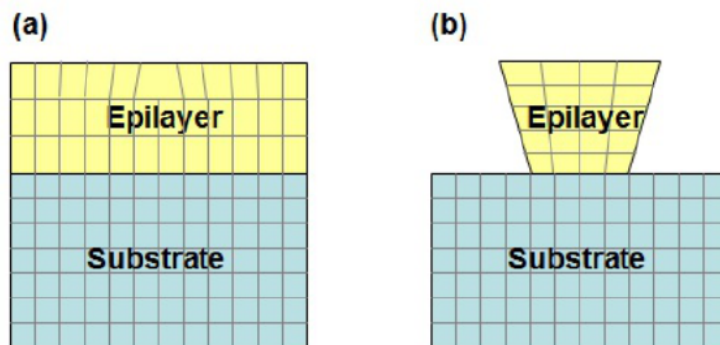


FIGURE 4.2 – Différences de relaxation de contraintes pour (a) des couches planaires et (b) pour des nanostructures [8].

De plus, ces nanostructures sont moins sensibles au QCSE étant donné que le champ électrique interne dont sont le siège les hétérostructures à base de nitrures d'éléments III est plus faible voire nul sur les facettes semi polaires et non polaires, respectivement, ce qui permettrait d'améliorer l'IQE de la zone active dans de telles nanostructures [9]. Enfin, l'efficacité d'extraction peut être améliorée grâce à ces nanostructures en ajustant leurs diamètres et leurs espacements [9] [10].

4.1.2 Croissance de boîtes quantiques $Al_yGa_{1-y}N$

Une première approche pour limiter l'influence des dislocations sur l'efficacité radiative d'hétérostructures à base d'AlGaN est l'utilisation de boîtes quantiques (BQs) comme zone active au lieu de puits quantiques habituellement choisis. Les porteurs de charge (électrons et trous) sont bloqués dans ces BQs et ne peuvent diffuser vers défauts avoisinants (notamment les dislocations), en raison de la taille nanométrique des BQs dans les trois dimensions de l'espace. Ainsi, les recombinaisons radiatives sont favorisées, à l'origine d'une amélioration du rendement quantique interne (IQE) [11].

Des boîtes quantiques $Al_yGa_{1-y}N$ de composition y en Al allant de 10% à 40% ont été épitaxiées par MBE sur une couche $Al_xGa_{1-x}N$ d'orientation polaire (0001) grâce à un mode de croissance dit Stranski-Krastanov (SK) promouvant la croissance 2D-3D qui conduit à la formation de boîtes quantiques. Celles ci constituent la zone active de LEDs UV dont la longueur d'onde peut varier des UV-A aux UV-C en modulant la composition en Al y des boîtes quantiques, de leur taille, ainsi que de la différence de composition en Al entre les boîtes quantiques et la couche sous jacente $Al_xGa_{1-x}N$. Des valeurs d'IQE entre 5% et 20% ont été obtenues grâce à ces boîtes quantiques $Al_yGa_{1-y}N$ émettant dans la gamme des UV-B et UV-C, respectivement, malgré une densité de dislocations supérieure à $10^{10}.cm^{-2}$ [12] [13].

4.1.3 Croissance de nanofils AlGaN / AlN

Différentes techniques sont utilisées pour l'élaboration de nanofils AlGaN ou AlN pour obtenir une structure complète de LED UV.

4.1.3.1 Croissance par Vapeur Liquide Solide - VLS

Cette technique de croissance est connue pour la croissance de nanofils notamment pour les nanofils GaN ou AlGaN. Ce procédé met en jeu une particule métallique sous forme de goutte liquide qui agit comme un catalyseur et constitue un site préférentiel pour la croissance. Ce mécanisme est appelé VLS car il nécessite une vapeur (précurseurs), un liquide (goutte métallique) pour obtenir un objet solide (nanofils) [14]. Cependant, les nanofils synthétisés par cette technique présentent une forte densité de défauts ne permettant pas aux nanofils AlGaN d'émettre dans des gammes de l'UV-B ou UV-C à cause des fortes contaminations [15].

4.1.3.2 Croissance de nanofils AlGaN axiaux

Une autre manière d'obtenir des nanofils AlN ou AlGaN consiste à les faire croître de manière spontanée sur des substrats Si par exemple dans certaines conditions promouvant la croissance de nanofils par MBE [1] [15]. Des nanofils AlN ont tout d'abord été étudiés par l'équipe de Zhao [2]. Ceux ci ont été épitaxiés par EJM sur un substrat Si dans des conditions de croissance contrôlées et riches en azote pour permettre leur croissance préférentiellement selon l'axe c . La croissance de nanofils GaN sur le substrat Si a tout d'abord été réalisée pour promouvoir la croissance des nanofils AlN à leur surface (figure 4.3 (a)).

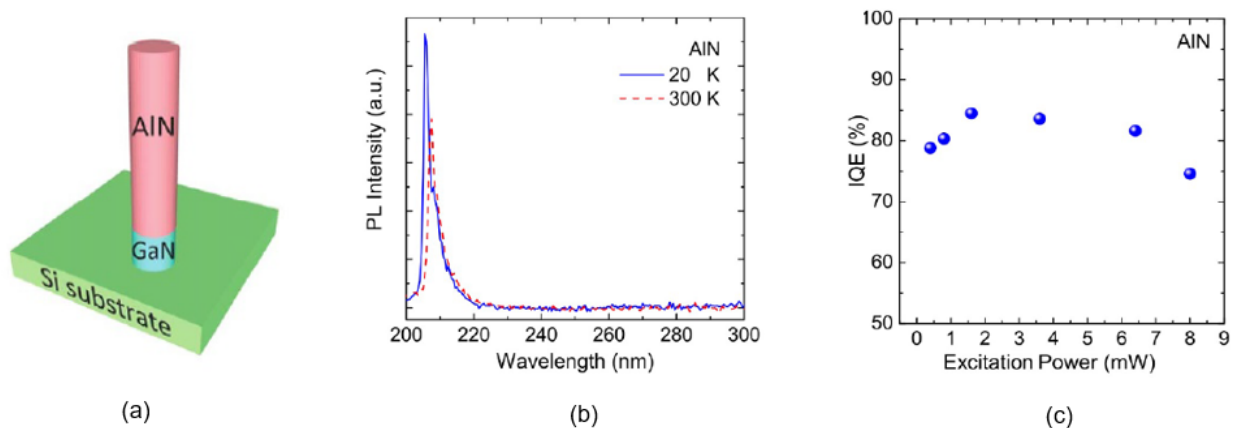


FIGURE 4.3 – (a) Schéma d'un nanofil AlN unique cru sur une base de nanofil en GaN sur substrat Si , (b) spectres de PL des nanofils AlN à basse température et température ambiante et (c) IQE à 300K de ces nanofils AlN en fonction de la puissance d'excitation [2].

Ces nanofils AlN présente un pic de PL à température ambiante à 6.034 eV, similaire à celui d'un bulk AlN, suggérant que ces nanofils sont libres de contraintes. De plus , un IQE de 80% a également pu être obtenu (figure 4.3 (b) et (c), respectivement). Ces premiers résultats de croissance de nanofils sont encourageants et mettent en évidence les avantages de la croissance de nanostructures LEDs.

Janjua et al. [16] ont quant à eux reporté la croissance de nanofils AlGaN émettant à 303 nm crus sur substrat Si par EJM.

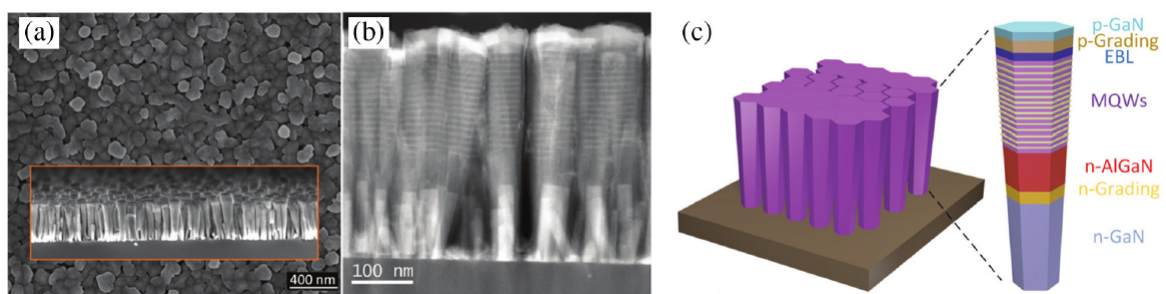


FIGURE 4.4 – (a) Vue de dessus et en coupe des nanofils AlGaN , (b) image STEM de ces nanofils en vue de coupe et (c) schéma de la structure filaire d'une LED UV [16] .

Grâce à cette technique, l'équipe de Janjua a pu démontrer la croissance de nanofils AlGaN avec une forte densité sur substrat Si, libres de dislocations et de fautes d'empilement, permettant d'améliorer les intensités d'émission de PL des puits quantiques de la zone active.

Cependant, pour profiter des avantages des nanostructures par rapport aux structures pla-

naires, surtout pour l'amélioration de l'IQE, il serait intéressant de faire croître la zone active sur les plans non polaires des nanofils.

4.1.3.3 Croissance de nanofils AlGaN en configuration coeur coquille - *core shell*

Différentes approches ont été investiguées pour obtenir des puits quantiques AlGaN crus sur facettes non polaires de nanofils (structure en coeur coquille (*core-shell*)). L'équipe de P.M. Coulon [17] a étudié la croissance par MOCVD d'un puits quantique unique AlN/AlGaN/AlN autour de fils d'AlN obtenus par gravure d'une couche planaire d'AlN. Une émission à 229 nm a été reportée. Des images MEB et TEM de ces nanofils sont présentées sur la figure 4.5.

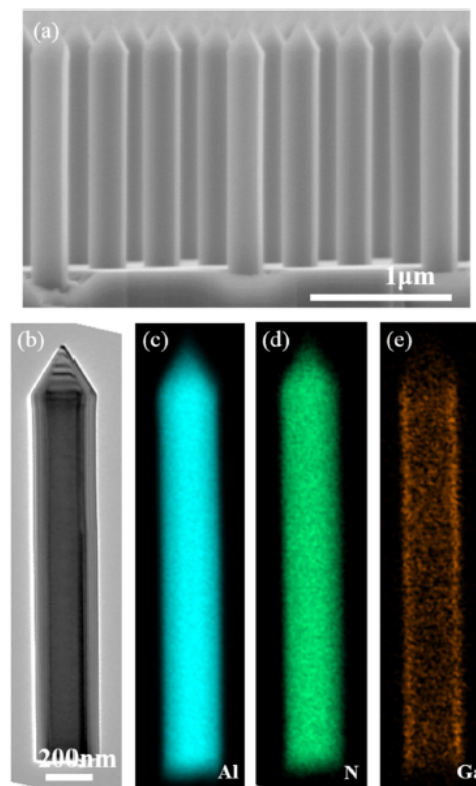


FIGURE 4.5 – (a) Images MEB en section transverse des fils AlN/AlGaN, (b) image TEM d'un unique fil en structure coeur coquille, (c) (d) et (e) cartographies EDX de concentration en éléments Al, N et Ga, respectivement [17].

Des nanofils UV coeur coquille à base d'AlGaN ont aussi été obtenus sur substrat Si par MOCVD par l'équipe de Y.H.Ra [18]. Le coeur de la structure filaire composé par un fil n-GaN est cru grâce au procédé VLS décrit ci dessus. Le diamètre et la densité de ces fils peuvent être contrôlés par la taille et la densité des particules liquides Au_xGa_y utilisées dans ce cas. La croissance latérale des puits quantiques à base d'AlGaN autour des nanofils n-GaN s'est faite à plus basse température en comparaison avec le coeur GaN [18]. La structure finale obtenue est telle que schématisée sur la figure 4.6(a).

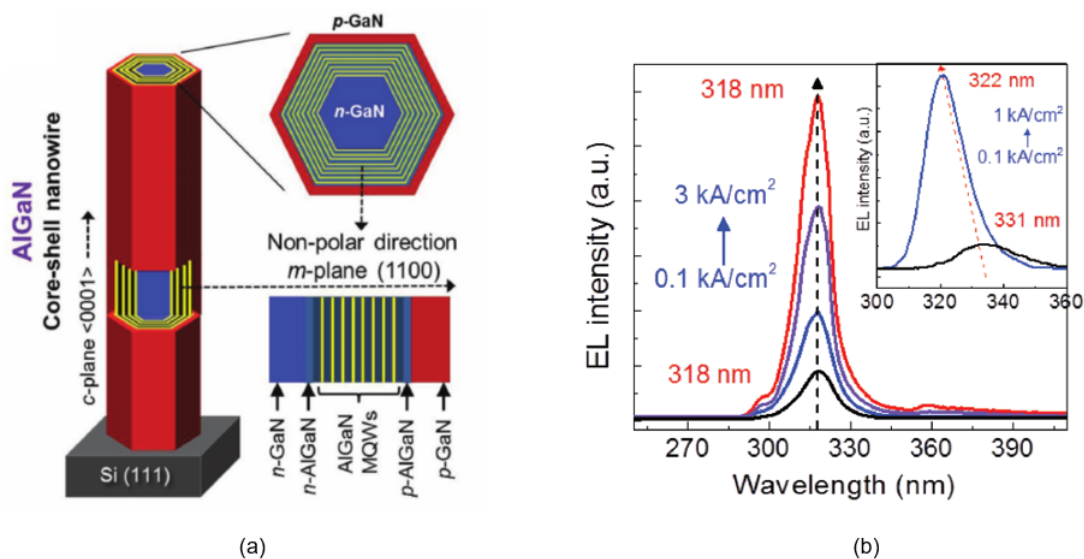


FIGURE 4.6 – (a) Structure d'un fil non polaire coeur coquille unique AlGaN cru sur substrat Silicium et (b) spectres d'électroluminescence EL lui étant associé obtenu pour différents courant d'injection - l'encadré à l'intérieur du spectre représente le spectre d'EL d'une LED UV à base de nanofils AlGaN axiaux [18].

Une comparaison entre les nanofils AlGaN à base de puits quantiques AlGaN/AlGaN coeur coquille et axiaux a été établie par le groupe de Y.H.Ra [18]. La figure 4.6 (b) montre le spectre d'EL pour différents courants d'injection de la LED UV coeur coquille et l'encadré le spectre d'EL d'une LED UV à base de nanofils axiaux pour comparaison et mise en évidence de l'influence des plans de croissance des puits quantiques. Nous remarquons, que contrairement à la LED axiale, il n'y a pas de blueshift de l'émission pour les puits quantiques crus sur plans non polaires, ceci mettant en évidence la suppression du QCSE sur les plans non polaires. L'EQE de nanofils de LED UV avec des puits non polaires est de 3% contre 2.3% pour la LED en nanofils axiaux.

En réalisant la croissance de nanofils coeur coquille AlGaN à base de puits quantiques AlGaN/AlGaN non polaires, les performances optiques ont pu être améliorées grâce à la suppression du champ électrique interne et donc du QCSE dans les puits quantiques non polaires.

Une technique complémentaire permet de plus d'obtenir des nanostructures organisées en ajustant précisément les diamètres et les espacements des ouvertures : il s'agit de la croissance sélective usuellement dite SAG (Selective Area Growth).

4.1.4 Croissance sélective - SAG et nanoSAG

4.1.4.1 Introduction

La croissance sélective permet d'obtenir des nanostructures organisées grâce à une croissance spatialement contrôlée à travers des ouvertures dans un substrat patterné. Pour cela, le substrat utilisé est recouvert d'un masque diélectrique ou graphène par exemple, comportant des ouvertures de l'ordre du micromètre (ou de l'ordre de quelques centaines de nanomètres pour le cas du nano SAG), obtenues par lithographie puis gravure. L'intérêt d'un masque diélectrique réside

dans le fait qu'il constitue une zone de non croissance. La croissance se fait alors localement à travers les ouvertures du masque (zones non masquées), et peut être contrôlée en ajustant scrupuleusement les conditions de croissance pour favoriser certaines directions épitaxiales pour obtenir des nanofils ou nanopyramides [15] [1]. La nature et la qualité du masque est aussi déterminante pour obtenir une parfaite sélectivité.

4.1.4.2 Croissance de pyramides par SAG - cas du GaN

La présence d'un substrat patterné est nécessaire pour avoir une croissance sélective. Pour cela, un masque diélectrique est déposé sur la couche GaN ou AlN du template utilisé. Des étapes de lithographie et gravure s'ensuivent pour obtenir des ouvertures circulaires sur le masque (figure 4.7 (a)). Par la suite, ce template patterné est utilisé pour la croissance sélective de nanostructures (pyramides dans l'exemple de la figure 4.7) dans les zones non masquées telle que schématisé sur la figure 4.7 (b). Un des avantages non négligeable de l'utilisation d'un template masqué réside dans le fait que le masque permet de filtrer les dislocations et donc une amélioration de la qualité cristalline peut être attendue dans les nanostructures avec en plus une courbure des dislocations au niveau des facettes (figure 4.8).

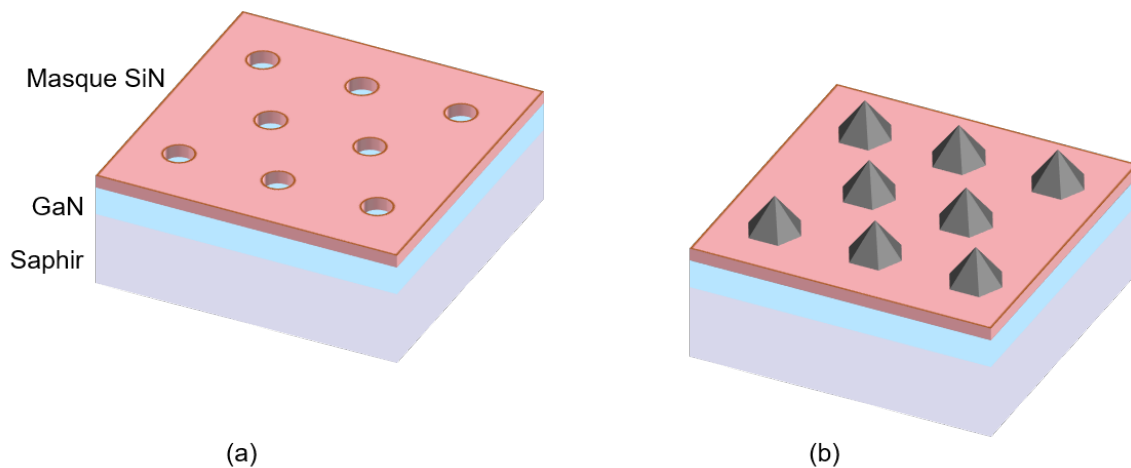


FIGURE 4.7 – (a) Dépôt d'un masque diélectrique puis lithographie et gravure et (b) croissance de pyramides à travers les ouvertures.

Influence de la polarité du template sur la morphologie des nanostructures

La morphologie des nanostructures obtenues sur des substrats patternés peut dépendre de

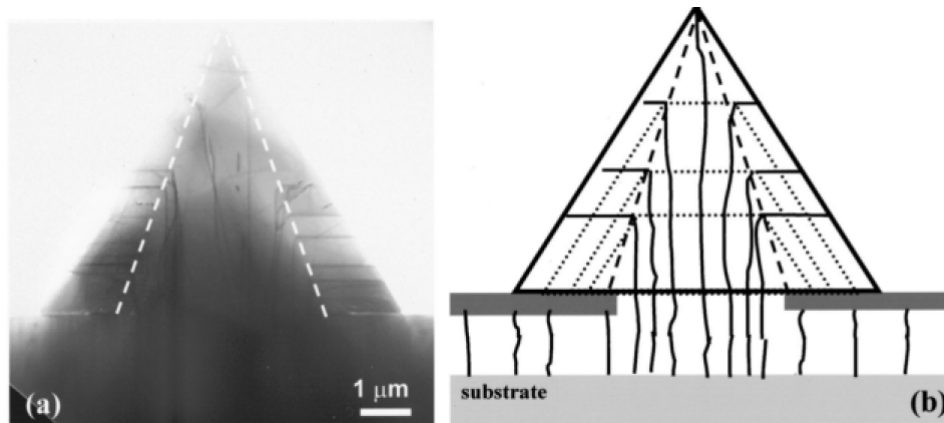


FIGURE 4.8 – Filtration des dislocations par le masque diélectrique au cours d’une croissance sélective ainsi que la courbure de dislocations au niveau des facettes semi-polaires [19].

la polarité du template utilisé, selon s’il s’agit d’une polarité azote (N) ou métal (Ga pour le cas de GaN). La figure 4.9 illustre que l’utilisation d’une polarité N d’un template GaN conduit à l’obtention de nanofils avec des facettes non polaires (figure 4.9 (a)) tandis qu’une polarité Ga mène à des pyramides avec des facettes semi polaires bien définies d’orientation $(10\bar{1}\bar{1})$ [20] [8].

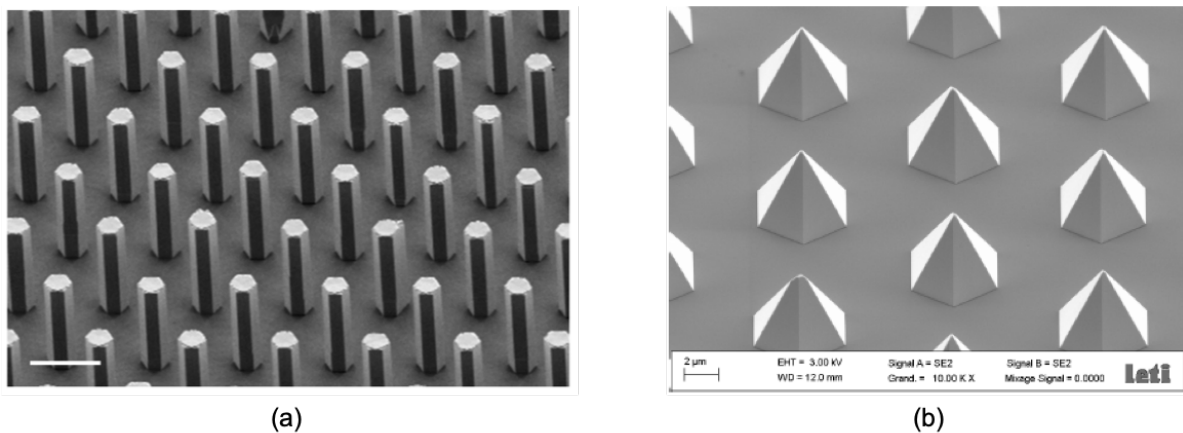


FIGURE 4.9 – Comparaison de nanostructures GaN obtenues sur différentes templates : (a) sur GaN freestanding de polarité azote et (b) sur template GaN/saphir de polarité Ga [20] [8] .

Au cours d’une croissance MOCVD, une forte concentration en atomes H se retrouve dans le réacteur, provenant du gaz porteur mais aussi de la décomposition de l’ammoniac.

Les plans r $(10\bar{1}\bar{1})$ obtenus lors de la croissance de nanostructures GaN sur un substrat bulk GaN de polarité azote sont terminées par des atomes Ga. La densité des liaisons pendantes de ces plans r est plus importante que celle des plans m $(1\bar{1}00)$, 16 nm^{-2} et 12.1 nm^{-2} , respectivement. Les plans r sont alors moins stables et peuvent facilement être attaqués par l’hydrogène. En effet,

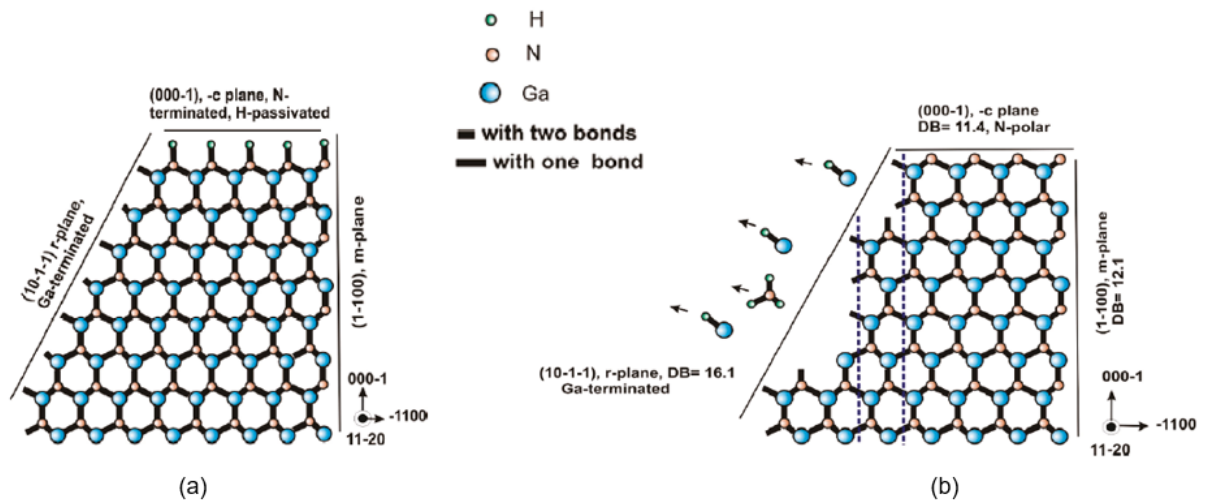


FIGURE 4.10 – (a) Structure pyramidale GaN de polarité azote et (b) après gravure des plans semipolaires r $(10\bar{1}1)$ par hydrogène [21].

l'hydrogène peut être à l'origine de la gravure du GaN par le biais de formation de liaisons Ga-H et N-H : la figure 4.10 (b) montre schématiquement comment les plans r peuvent être gravés par l'hydrogène. Les plans m quant à eux possèdent moins de liaisons pendantes et sont donc thermodynamiquement plus stables. La gravure des plans r va ainsi permettre d'obtenir alors des plans m (représentés par des pointillés sur la figure 4.10 (b)), menant de ce fait à la croissance de nanostructures filaires. A noter que le sommet de ces nanostructures filaires est plat car il est également passivé par l'hydrogène.

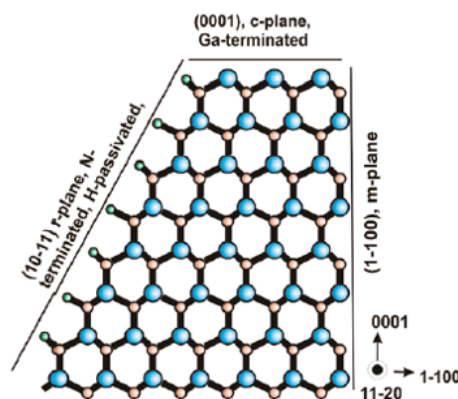


FIGURE 4.11 – Structure pyramidale GaN de polarité Ga [21].

Les nanostructures GaN obtenues au cours de la croissance sur un template GaN/saphir de polarité Ga présentent une forme pyramidale. Les plans r $(10\bar{1}1)$ sont terminés par des atomes azote N qui sont passivés par l'hydrogène en formant des liaisons N-H, entraînant la formation

de plans r ($10\bar{1}1$) plus stables et ayant une plus faible vitesse de croissance [22] [23]. La forme pyramidale est maintenue tout au long de la croissance étant donné la vitesse de croissance réduite sur ces plans passivés (figure 4.11).

4.1.4.3 Problématiques liées à la croissance de pyramides AlGaN

Seul le cas de la croissance de pyramides GaN ou AlGaN sera traité au cours de cette thèse. Les avantages de telles structures ont été énoncées au début de ce chapitre à savoir une amélioration de la qualité cristalline grâce à une relaxation des contraintes dans les 3 dimensions. De plus, l'utilisation d'un masque diélectrique nécessaire pour avoir une croissance sélective permet de filtrer les dislocations arrivant à son niveau, telle que schématisé sur la figure 4.8. De plus, la contribution du champ piézoélectrique est plus faible sur des facettes semi-polaires en comparaison avec une croissance axiale selon l'axe (0001) limitant ainsi le QCSE [9]. Enfin l'efficacité d'extraction peut être améliorée grâce à ces nanostructures à travers les facettes semi-polaires [9] [10] [24] [25].

Des pyramides GaN ont été obtenues par MOCVD avec succès sur des templates GaN masqués [26]. Cependant, la croissance de pyramides AlGaN ne se fait pas de manière aussi satisfaisante en raison de différentes problématiques liées à l'utilisation de l'alliage AlGaN.

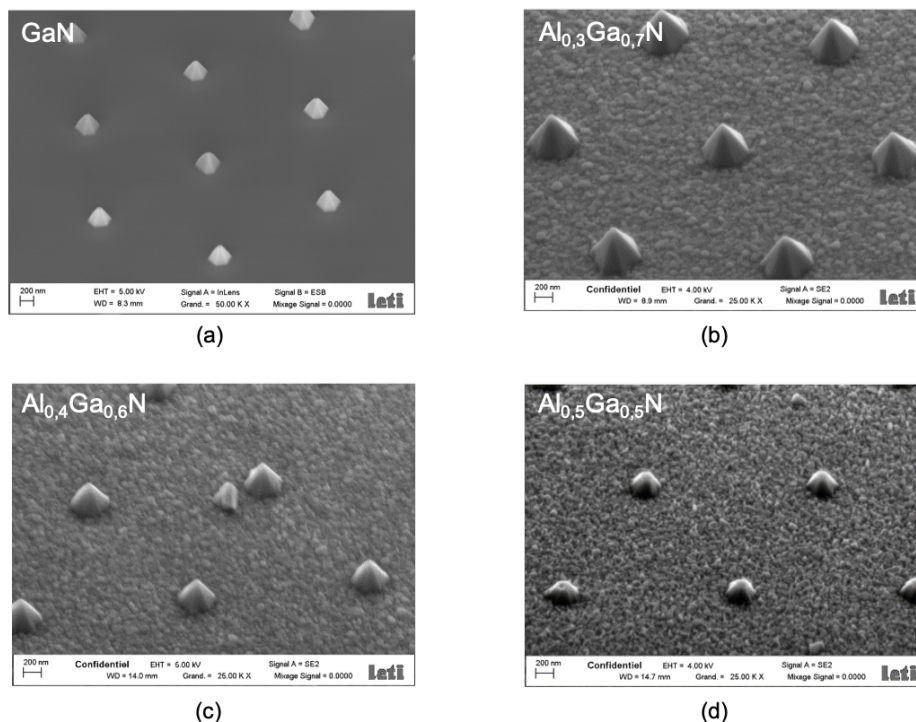


FIGURE 4.12 – Effet de l'augmentation du flux d'Al sur la morphologie des pyramides AlGaN - (a) pyramides 100% GaN , (b) (c) et (d) pyramides $Al_xGa_{1-x}N$ avec des teneurs x en Al visées de 30%, 40% et 50%, respectivement.

La figure 4.12 permet de mettre en évidence les différences entre la croissance sélective de pyramides 100% GaN et de pyramides AlGaN. Les pyramides GaN sont complètes avec une

surface de masque libre de tout dépôt. Lorsque l'Al est introduit dans la chambre de croissance, nous remarquons que plus le flux d'Al augmente, plus la taille des pyramides diminue jusqu'à devenir tronquées pour les pyramides à 50% d'Al visé. A ceci s'ajoute un dépôt sur le masque de plus en plus important au fur et à mesure que le taux d'Al augmente. Ces changements de morphologie de pyramides ainsi que l'augmentation du dépôt à la surface du masque reflètent les problématiques de la croissance de nanostructures à base d'AlGaN. Tout d'abord, l'Al présente une forte affinité électronique avec l'azote, il se lie donc facilement avec ce dernier [9]. A ceci s'ajoute un coefficient de collage de l'Al qui est élevé dans nos conditions de croissance [4]. Ces deux propriétés des atomes d'Al justifient le fait, que dans nos conditions de croissance, la longueur de diffusion des atomes d'Al est faible [27]. Ces caractéristiques sont responsables d'un important dépôt de nucléi à base d'(Al,Ga)N à la surface du masque : dès lors qu'un atome Al se dépose à la surface du masque, il diffuse très peu à cause de sa faible longueur de diffusion et de son coefficient de collage. De plus, sa forte affinité avec l'azote ne fera que réduire plus encore sa diffusion.

Pour toutes ces raisons, il est très difficile d'obtenir des pyramides AlGaN complètes, notamment pour celles à fort taux d'Al, avec un masque dépourvu de dépôt.

Le sujet de thèse s'inscrit dans ce cadre là et vise à étudier la croissance de pyramides 100% AlGaN qui constituent l'étape clef pour l'élaboration de structures LEDs UV à forme pyramidale.

Pour cela, différents design de masques sont étudiés, en faisant varier les diamètres des ouvertures, ainsi que l'espacement entre elles, pour cibler les dimensions les plus adaptées pour la croissance de nanostructures à base d'AlGaN. Des études paramétriques s'ensuivent pour déterminer les paramètres de croissance clés permettant l'obtention de pyramides 100% AlGaN.

4.2 Influence du design du masque diélectrique SiN

4.2.1 SAG par lithographie UV conventionnelle

Pour cette étude, des templates GaN sur saphir de polarité Ga ont été utilisés pour la croissance de pyramides AlGaN. Un masque diélectrique SiN de 30 nm a été déposé à sa surface par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD, *plasma enhanced chemical vapor deposition* en anglais). Une lithographie puis une gravure sont réalisées pour obtenir des ouvertures circulaires. Un masque dit NFG1 sera utilisé : celui ci a la particularité de présenter un réseau de 3 motifs qui se répètent à la surface du template patterné, chacun des motifs (de taille $1 \times 1 \text{ cm}^2$) possède les caractéristiques différentes suivantes (cf figure 4.13) :

D1,5P4 : Diamètre des trous de $1,5 \mu\text{m}$, avec un pas de $4 \mu\text{m}$

D2P6 : Diamètre des trous de $2 \mu\text{m}$, avec un pas de $6 \mu\text{m}$

D2P10 : Diamètre des trous de $2 \mu\text{m}$, avec un pas de $10 \mu\text{m}$

Le fait qu'un même masque possède 3 motifs différents va nous permettre de comparer les nanostructures obtenues dans chacune des zones étant donné qu'elles ont été obtenues en étant

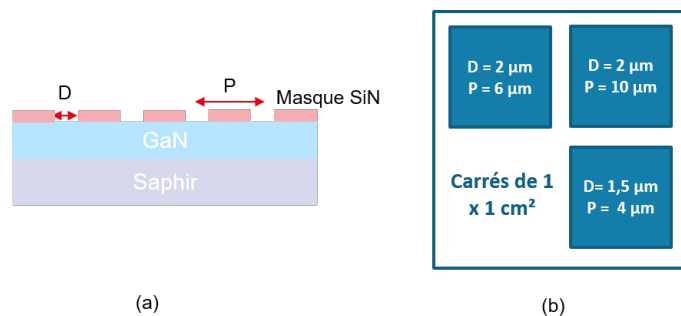


FIGURE 4.13 – (a) Vue en coupe d'un template GaN patterné et (b) les caractéristiques des 3 zones lithographiées.

soumises aux mêmes conditions de croissance.

4.2.1.1 Effet de l'augmentation du taux d'Al sur la morphologie des pyramides AlGaN

Les pyramides AlGaN ont été épitaxiées par MOCVD sur des templates GaN sur saphir masqués dans une atmosphère $50\%H_2/50\%N_2$. Les précurseurs utilisés sont le triméthylgallium TMGa, triméthylaluminium TMAI et l'ammoniac NH_3 pour les éléments du groupe III et V, respectivement. La température de croissance a été maintenue constante au cours des deux croissances qui seront présentées ci dessous, ainsi que le flux d'ammoniac, et sont de $1060^\circ C$ et $1.5l/min$, respectivement. La pression de la chambre a quant à elle été maintenue à 100 mbar .

Le tableau 4.1 récapitule les conditions de croissance utilisées pour cette première étude :

Echantillon	Template	Type de masque	T ($^\circ C$)	P (mbar)	TMAI (sccm)	TMGa (sccm)	NH_3 (sccm)	Teneur en Al visée (%)
P1	GaN	NFG1	1060	100	40	12,5	1,5	30
P2	GaN	NFG1	1060	100	200	12,5	1,5	50

TABLE 4.1 – Tableau récapitulatif des conditions de croissance des échantillons P1 et P2

Les images MEB des pyramides AlGaN des échantillons P1 et P2 se trouvent sur la figure 4.14. On remarque que pour un même type de motif, que ce soit le D1,5P4 ou D2P6 ou D2P10, la taille des pyramides diminue lorsque le flux de TMAI augmente. On passe de pyramides quasiment complètes pour le cas de l'échantillon P1 avec le motif D1,5P4 à un stade de début de croissance de pyramides pour l'échantillon P2 pour le même motif D1,5P4. De plus, la surface entre les pyramides est recouverte d'un dépôt assez important dû à la faible longueur de diffusion des atomes Al. Ainsi, plus le ratio Al/Ga augmente et plus le dépôt sur le masque est important,

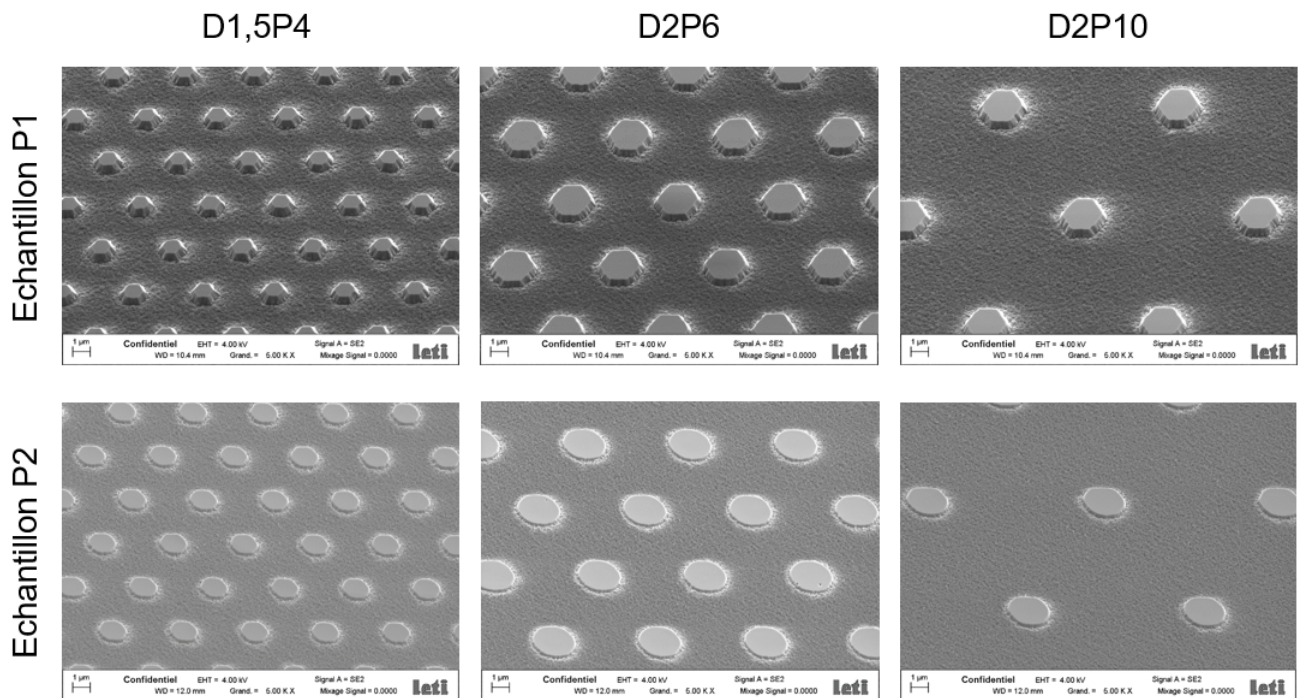


FIGURE 4.14 – Images MEB en vue tiltée à 45° des pyramides AlGaIn des échantillons P1 et P2 obtenues sur les différents motifs : D1,5P4, D2P6 et D2P10 .

entraînant la formation de pyramides plus petites et tronquées, la matière se redistribuant entre les ouvertures et hors des ouvertures.

Si nous nous intéressons cette fois ci à l'influence des diamètres des ouvertures et des espacements entre elles, pour un même échantillon, lorsque nous passons du masque D1,5P4 au D2P6, notamment pour le cas de l'échantillon P1 à 30% théorique d'Al, la hauteur des pyramides diminue relativement. Aucune différence nette n'est à souligner entre les motifs D2P6 et D2P10.

Des cartographies de cathodoluminescence en longueur d'onde ont été faites sur les pyramides du masque D1,5P4 des échantillons P1 et P2 en vue transverse et se trouvent sur la figure 4.15(c). Elles représentent l'évolution de la longueur d'onde d'émission le long des pyramides AlGaIn et indiquent la présence d'un gradient de concentration en Al de la base de la pyramide jusqu'à sa partie supérieure, avec une incorporation maximale d'Al sur le pourtour de ces pyramides. De plus, ces cartographies permettent de nous renseigner sur le taux d'Al effectif se trouvant à la surface des pyramides. En considérant que l'énergie de bande interdite correspond à la transition du bord de bande, on obtient 20% et 40% pour les échantillons P1 et P2, respectivement.

Pour une croissance sélective de nanostructures, deux voies principales d'apport de matière peuvent être considérées telles que schématisées sur la figure 4.16.

La première voie consiste en un apport direct de la phase vapeur. Pour cela, les molécules arrivent directement de la showerhead du réacteur dans la chambre de croissance, et ainsi à la

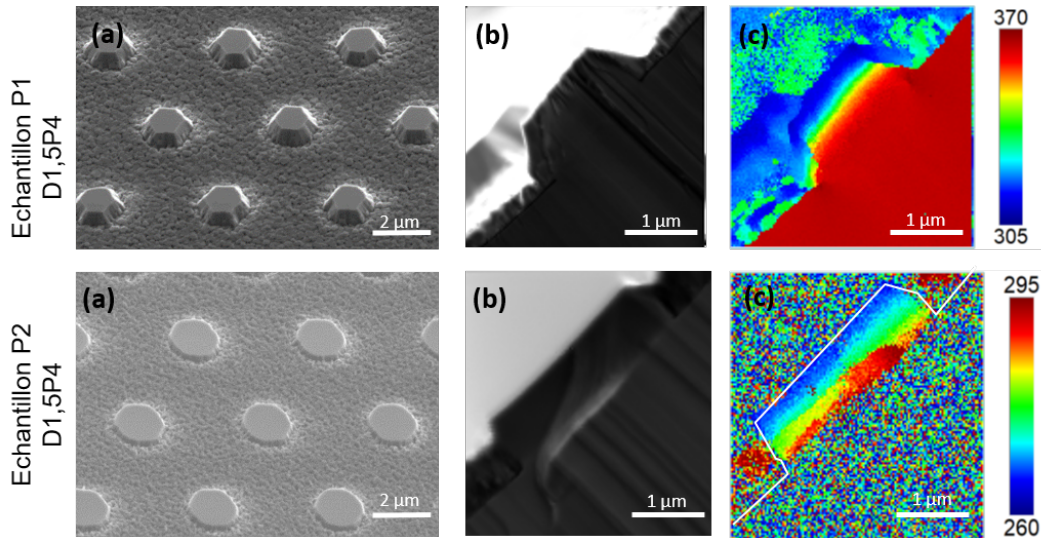


FIGURE 4.15 – (a) Images MEB en vue tiltée à 45° , (b) en vue de coupe et (c) cartographies de CL en vue de coupe (l'échelle des longueurs d'onde étant en nm) des pyramides AlGaN des échantillons P1 et P2 obtenues sur le motif D1,5P4.

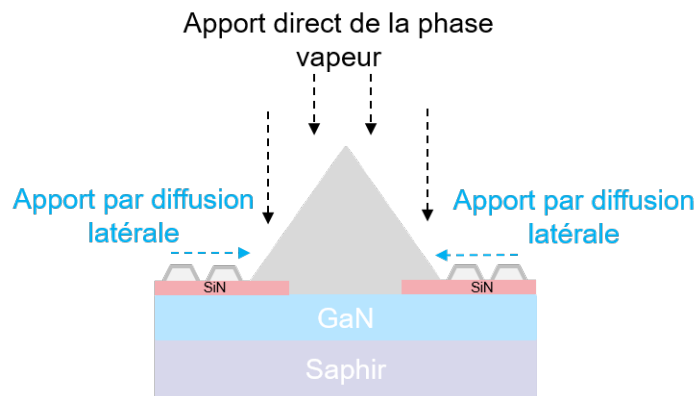


FIGURE 4.16 – Schéma des différentes voies d'apport de matière lors d'une croissance sélective par MOCVD.

surface du template. La seconde voie se fait via une diffusion latérale sur le masque. A cet effet, les atomes migrent latéralement depuis la surface du masque diélectrique à la zone de croissance non masquée. Pour le cas de la croissance de pyramides GaN, les deux voies participent à la croissance, sans entrainer un dépôt à la surface du masque grâce à la longueur de diffusion des atomes Ga. Néanmoins, contrairement aux pyramides GaN, la croissance des pyramides AlGaN est un défi du fait de la faible longueur de diffusion des atomes Al et de leur forte affinité avec l'azote, entrainant alors une très faible diffusion des atomes à la surface du masque. Celui ci est alors couvert d'un dépôt de nucléus (Al,Ga)N, probablement riche en Al, correspondant à une perte de matière ne pouvant plus participer à la croissance, et bloquant l'apport par la seconde voie c'est à dire par diffusion latérale. Dans ce cas, l'apport des atomes Al se fait uniquement par la première voie. Ceci explique alors la faible présence d'Al au coeur des pyramides. Leur présence est néanmoins plus importante sur les pourtours des pyramides tronquées comme indiqué sur la

figure 4.15 probablement à cause de la haute température de croissance (1060°C dans notre cas). De ce fait, les atomes Ga s'échappent des bords à cause de leur longueur de diffusion estimée à quelques micromètres [10] : sur le pourtour des pyramides, nous assistons à une déplétion en atomes Ga et non pas à un enrichissement en Al.

Pour la suite, nous étudions la croissance des pyramides AlGaN obtenues seulement avec le motif D1,5P4, étant donnée qu'elles présentent les hauteurs les plus importantes en comparaison avec celles obtenues avec les masques D2P6 et D2P10. Une étude paramétrique est également menée pour définir les paramètres de croissance pouvant influencer sur les épaisseurs des dépôts à la surface du masque ainsi que sur la taille des pyramides.

4.2.1.2 Etude paramétrique

Temps de croissance

Une des manières les plus intuitives pour obtenir des pyramides complètes seraient d'augmenter le temps de croissance. Pour cela, nous avons augmenté le temps de croissance des pyramides en se basant sur l'échantillon P1 qui constitue la référence pour cette étude, de telle manière à obtenir une pyramide complète. Nous avons déterminé un temps de croissance de 3000 s. La teneur en Al visée est de 30%.

Ech	$t_{croissance}$ (s)	Motif	T (°C)	P (mbar)	TMAI (sccm)	TMGa (sccm)	NH_3 (sccm)
P1	1500	D1,5P4	1060	100	40	12,5	1500
P3	3000	D1,5P4	1060	100	40	12,5	1500

TABLE 4.2 – Tableau récapitulatif des conditions de croissance des échantillons P1 et P3

Les images MEB en vue transverse des pyramides des échantillons P1 et P3 se trouvant sur la figure 4.17 (b) montrent qu'effectivement la hauteur des pyramides a augmenté en doublant le temps de croissance, en passant de 580 nm à 960 nm pour les échantillons P1 et P3, respectivement, mais restent tout de même tronquées. Cependant, en doublant le temps de croissance, la hauteur des pyramides n'a pas doublé. De plus, l'augmentation du temps de croissance entraîne aussi une augmentation de l'épaisseur du dépôt à la surface, passant de 220 nm à 500 nm pour P1 et P3, respectivement. Plus le temps de croissance augmente, plus les atomes d'Al ont tendance à se poser sur le masque et à y rester, augmentant ainsi l'épaisseur du dépôt au fur et à mesure que la croissance se poursuit et limitant la hauteur des pyramides.

Vitesse de croissance

L'influence de la vitesse de croissance des pyramides a été testée. Pour cela, nous partirons du point de l'échantillon P3, présentant une vitesse de croissance de $1\mu m/h$, et nous diminuerons puis augmenterons cette vitesse de croissance. Les conditions de croissance des 3 échantillons présentés ci dessous se trouvent sur le tableau 4.3.

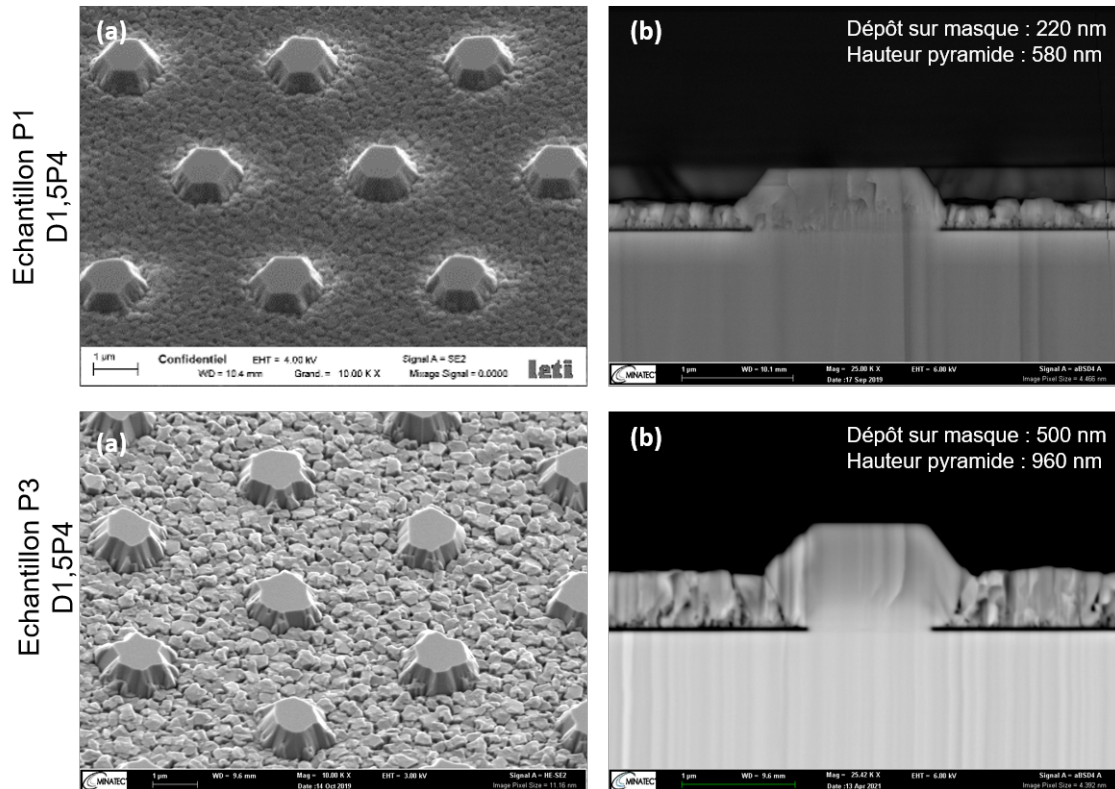


FIGURE 4.17 – (a) Images MEB tiltées à 45° et (b) en vue transverse d'une pyramide unique des échantillons P1 et P3.

Ech	$t_{\text{croissance}}$ (s)	$V_{\text{croissance}}$ ($\mu\text{m}/h$)	T ($^\circ\text{C}$)	P (mbar)	TMAI (sccm)	TMGa (sccm)	NH_3 (sccm)	Teneur en Al visée (%)
P3	3000	1	1060	100	40	12,5	1500	30
P4	6000	0,6	1060	100	25	6	700	30
P5	1500	2,5	1060	100	80	25	3000	30

TABLE 4.3 – Tableau récapitulatif des conditions de croissance des échantillons P3, P4 et P5.

Les images MEB en vue transverse des 3 échantillons nous permettent de nous rendre compte des épaisseurs des dépôts et des hauteurs des pyramides. En diminuant la vitesse de croissance de $1 \mu\text{m}/h$ à $0,6 \mu\text{m}/h$, la hauteur des pyramides est passée de 960 nm à 820 nm pour les échantillons P3 et P4, respectivement, avec cependant une augmentation de l'épaisseur du dépôt polycristallin sur le masque diélectrique qui est passée de 500 nm à 560 nm, pour P3 et P4, respectivement, ce dépôt représentant plus de 68% de la taille des pyramides de l'échantillon P4 alors qu'il ne représentait que 52% pour P3. Nous avons vu dans le deuxième chapitre qu'une faible vitesse de croissance est propice à une augmentation de la longueur de diffusion des atomes Al. Pour vérifier cela dans le cas présent, une quantification EDX a été faite pour ces échantillons au

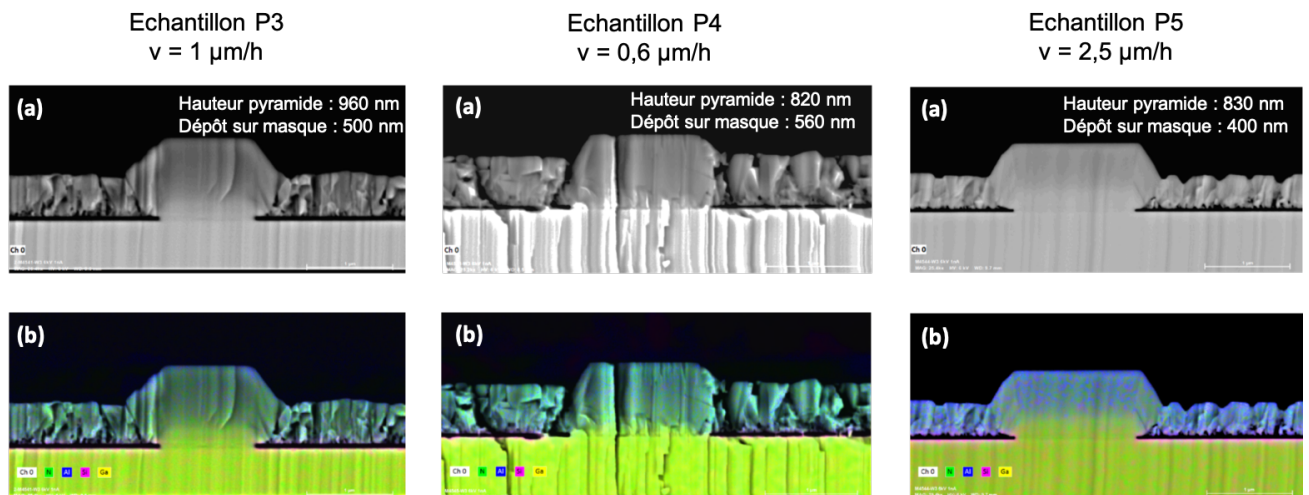


FIGURE 4.18 – (a) Images MEB en vue de coupe d’une pyramide unique des échantillons P3, P4 et P5 et (b) leur cartographie EDX leur étant associée.

sommet des pyramides tronquées, et il a été remarqué que le taux d’Al relatif pour l’échantillon P3 est de 30% et a augmenté à 40% pour P4.

Lorsque la vitesse de croissance augmente, une diminution de la hauteur des pyramides est à noter, passant de 960 nm pour P3 à 830 nm pour P5. L’épaisseur du dépôt sur le masque suit la même tendance également. En relevant les teneurs d’Al au sommet de la pyramide analysée de l’échantillon P5, nous trouvons une valeur relative de 25% contre 30% pour l’échantillon référence P3. Cette diminution de la fraction molaire d’Al peut être expliquée par le fait qu’à plus forte vitesse de croissance, les atomes d’Al ont moins le temps de diffuser vers la zone de croissance et se lient très rapidement avec les atomes azote, limitant encore plus leur longueur de diffusion. En revanche, nous remarquons que le dépôt total à la surface du masque est plus faible à plus forte vitesse de croissance. A ce stade, nous n’avons pas d’explications à cela.

Ces essais de vitesses de croissance nous montrent que le point de l’échantillon P3 est le point optimal en prenant en compte la hauteur des pyramides mais aussi les épaisseurs des dépôts sur le masque diélectrique.

En parallèle des deux études précédentes, une étude sur l’influence de la température a aussi été menée. Nous sommes partis du point de l’échantillon P1, étant donné que la croissance des autres échantillons s’est faite en même temps que celle sur l’influence de la température de croissance.

Température de croissance

Deux températures de croissance ont été testées pour évaluer leur influence sur la morphologie des pyramides AlGa_{0.2}N, l’épaisseur du dépôt sur le masque et sur l’incorporation d’Al au sein des pyramides tronquées. Les conditions de croissances des deux échantillons sont résumées dans le tableau 4.4.

Ech	Template	Motif	T (°C)	P (mbar)	TMAI (sccm)	TMGa (sccm)	NH ₃ (sccm)	Teneur en Al visée (%)
P1	GaN	D1,5P4	1060	100	40	12,5	1500	30
P6	GaN	D1,5P4	1100	100	40	12,5	1500	30

TABLE 4.4 – Tableau récapitulatif des conditions de croissance des échantillons P1 et P6

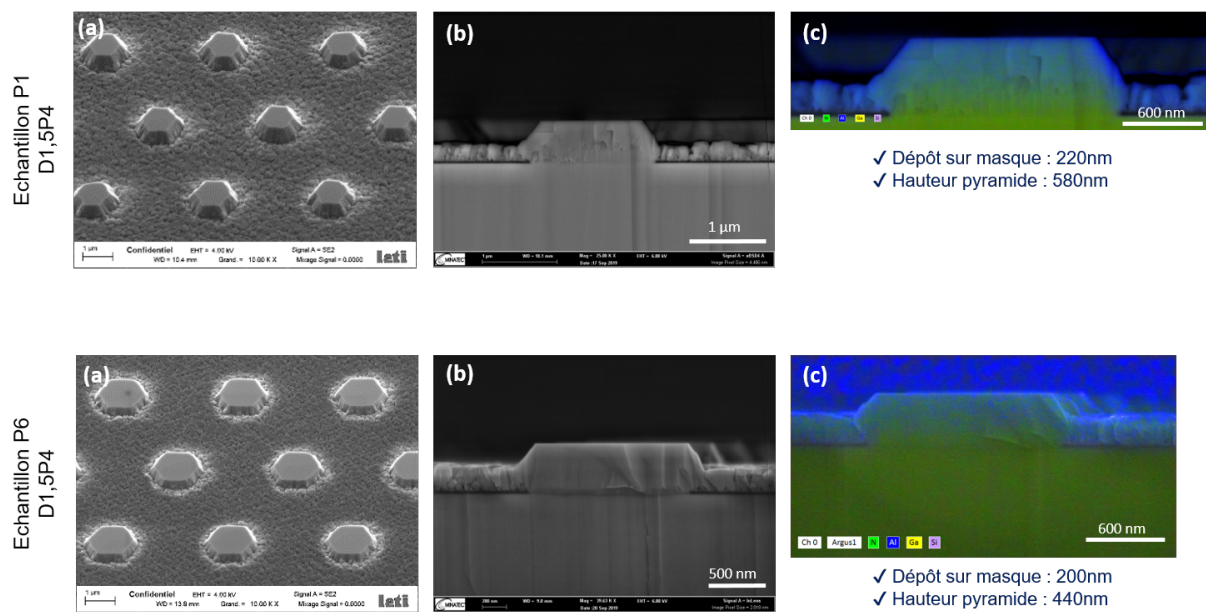


FIGURE 4.19 – (a) Images MEB tiltée à 45° et (b) en vue transverse d'une pyramide unique et (c) sa cartographie EDX associée - la couleur bleue met en évidence la présence de l'Al des pyramides des échantillons P1 et P6 obtenues sur le masque D1,5P4, respectivement.

Sur les images MEB se trouvant sur la figure 4.19 (a), on remarque que dès lors que la température a augmenté, la hauteur des pyramides a diminué. Sur les images MEB en vue transverse de pyramides uniques des deux échantillons (figure 4.19 (b)), on remarque qu'on passe d'une hauteur de pyramide de 580 nm à 440 nm, pour les échantillons P1 et P6, respectivement, avec une légère diminution des épaisseurs de dépôt qui passent de 220 nm à 200 nm. En augmentant la température, la diminution de la hauteur des pyramides est plus importante que celle de la réduction de l'épaisseur du dépôt (25% contre 10%, respectivement). Ceci peut être expliqué par la désorption du GaN qui est importante à très haute température, en l'occurrence de manière plus marquée à 1100°C qu'à 1060°C.

De plus, la raison principale pour laquelle nous avons augmenté la température de croissance était de pouvoir augmenter la longueur de diffusion des atomes Al et ainsi pouvoir en incorporer plus à l'intérieur des pyramides. Pour cela, des cartographies EDX ont été faites sur les pyramides des échantillons P1 et P6 dans le but de visualiser la présence des atomes Al au sein des pyramides, présence qui se manifeste par une couleur bleue sur les cartographies - celles-ci ont été faites dans les mêmes conditions d'acquisition pour pouvoir les comparer. Tout

comme les cartographies CL des échantillons P1 et P2 précédemment obtenues, on remarque que la présence de l'Al est très faible au coeur des pyramides, avec une présence un peu plus importante sur leur pourtour, ceci s'appliquant pour les deux cas c'est à dire pour les pyramides crues à 1060°C et celles crues à 1100°C.

Au vu des résultats obtenus en faisant varier la température de croissance, nous avons décidé de garder une température de croissance de 1060°C, celle ci nous permettant d'obtenir des pyramides AlGaN tronquées, mais quasi complètes.

Bilan

Les résultats des croissances des pyramides obtenues sur le masque NFG1 et notamment pour le motif D1,5P4, nous permettent de conclure que les dimensions des masques utilisés sont inadéquates pour la croissance de nanostructures à base d'AlGaN. Ceci implique alors l'utilisation de masques de diamètres d'ouverture et d'espacements plus faibles que ceux utilisés précédemment afin d'obtenir des pyramides complètes, de limiter au maximum le dépôt sur le masque pour compenser la faible longueur de diffusion des atomes Al et, ainsi promouvoir la diffusion latérale entre deux ouvertures de masque.

4.2.2 NanoSAG de pyramides AlGaN par e-beam

4.2.2.1 D200P2 : Effet de l'augmentation du taux d'Al

Dans l'optique d'augmenter la longueur de diffusion des atomes Al et de promouvoir la diffusion latérale depuis la surface du masque à la zone de croissance, des essais de croissance de pyramides AlGaN à différents taux d'Al ont été réalisés cette fois sur des masques obtenus par lithographie à faisceau d'électrons (e-beam) pour avoir des diamètres d'ouverture de 200 nm avec un pas de $2 \mu m$ tel que schématisé sur la figure 4.20. Des carrés de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ sont insolés dans chaque sixième de template 2 pouces (GaN ou AlN). Ce masque sera désigné par D200P2. Le temps de croissance est maintenu à **300 s**.

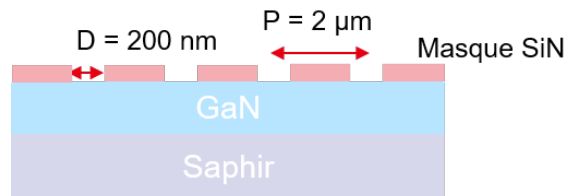


FIGURE 4.20 – Vue transverse d'un template GaN sur saphir patterné en utilisant le masque D200P2.

Les conditions de croissances des 3 échantillons sur template GaN étudiés se trouvent dans le tableau 4.5.

Ech	Template	Motif	T (°C)	P (mbar)	TMAI (sccm)	TMGa (sccm)	NH ₃ (sccm)	Teneur en Al visée (%)
P7	GaN	D200P2	1060	100	40	12,5	1500	30
P8	GaN	D200P2	1060	100	100	12,5	1500	40
P9	GaN	D200P2	1060	100	200	12,5	1500	50

TABLE 4.5 – Tableau récapitulatif des conditions de croissance des échantillons P7, P8 et P9 obtenus sur template GaN.

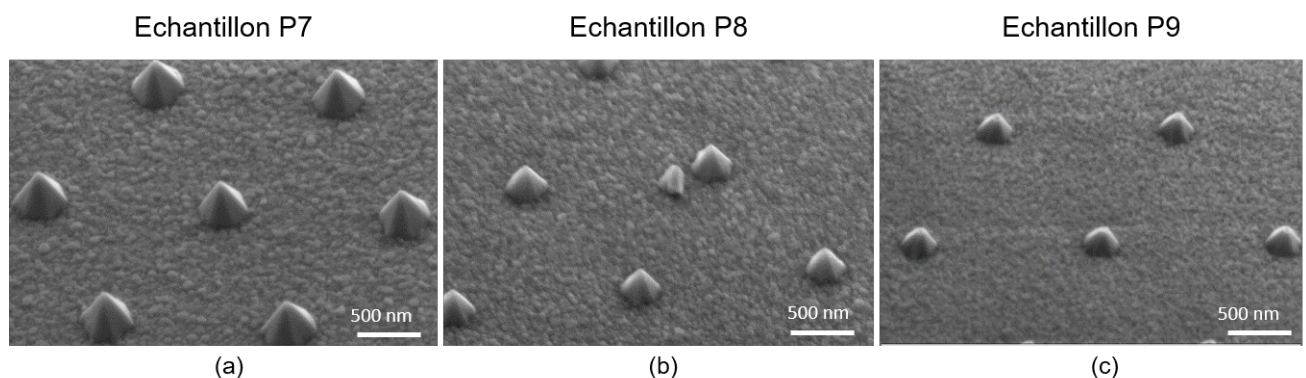


FIGURE 4.21 – Images MEB tiltée à 45° de pyramides AlGaN à teneur visée en Al de (a) 30%, (b) 40% et (c) 50% obtenues sur template GaN.

La figure 4.21 montre les images MEB des échantillons P7, P8 et P9 caractérisés par une différence de teneur en Al. Pour l'échantillon P7, on remarque que les pyramides sont complètes avec des facettes semi-polaires bien définies. Cependant, l'augmentation du taux d'Al conduit à une réduction de la taille des pyramides, jusqu'à l'obtention de pyramides incomplètes pour le cas de l'échantillon P9. Cette réduction de taille de pyramides AlGaN reflète parfaitement les problématiques de la croissance de nanostructures à base d'AlGaN comme discuté précédemment. Habituellement, pour des structures planaires, lorsque les flux totaux des différentes espèces augmentent (dans notre cas lorsqu'on augmente le flux de TMAI pour atteindre de plus fortes concentrations en Al), la vitesse de croissance augmente, à temps de croissance constant entraînant l'obtention de couches plus épaisses. Ceci ne va pas dans le sens des résultats obtenus, mais pour le cas de nanostructures, la présence de H_2 peut passiver les facettes semi polaire, entraînant une saturation de la taille des pyramides avec des vitesses latérales de plus en plus faibles [21]. Mais ici, cet effet est couplé aussi à la très faible longueur de diffusion des atomes Al. La transition du masque D1,5P4 au D200P2 n'a pas pu améliorer la sélectivité de la croissance étant donné que le diamètre des ouvertures mais aussi le pas ont été modifiés en même temps. Néanmoins, contrairement à l'échantillon P1 obtenu sur le motif D1,5P4, des pyramides complètes ont pu être obtenues pour une teneur nominale en Al de 30% en diminuant le diamètre des ouvertures et l'espacement entre elles.

4.2.2.2 Indépendance du template de départ

En même temps que les croissances faites sur template GaN, des templates AlN sur saphir ont été insérés dans le bâti de croissance au même moment pour pouvoir comparer les croissances obtenues sur les deux templates. Les pyramides sur templates AlN ont vu exactement les mêmes conditions que celles sur templates GaN. Leurs conditions de croissance sont néanmoins rappelées dans le tableau 4.6.

Ech	Template	Motif	T (°C)	P (mbar)	TMAI (sccm)	TMGa (sccm)	NH_3 (sccm)	Teneur en Al visée (%)
P7'	AlN	D200P2	1060	100	40	12,5	1500	30
P8'	AlN	D200P2	1060	100	100	12,5	1500	40
P9'	AlN	D200P2	1060	100	200	12,5	1500	50

TABLE 4.6 – Tableau récapitulatif des conditions de croissance des échantillons P7', P8' et P9' obtenus sur template AlN.

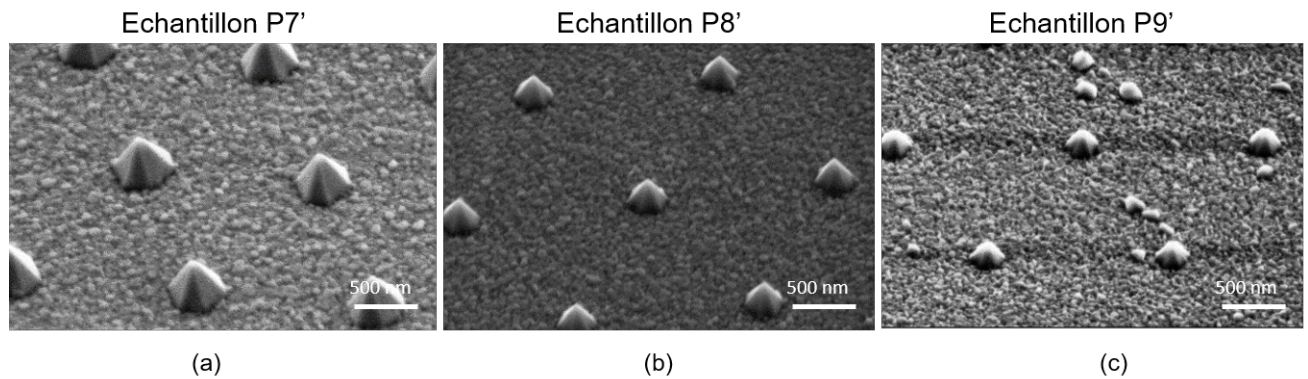


FIGURE 4.22 – Images MEB tiltées à 45° de pyramides AlGaN à teneur visée en Al de (a) 30%, (b) 40% et (c) 50% obtenues sur template AlN.

Si nous comparons les images MEB des pyramides obtenues sur templates GaN et AlN (figures 4.21 et 4.22, respectivement) crues dans les mêmes conditions de croissance, on note que leur taille est la même entre les deux templates et évolue de la même manière lorsque le flux de TMAI augmente. Ainsi pour le cas de croissance de nanostructures AlGaN, l'utilisation d'un template AlN n'est pas obligatoire, un template GaN est suffisant. De plus, la majorité des templates AlN sur saphir ont été endommagés au cours de la lithographie e-beam, les rendant inutilisables pour les croissances (craquage de la couche d'AlN, résidu de résine après diverses chimies, plasma oxygène, ...). Comme énoncé au début de ce chapitre, l'un des avantages des nanostructures est la relaxation des contraintes dans les 3 directions, contrairement aux struc-

tures planaires [28]. Pour cette raison, toutes les croissances qui ont été traitées par la suite ont été faites sur des templates GaN.

Cependant, il est important de noter que pour la réalisation de structures émissives UV complètes, les templates AlN sont nécessaires à cause de l'absorption du GaN à des longueurs d'onde UV inférieures à 363 nm [29].

4.2.2.3 Incorporation d'Al dans les pyramides de l'échantillon P9

Pour étudier plus en détail l'effet de l'utilisation d'un masque e-beam type D200P2 sur l'incorporation d'Al au sein de la pyramide, une cartographie EDX a été réalisée sur l'échantillon P9 à 50% d'Al visé.

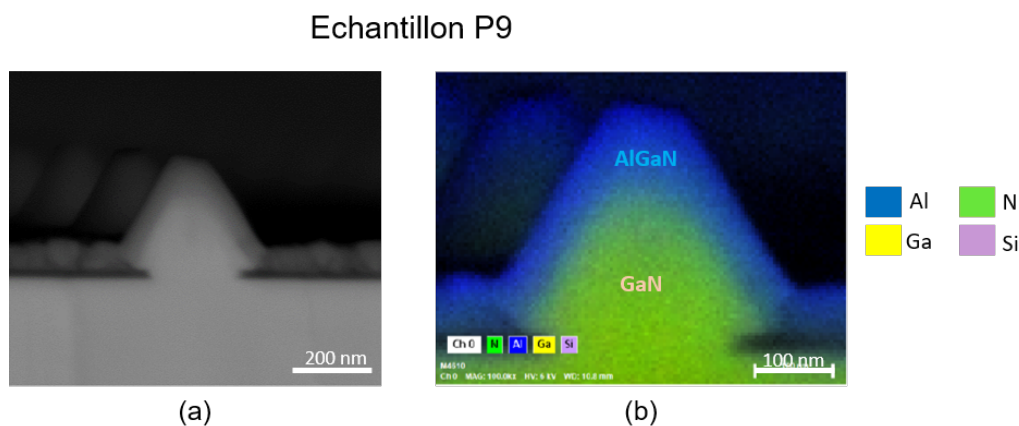


FIGURE 4.23 – (a) Image MEB en vue transverse d'une pyramide unique de l'échantillon P9 et (b) sa cartographie EDX associée.

La cartographie EDX de la figure 4.23 révèle la présence des atomes d'Al dans la pyramide AlGaN caractérisée indiquée par la couleur bleue. Les atomes d'Al sont majoritairement présents sur la périphérie de la pyramide, comme ce fut le cas pour les échantillons P1 et P2 sur la figure 4.15. Le taux d'Al obtenu par quantification EDX sur le sommet de la pyramide tronquée est de $25 \pm 5\%$. Cependant ce premier résultat sans optimisations de conditions de croissance est encourageant en comparaison avec l'état de l'art. En effet, Munshi et al. [9] ont étudié la croissance de pyramides AlGaN sur un template graphène patterné. Ils ont observé une légère incorporation d'Al mais seulement au sommet des pyramides.

Dans la sous partie suivante, des essais d'optimisations de conditions de croissance vont être menés dans le but d'obtenir des pyramides AlGaN complètes, avec une incorporation d'Al depuis le début de la croissance.

4.2.3 Influence des conditions de croissance sur la morphologie des pyramides épitaxiées en utilisant le masque D200P2

4.2.3.1 Gaz porteur

Les essais de croissance réalisés jusqu'à présent étaient faits dans une atmosphère 50% H_2 /50% N_2 permettant d'obtenir des pyramides AlGaN avec des facettes semi polaires de plan r bien définies. La présence de l'hydrogène permet de passiver les flancs présentant des liaisons pendantes azote. Mais que se passerait-il si la croissance se faisait sous une atmosphère 100% H_2 ? Pour tenter de répondre à cette question, un nouvel échantillon a été cru - échantillon P10, en reprenant exactement les mêmes conditions de croissance que pour l'échantillon P9 sauf pour le gaz porteur qui sera alors de 100% H_2 .

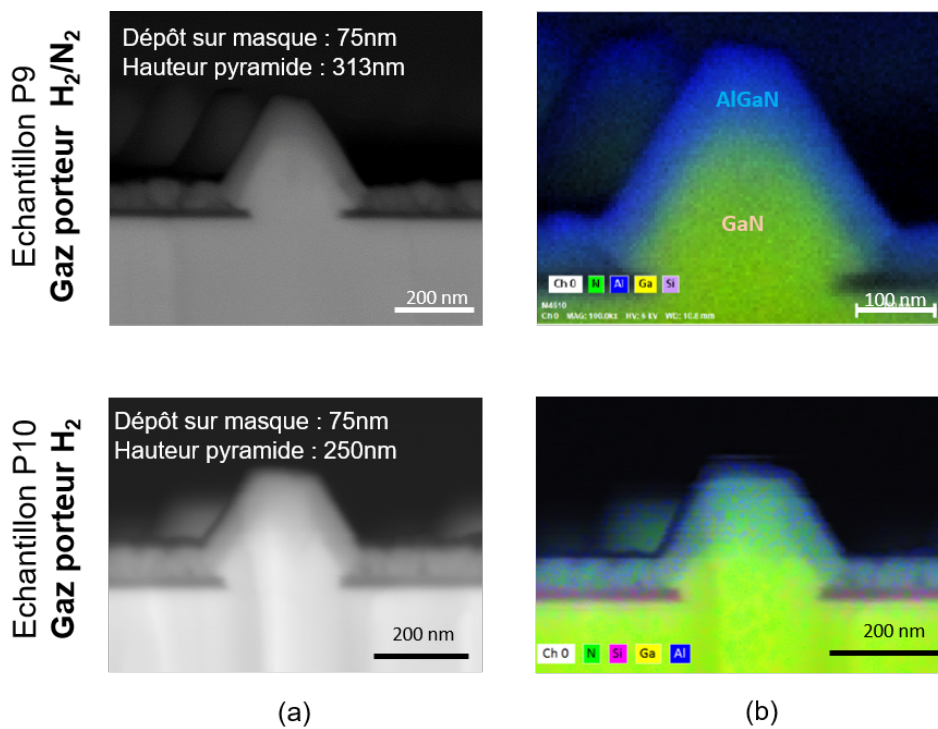


FIGURE 4.24 – (a) Images MEB en vue de coupe d'une pyramide de l'échantillon P9 et P10 et (b) leur cartographie EDX associée.

La figure 4.24 (a) compare les images MEB en vue de coupe des échantillons P9 et P10. On remarque que lorsqu'on passe à 100% H_2 , la taille de la pyramide diminue et passe de 313 nm à 250 nm, tant dis que l'épaisseur du dépôt reste constante à 75 nm pour les deux cas. Lorsqu'on s'intéresse cette fois ci aux cartographies EDX pour visualiser la prédominance de présence d'Al, on remarque que pour l'échantillon 10, l'Al est un peu plus présent dans la pyramide que pour l'échantillon 9. L'équation 4.2 de la croissance du GaN est telle que :



Sous fort flux d'hydrogène, le GaN formé au cours de la croissance est dissocié et désorbé du fait du déplacement de l'équilibre de l'équation 4.2. Ceci peut expliquer la diminution de la hauteur des pyramides ainsi que l'appauvrissement en Ga, entraînant un rapport Al/(Al+Ga) plus important au coeur de la pyramide.

4.2.3.2 Pression

L'influence de la pression de la chambre a aussi été recherchée. Pour cela, le point de l'échantillon P9 obtenu pour une pression de 100 mbar a constitué une référence pour cette étude, et deux autres échantillons ont été épitaxiés pour différentes pressions : 150 mbar et 75 mbar. Mis à part la pression au cours de la croissance, tous les autres paramètres de croissance sont restés inchangés entre les 3 essais. Les images MEB/EDX en vue transverse obtenues se trouvent sur la figure 4.25.

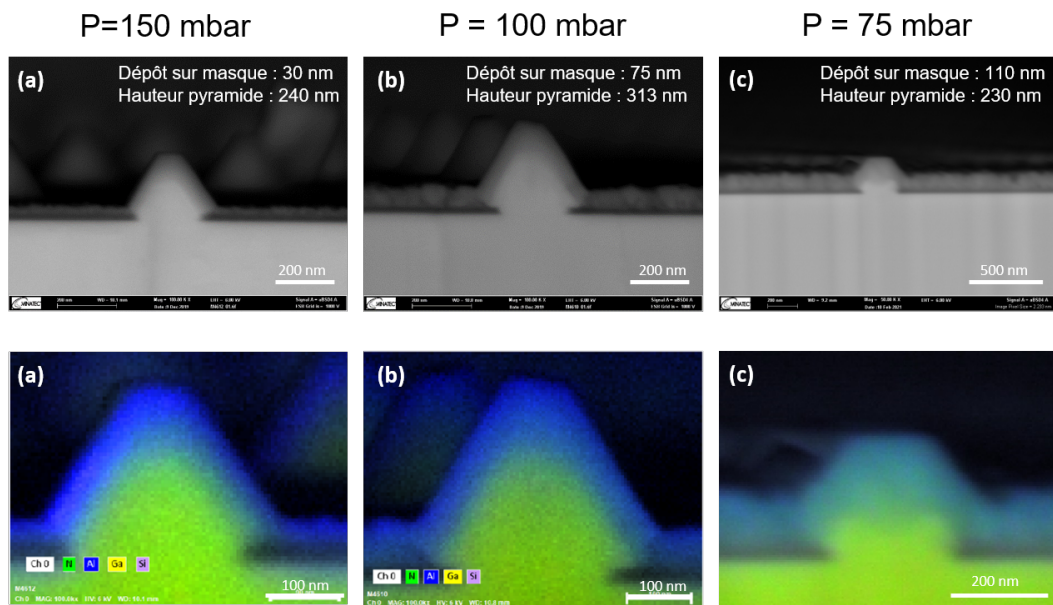


FIGURE 4.25 – Images MEB et cartographie EDX en vue transverse obtenues pour les échantillons à pression de (a) 150 mbar, (b) 100 mbar et (c) 75 mbar - le grossissement de l'échantillon à 75 mbar n'est pas le même que les deux autres échantillons.

Plus la pression de la chambre diminue, plus l'épaisseur du dépôt augmente. A 75 mbar, les pyramides sont tronquées avec un dépôt entre les pyramides qui représente à peu près 50% de leur hauteur. Lorsque la pression est à 150 mbar, le dépôt est quasiment inexistant avec une épaisseur de 30 nm. Dans le deuxième chapitre de cette thèse, il a été discuté de la forte affinité entre NH_3 et le TMAI, à l'origine de réactions parasites en phase vapeur responsables d'une perte de précurseur TMAI. A plus faible pression, on remarque que l'Al est mieux incorporé au sein des pyramides, probablement grâce à une diminution de réactions parasites dans la phase gazeuse. Pour une pression de 100 mbar, les pyramides obtenues sont quasiment complètes avec une hauteur maximale, en comparaison avec les deux autres échantillons, de 313 nm et un dépôt

de 75 nm. Contrairement au cas de la plus faible pression, nous remarquons qu'à 100 mbar et 150 mbar, la présence d'Al est concentrée sur les pourtours des pyramides. Ces croissances ont été réalisées avec un flux de NH_3 de 1500 sccm.

4.2.4 Influence du temps de croissance sur la morphologie des pyramides sur masque D200P2

Afin de mieux comprendre la croissance des pyramides AlGaN sur le masque D200P2, une étude en fonction du temps de croissance des pyramides a été faite dans le but de visualiser l'évolution de leur croissance ainsi que celle de l'épaisseur du dépôt se faisant sur le masque diélectrique. Jusqu'à présent, toutes les croissances ont été faites avec un temps de croissance de 300 s. Pour les échantillons qui suivent, 3 temps ont été utilisés : 15 s (P11) , 30 s (P12) et 50 s (P13). Les conditions de croissance des 3 échantillons sont résumés dans le tableau 4.7.

Ech	Template	$t_{croissance}$ (s)	T (°C)	P (mbar)	TMAI (sccm)	TMGa (sccm)	NH_3 (sccm)	Teneur en Al visée (%)
P9	GaN	300	1060	100	200	12,5	1500	50
P11	GaN	15	1060	100	200	12,5	1500	50
P12	GaN	30	1060	100	200	12,5	1500	50
P13	GaN	50	1060	100	200	12,5	1500	50

TABLE 4.7 – Tableau récapitulatif des conditions de croissance des échantillons P9, P11, P12 et P13 obtenus sur template GaN avec différents temps de croissance.

La figure 4.26 montre les images MEB obtenues en vue de dessus et en vue en tranche des pyramides des échantillons P11, P12 et P13. On remarque qu'à 15 s de croissance, la forme pyramidale est déjà visible, bien qu'étant tronquée, avec des facettes semi polaires bien définies. Une hauteur de pyramides moyenne de 130 nm est obtenue pour les pyramides de l'échantillon P11. Lorsque le temps de croissance passe à 30 s, les pyramides obtenues sont toujours tronquées mais leur hauteur a augmenté et est désormais de 160 nm en moyenne. Finalement, à 50 s de durée de croissance, on observe une diminution de la taille des pyramides avec une hauteur moyenne de 140 nm. Si nous nous intéressons plus en détail aux images MEB obtenues en vue transverse, nous observons la présence de cavités vides appelées communément *voids* au coeur des pyramides des 3 échantillons mises en évidence par des encadrés en pointillés sur la figure 4.26 (a). La hauteur de ces voids dépasse celle des pyramides tronquées avec des diamètres variables en fonction du temps de croissance allant de 57 nm à 45 nm à 29 nm pour les échantillons P11, P12 et P13, respectivement.

Avant le début de la croissance des nanopyramides AlGaN, un recuit ou *bake en anglais* sous ammoniac est effectué à 960 °C pendant 5 min. Ce recuit est à l'origine d'une augmentation de

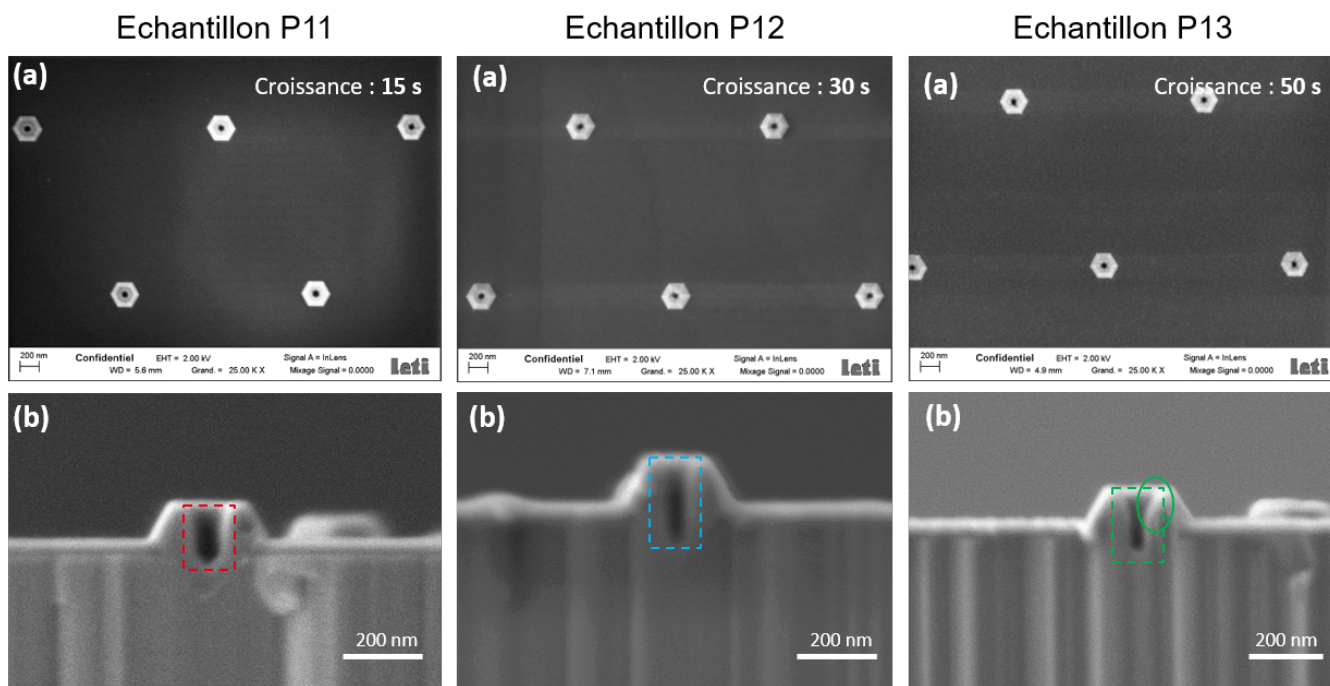


FIGURE 4.26 – (a) Images MEB en vue de dessus et (b) en vue transverse des pyramides des échantillons P11, P12 et P13 obtenus pour différents temps de croissance.

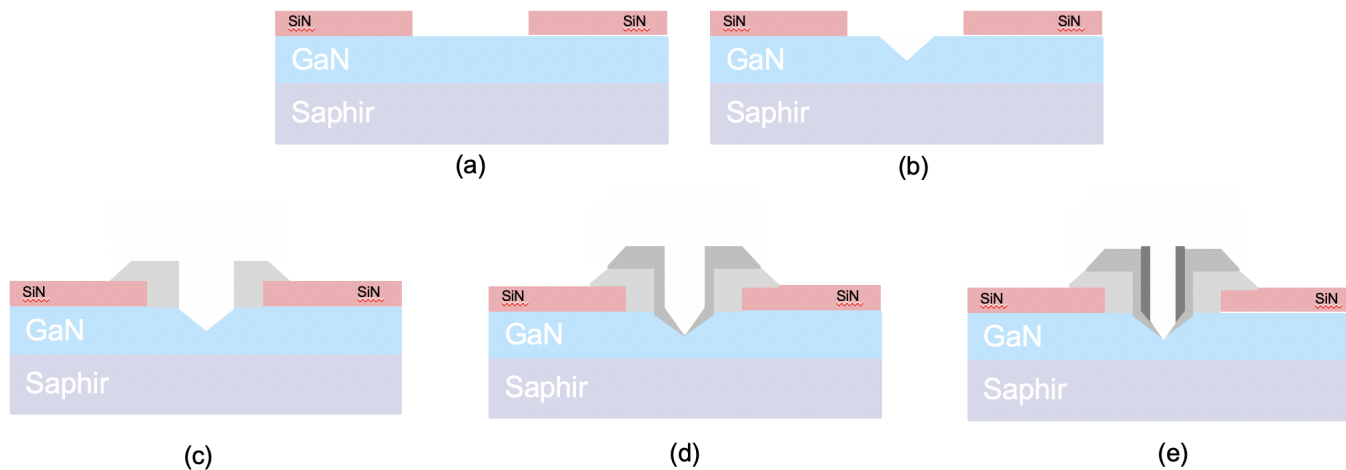


FIGURE 4.27 – Représentation schématique de la croissance de nanopyramides crues sur le masque D200P2 : (a) état du template masqué avant recuit, (b) puis après recuit sous ammoniac, (c), (d) et (e) croissance progressive et remplissage au fur et à mesure des vides.

la profondeur de l'ouverture tel que schématisé sur la figure 4.27 (b), celle-ci étant due à une gravure et évaporation du GaN par l'hydrogène issu de la décomposition de l'ammoniac dans la chambre de croissance. Par la suite, la croissance commence et les atomes se positionnent sur les bords des zones non masquées pour y nucléer (figure 4.27 (c)). Les atomes comblent ces *voids* au fur et à mesure que la croissance se poursuit et que la durée de la croissance augmente : la

figure 4.27 (d) correspond à ce qui se passe pour l'échantillon P12 étant donné que le diamètre du *void* diminue. Enfin pour notre dernier cas qui est l'échantillon P13, nous remarquons que la hauteur de la pyramide a diminué mais que le diamètre du *void* a diminué aussi en passant de 57 nm pour le P11 à 29 nm. Normalement, la poursuite du remplissage des *voids* devrait se faire à hauteur équivalente, ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon P13. Ceci peut être dû à la variabilité qu'on peut avoir d'un échantillon à autre après lithographie par exemple (diamètre des ouvertures, état du masque diélectrique). Sur l'image MEB de la figure 4.26 (b) de l'échantillon P13, on observe une sorte d'épaulement entouré montrant le phénomène de remplissage à l'origine d'une diminution du diamètre des *voids* [30]. Plus le temps de croissance augmente, plus ces cavités ont tendance à être remplies. L'échantillon P9 sur la figure 4.23 en témoigne car à 300 s de croissance, les pyramides obtenues sont quasi ment complètes avec l'absence de *voids*.

4.2.5 Bilan des croissances de pyramides AlGa_N sur masque D200P2 en utilisant un mode de croissance conventionnel

L'augmentation du flux de TMAI au cours de la croissance de pyramides AlGa_N sur le masque e-beam D200P2 pour atteindre de plus fortes teneurs en Al a mis en évidence les problématiques liées à l'utilisation de l'alliage AlGa_N pour l'élaboration de nanostructures, comme pour le cas du masque NFG1. En effet, plus le taux d'Al augmente, plus la taille des pyramides diminue avec une rugosification plus importante entre les pyramides due à un dépôt polycristallin à la surface du masque à cause de la faible longueur de diffusion des atomes Al.

En réalisant des cartographies EDX pour visualiser l'incorporation des atomes Al au sein des pyramides épitaxiées, nous avons pu remarquer que la présence d'Al est prépondérante sur leur pourtour. Pour améliorer l'incorporation d'Al au sein des pyramides, une étude en fonction de la pression de la chambre a été menée. Il en est ressorti qu'une pression de 100 mbar permettait d'avoir des pyramides quasiment complètes avec une meilleure incorporation d'Al. L'influence du gaz porteur a été recherché en effectuant des croissances sous 100% H_2 , puis sous 50% H_2 /50% N_2 . La forte présence d'hydrogène permet d'améliorer l'incorporation d'Al au sein des pyramides du fait de la désorption du GaN, mais la taille des pyramides en est réduite.

Enfin, une étude en fonction du temps de croissance a mis en évidence la présence de *voids* dès les premiers instants de croissance, *voids* probablement dus au recuit pré croissance se faisant sous NH_3 . Plus le temps de croissance augmente, plus ces *voids* ont tendance à se remplir. Par soucis de temps, nous n'avons pas pu plus compléter cette étude - l'objectif premier de cette étude était de déterminer le temps strictement nécessaire à l'obtention de pyramides complètes avec un moindre dépôt entre les pyramides, car un temps trop important de croissance mènera à un dépôt plus important.

Pour la suite, nous partons du point de l'échantillon P9 considéré comme optimal au vu des essais d'optimisation réalisés et nous avons tâché d'améliorer l'incorporation d'Al au sein des pyramides pour avoir des pyramides 100% AlGa_N.

4.3 Conclusion

Ce quatrième chapitre a été consacré à la croissance de nanopyramides AlGaN. Pour cela, l'intérêt de l'utilisation de nanostructures pour la conception de LEDs UV a été discuté au début de ce chapitre notamment grâce à la réduction du QCSE des puits quantiques crus sur des facettes semi polaires ou non polaires, l'amélioration de la qualité cristalline à travers une filtration des dislocations par le masque diélectrique utilisé pour la croissance sélective mais aussi grâce à une relaxation de contraintes dans les 3 directions de l'espace sans génération de dislocations. Enfin l'efficacité d'extraction pourrait être aussi améliorée. Cette étude portant sur la croissance de pyramides AlGaN sur des templates masqués nous a permis de connaître les problématiques et les enjeux de la croissance de telles structures de part la nature même des atomes d'Al. Leur faible longueur de diffusion et leur fort coefficient de collage ainsi que leur forte affinité avec les atomes d'azote rendent l'épitaxie de nanostructures à base d'AlGaN riches Al difficile. Les pyramides obtenues par croissance conventionnelle sur des templates GaN patternés présentent une faible concentration en Al dans leur coeur, quelque que soit les dimensions de masque utilisées. De plus, un fort dépôt sur le masque est aussi à noter au cours de la croissance en raison de la problématique citée précédemment.

Dans le chapitre suivant, différents modes de croissance ont été étudiés, avec un design de masque plus petit que tout ceux utilisés jusqu'à présent pour passer outre les problématiques posées par les atomes d'Al afin d'essayer d'obtenir des pyramides 100% AlGaN.

Références du chapitre 4

- [1] M. S. Alias, M. Tangi, J. A. Holguín-Lerma, E. Stegenburgs, A. A. Alatawi, I. Ashry, R. C. Subedi, D. Priante, M. K. Shakfa, T. K. Ng, and B. S. Ooi, “Review of nanophotonics approaches using nanostructures and nanofabrication for III-nitrides ultraviolet-photonic devices,” *Journal of Nanophotonics*, vol. 12, p. 043508, July 2018. Publisher : International Society for Optics and Photonics.
- [2] S. Zhao, A. T. Connie, M. H. T. Dastjerdi, X. H. Kong, Q. Wang, M. Djavid, S. Sadaf, X. D. Liu, I. Shih, H. Guo, and Z. Mi, “Aluminum nitride nanowire light emitting diodes : Breaking the fundamental bottleneck of deep ultraviolet light sources,” *Scientific Reports*, vol. 5, p. 8332, Feb. 2015. Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group.
- [3] J. Dai, B. Liu, Z. Zhuang, G. He, T. Zhi, T. Tao, Q. Xu, Y. Li, H. Ge, Z. Xie, and R. Zhang, “Fabrication of AlGaN nanorods with different Al compositions for emission enhancement in UV range,” *Nanotechnology*, vol. 28, p. 385205, Sept. 2017. Publisher : IOP Publishing.
- [4] M. Conroy, V. Z. Zubialevich, H. Li, N. Petkov, J. D. Holmes, and P. J. Parbrook, “Epitaxial lateral overgrowth of AlN on self-assembled patterned nanorods,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3, pp. 431–437, Dec. 2014. Publisher : The Royal Society of Chemistry.
- [5] S. Sundaram, R. Puybaret, Y. El Gmili, X. Li, P. L. Bonanno, K. Pantzas, G. Orsal, D. Troadec, Z.-H. Cai, G. Patriarche, P. L. Voss, J. P. Salvestrini, and A. Ougazzaden, “Nanoscale selective area growth of thick, dense, uniform, In-rich, InGaN nanostructure arrays on GaN/sapphire template,” *Journal of Applied Physics*, vol. 116, p. 163105, Oct. 2014.
- [6] Y.-J. Li, J.-R. Chang, S.-P. Chang, K.-P. Sou, Y.-J. Cheng, H.-C. Kuo, and C.-Y. Chang, “InGaN/GaN multiple-quantum-well nanopyramid-on-pillar light-emitting diodes,” *Applied Physics Express*, vol. 8, p. 042101, Mar. 2015.
- [7] E. Ertekin, P. A. Greaney, D. C. Chrzan, and T. D. Sands, “Equilibrium limits of coherency in strained nanowire heterostructures,” *Journal of Applied Physics*, vol. 97, p. 114325, June 2005. Publisher : American Institute of Physics.
- [8] G. Laval, “Croissance sélective de pseudo substrats de GaN sur silicium pour des applications optoélectroniques,” Nov. 2017.
- [9] A. M. Munshi, D.-C. Kim, C. P. Heimdahl, M. Heilmann, S. H. Christiansen, P. E. Vullum, A. T. J. van Helvoort, and H. Weman, “Selective area growth of AlGaN nanopyramid arrays on graphene by metal-organic vapor phase epitaxy,” *Applied Physics Letters*, vol. 113, p. 263102, Dec. 2018.
- [10] M. Djavid and Z. Mi, “Enhancing the light extraction efficiency of AlGaN deep ultraviolet light emitting diodes by using nanowire structures,” *Applied Physics Letters*, vol. 108, p. 051102, Feb. 2016.
- [11] J. Brault, S. Matta, T.-H. Ngo, D. Rosales, M. Leroux, B. Damilano, M. A. Khalfoui, F. Tendille, S. Chenot, P. De Mierry, J. Massies, and B. Gil, “Ultraviolet light emitting diodes using III-N quantum dots,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 55, pp. 95–101, Nov. 2016.

- [12] J. Brault, *Hétérostructures nitrures d'éléments III réalisées par épitaxie par jets moléculaires et application aux diodes électroluminescentes*. thesis, Université Côte d'Azur, France ; UFR Sciences - Ecole Doctorale de Sciences Fondamentales et Appliquées, Dec. 2018.
- [13] J. Brault, S. Matta, T.-H. Ngo, M. Al Khalfoui, P. Valvin, M. Leroux, B. Damilano, M. Korytov, V. Brändli, P. Vennéguès, J. Massies, and B. Gil, "Internal quantum efficiencies of AlGaN quantum dots grown by molecular beam epitaxy and emitting in the UVA to UVC ranges," *Journal of Applied Physics*, vol. 126, p. 205701, Nov. 2019. Publisher : American Institute of Physics.
- [14] F. Dhalluin, *Nanofils de Silicium : Dépôt chimique en phase vapeur assisté par catalyseurs métalliques et prémices d'intégration*. phdthesis, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, May 2009.
- [15] S. Zhao, J. Lu, X. Hai, and X. Yin, "AlGaN Nanowires for Ultraviolet Light-Emitting : Recent Progress, Challenges, and Prospects," *Micromachines*, vol. 11, p. 125, Feb. 2020.
- [16] B. Janjua, H. Sun, C. Zhao, D. H. Anjum, F. Wu, A. A. Alhamoud, X. Li, A. M. Albadri, A. Y. Alyamani, M. M. El-Desouki, T. K. Ng, and B. S. Ooi, "Self-planarized quantum-disks-in-nanowires ultraviolet-B emitters utilizing pendeo-epitaxy," *Nanoscale*, vol. 9, pp. 7805–7813, June 2017. Publisher : The Royal Society of Chemistry.
- [17] P.-M. Coulon, G. Kusch, R. W. Martin, and P. A. Shields, "Deep UV Emission from Highly Ordered AlGaN/AlN Core–Shell Nanorods," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, pp. 33441–33449, Oct. 2018. Publisher : American Chemical Society.
- [18] Y.-H. Ra, S. Kang, and C.-R. Lee, "Ultraviolet Light-Emitting Diode Using Nonpolar AlGaN Core–Shell Nanowire Heterostructures," *Advanced Optical Materials*, vol. 6, no. 14, p. 1701391, 2018. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adom.201701391>.
- [19] G. Laval, *Croissance sélective de pseudo-substrats de GaN sur silicium pour des applications optoélectroniques*. These de doctorat, Université Grenoble Alpes (ComUE), Mar. 2017.
- [20] P. Tchoulfian, *Propriétés électriques, optiques et électro-optiques de microfils GaN pour la réalisation de LEDs*. These de doctorat, Université Grenoble Alpes (ComUE), Jan. 2015.
- [21] S. F. Li, S. Fuending, X. Wang, S. Merzsch, M. A. M. Al-Suleiman, J. D. Wei, H.-H. Wehmann, A. Waag, W. Bergbauer, and M. Strassburg, "Polarity and Its Influence on Growth Mechanism during MOVPE Growth of GaN Sub-micrometer Rods," *Crystal Growth & Design*, vol. 11, pp. 1573–1577, May 2011.
- [22] B. L. VanMil, H. Guo, L. J. Holbert, K. Lee, T. H. Myers, T. Liu, and D. Korakakis, "High temperature limitations for GaN growth by rf-plasma assisted molecular beam epitaxy : Effects of active nitrogen species, surface polarity, hydrogen, and excess Ga-overpressure," *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 22, pp. 2149–2154, July 2004. Publisher : American Institute of Physics.
- [23] R. M. Feenstra, Y. Dong, C. D. Lee, and J. E. Northrup, "Recent developments in surface studies of GaN and AlN," *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics*

- and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 23, pp. 1174–1180, May 2005. Publisher : American Institute of Physics.
- [24] J. J. Wierer, A. A. Allerman, I. Montañó, and M. W. Moseley, “Influence of optical polarization on the improvement of light extraction efficiency from reflective scattering structures in AlGaN ultraviolet light-emitting diodes,” *Applied Physics Letters*, vol. 105, p. 061106, Aug. 2014. Publisher : American Institute of Physics.
- [25] Y. Zhang, R. Meng, Z. Zhang, Q. Shi, L. Li, G. Liu, and W. Bi, “Effects of Inclined Sidewall Structure With Bottom Metal Air Cavity on the Light Extraction Efficiency for AlGaN-Based Deep Ultraviolet Light-Emitting Diodes,” *IEEE Photonics Journal*, vol. 9, pp. 1–9, Oct. 2017. Conference Name : IEEE Photonics Journal.
- [26] J. Chen, P.-M. Huang, X.-B. Han, Z.-Z. Pan, C.-M. Zhong, J.-Z. Liang, Z.-S. Wu, Y. Liu, and B.-J. Zhang, “Influence of adatom migration on wrinkling morphologies of AlGa_N/Ga_N micro-pyramids grown by selective MOVPE,” *Chinese Physics B*, vol. 26, p. 068101, June 2017.
- [27] R. Banal, M. Funato, and Y. Kawakami, “Surface diffusion during metalorganic vapor phase epitaxy of AlN,” *physica status solidi (c)*, vol. 6, Feb. 2009.
- [28] B. O. Jung, S.-Y. Bae, Y. Kato, M. Imura, D.-S. Lee, Y. Honda, and H. Amano, “Morphology development of GaN nanowires using a pulsed-mode MOCVD growth technique,” *CrystEngComm*, vol. 16, pp. 2273–2282, Feb. 2014.
- [29] M. Kneissl and J. Rass, eds., *III-Nitride Ultraviolet Emitters : Technology and Applications*, vol. 227 of *Springer Series in Materials Science*. Cham : Springer International Publishing, 2016.
- [30] P.-M. Coulon, *Croissance et caractérisation de nanofils/microfils de GaN*. PhD Thesis, Université Nice Sophia Antipolis, 2014.

5

Croissance pulsée de nanopyramides d'AlGaN

Après avoir étudié la croissance de pyramides AlGaN sur différents design de masques dans le chapitre précédent, nous avons remarqué qu'une base de GaN persistait malgré la modulation des paramètres de croissance en utilisant un mode de croissance conventionnel. Ce dernier chapitre porte sur l'amélioration de l'incorporation d'Al dès lors que la croissance commence, dans le but d'obtenir des pyramides 100% AlGaN. Pour cela, différents modes de croissance ont été testés tels que l'arrêt de croissance séquentiel ou la croissance pulsée. Enfin des puits quantiques AlGaN/AlGaN ont été crûs sur des pyramides AlGaN et un comparatif avec les résultats obtenus en début et fin de thèse est établi, témoignant de toutes les améliorations faites depuis les premiers essais de croissance de pyramides GaN/AlGaN.

5.1 Alternatives pour une meilleure incorporation d'Al

5.1.1 Arrêt de croissance séquentiel

L'une des manières que nous avons testé pour possiblement améliorer l'incorporation d'Al est de faire des arrêts de croissance au cours de l'épitaxie des pyramides AlGaN au cours desquels les apports en TMGa, TMAI et NH_3 sont arrêtés. Ceci a pour objectif de permettre aux atomes Al de plus diffuser vers la zone de croissance, et grâce à la présence d'hydrogène, de pouvoir désorber le GaN au fur et à mesure des cycles pour appauvrir les pyramides en Ga et les enrichir donc en Al. Cet essai d'arrêt de croissance a été mené en utilisant le masque D200P2 et en reprenant les mêmes conditions de croissance que pour l'échantillon P9, à l'exception près de l'instauration de cycles de croissance : 15 s pendant lesquelles tous les précurseurs étaient ouverts, suivies de 5 s où ils étaient à l'arrêt. Ce cycle a été refait une vingtaine de fois. Les images MEB des pyramides de cet échantillon P14 résultant de cette croissance se trouvent sur la figure 5.1.

Les images MEB en vue de dessus tiltées de 45° de l'échantillon P14 mettent en évidence une morphologie pyramidale similaire à celle obtenue pour l'échantillon P9. Cependant, lorsqu'on regarde les images MEB en vue transverse, on se rend compte de la présence très importante de *voids* dans toutes les pyramides caractérisées, *void* commençant profondément dans le template GaN. Nous avons vu dans le paragraphe précédent qu'un recuit sous ammoniac était à l'origine d'une gravure du GaN par hydrogène et que des *voids* en résultaient. Mais ceux ci pouvaient être

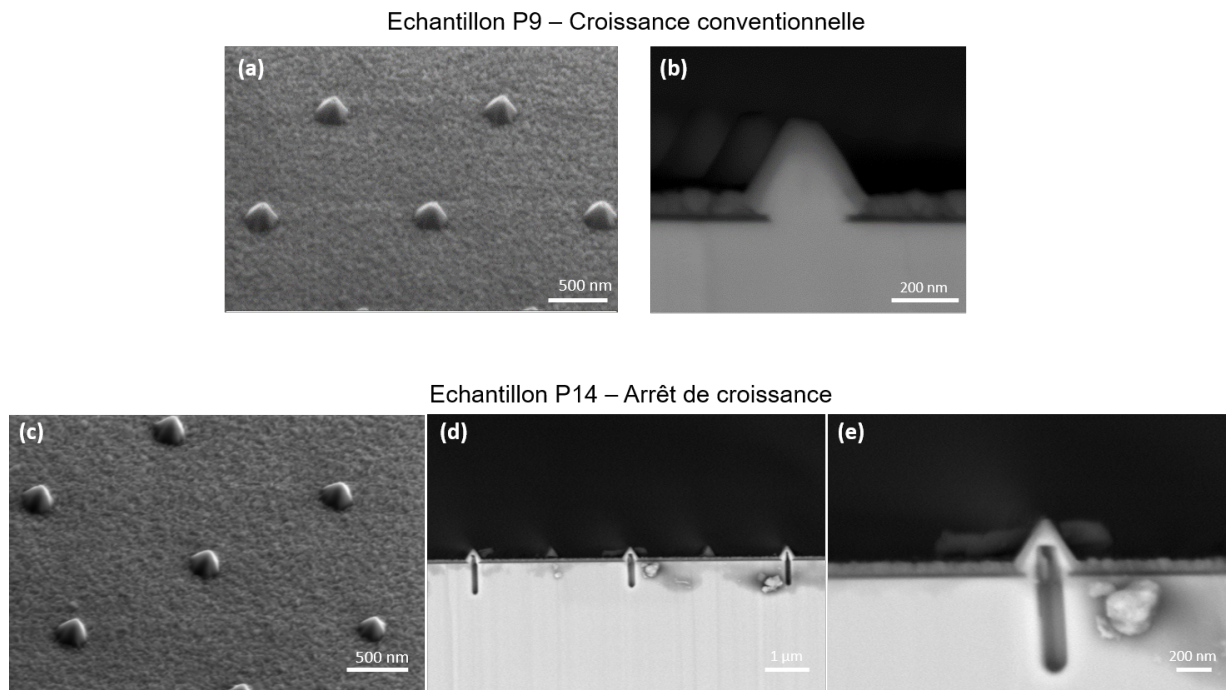


FIGURE 5.1 – (a) Images MEB en vue tiltée à 45° et (b) en vue transverse des pyramides AlGa_N de l'échantillon P9 obtenues par croissance conventionnelle et (c) images MEB en tiltée à 45° et (d) et (e) en vue transverse des pyramides de l'échantillon P14 obtenu par arrêt de croissance.

comblés au fur et à mesure de la croissance. Dans le cas présent de l'arrêt de croissance, lorsque l'apport en ammoniac est régulièrement arrêté, l'hydrogène présent alors dans la chambre de croissance grave au fur et à mesure le GaN. La durée de croissance de chaque cycle n'est pas suffisante pour combler les *voids* qui se font de plus en plus profonds au fur et à mesure que l'apport en précurseurs se fait, leur profondeur pouvant atteindre plus d'un micromètre.

Dans nos conditions de croissance, l'arrêt de croissance n'a pas donné les résultats escomptés. Pour cela, un autre mode de croissance a été étudié. Il s'agit de la croissance pulsée.

5.1.2 Croissance pulsée

Une nouvelle approche pour améliorer l'incorporation d'Al dans les pyramides AlGa_N serait d'utiliser cette fois-ci une croissance pulsée au lieu d'une croissance conventionnelle ou d'arrêt de croissance séquentiel. Plusieurs manières de modulation des pulses peuvent être envisagées ainsi que les bonnes combinaisons d'injection et d'interruption des flux de chaque précurseur. Après différents essais visant à fermer la ligne de l'ammoniac pendant quelques secondes tout en gardant celles des précurseurs métalliques ouvertes, les résultats obtenus n'étaient pas satisfaisants pour le cas de la croissance de nanopyramides à base d'AlGa_N dans nos conditions de croissance : l'augmentation de la longueur de diffusion des atomes d'Al n'était pas suffisante pour les incorporer au cœur des pyramides. Pour cela, la ligne d'ammoniac a été maintenue ouverte pendant toute la durée de la croissance. Chaque cycle sera défini par 15 s durant lesquelles les lignes de TMAI et TMGa seront ouvertes, puis suivi par 5 s où elles seront fermées. La durée de chaque cycle serait alors de 20 s tel que schématisé sur la figure 5.2. Ainsi, l'amélioration de

l'incorporation d'Al serait alors possible grâce à un mécanisme prépondérant : la désorption du Ga au cours de chaque cycle.

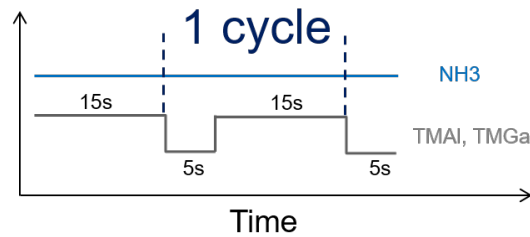


FIGURE 5.2 – Diagramme schématisé de chacun des pulses utilisés au cours de la croissance pulsée par MOCVD.

5.1.2.1 Principe de la croissance pulsée

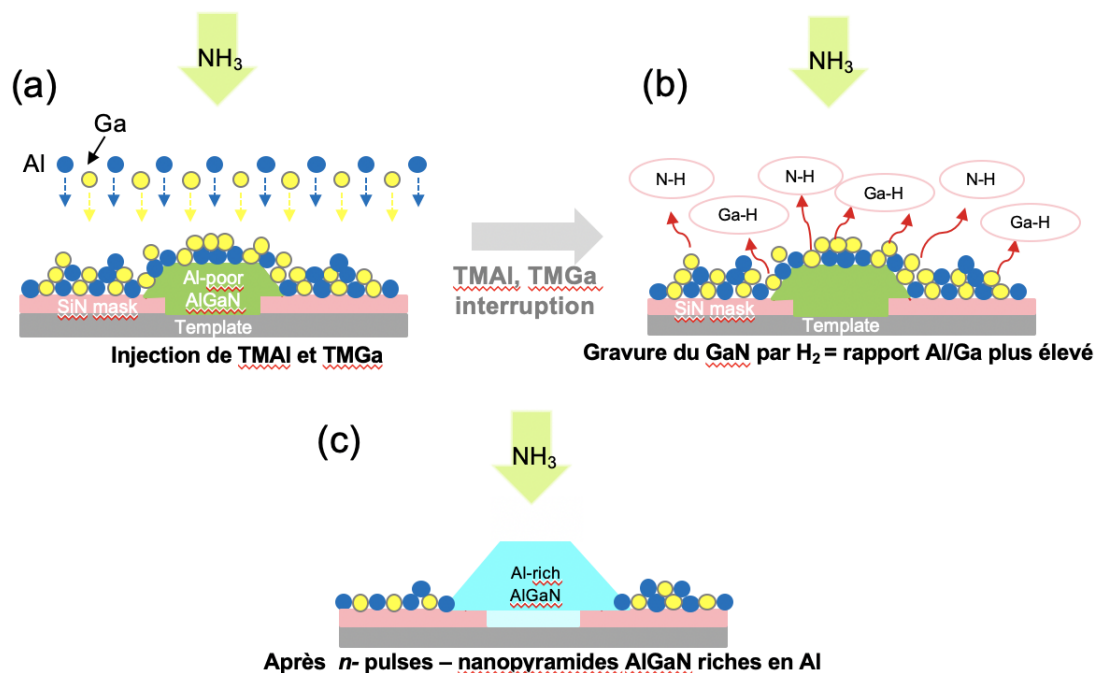


FIGURE 5.3 – Schéma simplifié de la croissance pulsée de nanopyrâmides AlGaIn par MOCVD : (a) les lignes des précurseurs des éléments du groupe III et V sont ouvertes simultanément, (b) puis gravure du GaN par hydrogène lorsque le TMAI et TMGa sont fermés et (c) obtention de pyramides AlGaIn riches Al après n -pulses.

Dans un premier temps, les lignes des précurseurs TMAI, TMGa et NH_3 sont ouvertes simultanément pendant 15 s : la croissance sélective des nanopyrâmides AlGaIn débute (figure 5.3

(a)). Pendant ce temps, des réactions parasites se produisent dans la phase vapeur entre l'ammoniac et le TMAI du fait de leur forte réactivité [1], mais celles-ci sont limitées avec la faible pression utilisée au cours de la croissance (100 mbar). Ce phénomène n'est pas représenté sur la figure 5.3 pour des raisons de simplifications. L'aspect pyramidal est dû à la faible vitesse de croissance des facettes semi polaires de plan r au cours de l'apport simultané des 3 précurseurs. La faible longueur de diffusion des atomes d'Al induit des pyramides AlGaN à très faible teneur en Al. Cependant, au cours de l'arrêt d'apport de TMAI et TMGa, tout en gardant la ligne d'ammoniac ouverte, la compétition entre désorption et croissance n'a plus lieu et l'hydrogène présent dans la chambre de croissance provenant du gaz porteur mais aussi de la décomposition de l'ammoniac va permettre la gravure du GaN précédemment cru. Le procédé de gravure schématisé sur la figure 5.3 (b) se fait via la formation de liaisons N-H et Ga-H induisant un appauvrissement en Ga sur le masque mais aussi au niveau de la zone de croissance. Ceci implique que le rapport Al/Ga deviendra plus important durant cette étape, et ainsi la proportion d'atomes Al au sein des pyramides sera plus importante (figure 5.3 (b)). Après n -pulses, nous obtenons des pyramides enrichies en Al en comparaison au mode de croissance conventionnel : soit des pyramides AlGaN. Il est important de noter que les étapes schématisées sur la figure 5.3 sont très simplifiées en comparaison avec les procédés réels ayant lieu dans la chambre de croissance.

Afin de valider cette théorie, des pyramides AlGaN ont été crues sur le masque D200P2, en reprenant exactement la même recette de croissance que celle de l'échantillon P9 obtenue par croissance conventionnelle, mais en utilisant la croissance pulsée.

5.1.2.2 Comparaison de la croissance pulsée vs croissance conventionnelle en utilisant le masque D200P2

Deux échantillons sont comparés pour évaluer l'impact du changement de mode de croissance sur l'incorporation d'Al au sein des nanopyramides AlGaN : l'échantillon P9 et P15 - la seule différence entre eux se trouve au niveau du mode de croissance, croissance conventionnelle et croissance pulsée, respectivement. Leur condition de croissance sont rappelées dans le tableau 5.1.

Ech	Template	Mode de croissance	T (°C)	P (mbar)	TMAI (sccm)	TMGa (sccm)	NH_3 (sccm)	Teneur en Al visée (%)
P9	GaN	conventionnel	1060	100	200	12,5	1500	50
P15	GaN	pulsé	1060	100	200	12,5	1500	50

TABLE 5.1 – Tableau récapitulatif des conditions de croissance des échantillons P9 et P15 obtenus sur template GaN avec deux modes de croissance différents.

La figure 5.4 (b) met en évidence la présence de l'Al dans les pyramides AlGaN obtenues

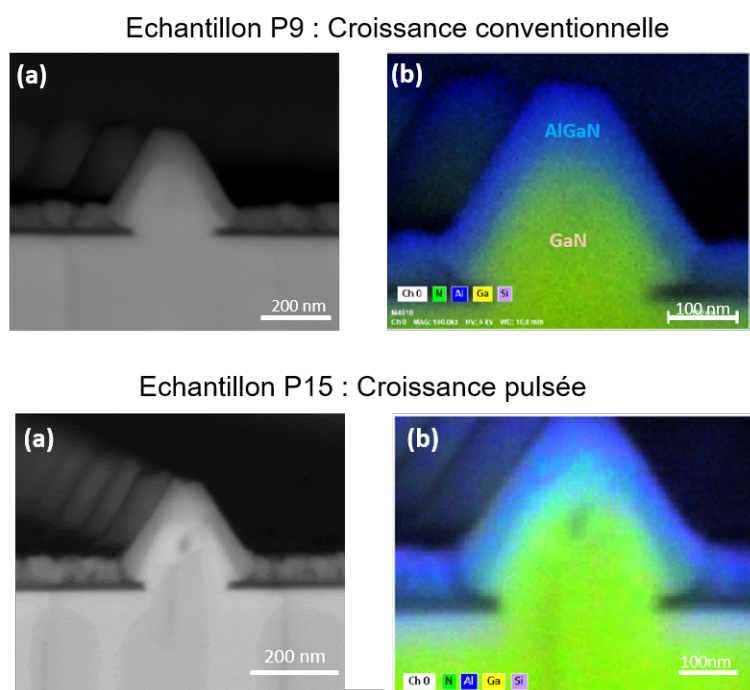


FIGURE 5.4 – (a) Images MEB en vue transverse de pyramides AlGaN et (b) leur cartographie EDX associée (b) des échantillons P9 et P15.

par croissance pulsée. Comme c'est le cas pour l'échantillon P9, on remarque une prédominance de la présence d'Al sur la périphérie des pyramides. Néanmoins, la teneur en Al présente sur les bords des pyramides de l'échantillon P15 est supérieure à celle de l'échantillon P9 : 35% et 25%, respectivement. Comme indiqué précédemment et notamment à la fin du premier chapitre, ces valeurs de teneur en Al ne sont pas absolues, mais compte tenu que ces caractérisations ont été faites dans les mêmes conditions d'acquisition, nous pouvons comparer les valeurs obtenues entre elles.

Si nous nous intéressons cette fois ci à la hauteur des pyramides obtenues par croissance conventionnelle et pulsée, pour les mêmes conditions de croissance, et en veillant à ajuster le temps de croissance pour avoir un temps de croissance total égal entre les deux échantillons, nous remarquons que la hauteur des pyramides de l'échantillon P15 est plus faible que celles de l'échantillon P9. Ces résultats sont cohérents avec ce qui a été énoncé précédemment et peuvent être expliqués par le phénomène de gravure du GaN qui prend place au cours de la croissance pulsée lorsque les lignes des précurseurs sont fermées. De plus, la concentration d'Al présente dans le cas des pyramides de l'échantillon P15 est de 40% tandis qu'elle est de 33% pour le cas de l'échantillon P9, signifiant que l'utilisation de la croissance pulsée a pu améliorer l'incorporation d'Al au sein des pyramides. Cependant, cette amélioration n'est pas significative. A ce stade, nous pensons que le masque D200P2 n'est à son tour pas adapté pour la croissance de nanopyramides AlGaN.

5.1.3 NanoSAG D100P250 : comparaison de la croissance conventionnelle vs croissance pulsée

Pour étudier les limites de la croissance pulsée présentée ci dessus, les mêmes croissances que celles des échantillons P9 et P15 seront réalisées, mais cette fois ci en utilisant un nouveau masque D100P250 de diamètre d'ouverture de 100 nm et de pas de 250 nm. La taille des carrés insolés est de $1 \times 1 \text{ mm}^2$ dans chaque sixième de template GaN 2 pouces. Les conditions de croissance des échantillons P16 et P17 sont présentés dans le tableau 5.2.

Ech	Motif	Mode de croissance	T (°C)	P (mbar)	TMAI (sccm)	TMGa (sccm)	NH ₃ (sccm)	Teneur en Al visée (%)
P16	D100P250	conventionnel	1060	100	200	12,5	1500	50
P17	D100P250	pulsé	1060	100	200	12,5	1500	50

TABLE 5.2 – Tableau récapitulatif des conditions de croissance des échantillons P16 et P17 obtenus sur template GaN avec deux modes de croissance différents en utilisant le masque D100P250.

Les images MEB et les cartographies EDX leur étant associées sont présentées sur la figure 5.5 pour les deux échantillons.

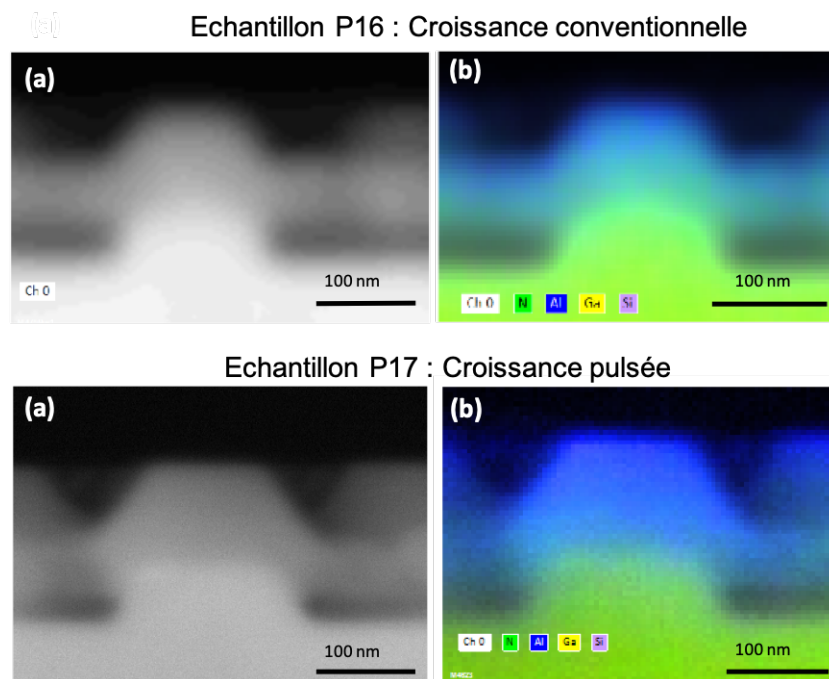


FIGURE 5.5 – (a) Images MEB en vue transverse de pyramides AlGaN et (b) leur cartographie EDX associée des échantillons P16 et P17.

Pour le cas de la croissance conventionnelle utilisée pour l'échantillon P16, notre hypothèse

était que, en réduisant le pas entre les ouvertures, plus d'adatoms d'Al pourraient diffuser et migrer vers la zone de croissance entraînant des pyramides 100% AlGaN. Cependant, comme indiqué sur la figure 5.5 (a) et (b) de l'échantillon P16, l'Al est un peu plus présent au coeur de la pyramide, mais il l'est de manière plus significative dans la périphérie de la pyramide : le taux d'Al donné par EDX est de 40% au sommet de la pyramide et diminue jusqu'à atteindre 3% à sa base. Ceci peut être expliqué par la longueur de diffusion des atomes Ga qui est plus importante que celle des atomes Al, diffusant alors plus facilement vers la zone de croissance, limitant ainsi la proportion des atomes Al présents à l'intérieur des pyramides.

Sur la cartographie EDX de l'échantillon P17 obtenu par croissance pulsée (figure 5.5 (b)), nous remarquons que l'Al est présent depuis quasiment le début de la croissance des pyramides : sa teneur en Al augmente de 15% au début de la croissance de la pyramide à 60% à son sommet tronqué. Cette augmentation de teneur en Al est attribuée au procédé de gravure du GaN ayant lieu sous l'effet de l'hydrogène lorsque l'apport en TMAI et TMGa est arrêté. Des images TEM ont été prises pour l'échantillon P17 pour visualiser l'effet de cette croissance pulsée sur la composition en Al et Ga des pyramides. Les résultats se trouvent sur la figure 5.6.

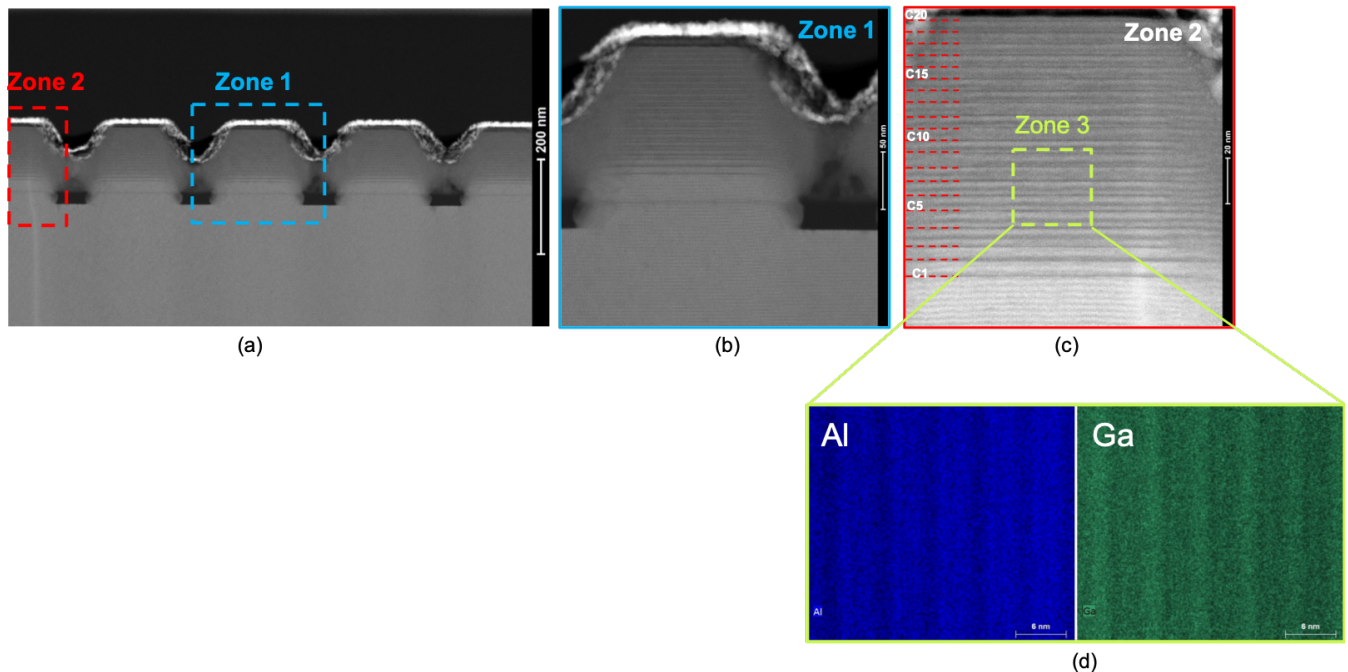


FIGURE 5.6 – Images TEM de pyramides de l'échantillon P17 (croissance pulsée) obtenue en utilisant le détecteur HAADF : (a) vue d'ensemble, (b) et (c) grossissement des deux zones mises en évidence sur l'image principale et (d) cartographie EDX de la zone 4 - C1 à C20 représente le nombre de cycles utilisés au cours de la croissance pulsée.

Le détecteur HAADF utilisé pour l'acquisition des images TEM délivre des informations sur la composition chimique des zones analysées. Dans notre cas, plus le contraste est clair ou brillant, plus la concentration en atomes Ga est importante, et plus ce contraste est foncé, plus la zone sera riche en Al. Sur la figure 5.6 (a), les 5 pyramides observées présentent la même morphologie

ainsi que le même contraste dans leur coeur, laissant présager d'une meilleure incorporation d'Al depuis le début de la croissance. La zone 1 de la figure 5.6(b) montre la présence de paliers avec des zones plus riches Al que d'autres, mais avec cependant un contraste équivalent dans quasiment toute la pyramide. Sur la zone 2 correspondant à la figure 5.6(c), les paliers peuvent se distinguer plus facilement. Ils sont au nombre de 20, c'est à dire équivalent au nombre de cycles utilisés pour la croissance pulsée. Ces paliers sont plus riches en Al et confirment toutes nos hypothèses avancées sur la croissance pulsée utilisée dans le cadre des nanopyramides AlGaN. En effet, lorsque l'apport en précurseurs est arrêté pendant 5 s, la gravure du GaN peut avoir lieu, enrichissant ainsi la pyramide en Al dû à l'appauvrissement en Ga, puis pendant 15 s, la croissance simultanée reprend, expliquant alors les zones entre les paliers plus ou moins riches en Ga. Des cartographies EDX à la suite des mesures TEM ont été faites sur la zone 3. L'Al est présent en plus grande concentration au niveau des paliers, mais aussi entre eux avec une concentration moyenne de 50% d'Al relevé dans la zone étudiée. De plus, une teneur d'Al de 50% a été obtenue par spectroscopie Auger au sommet d'une pyramide tronquée de l'échantillon P17 (figure 5.7). Ainsi cette technique de caractérisation nous permet d'obtenir une valeur plus précise de la concentration en Al. En plus de permettre une meilleure incorporation d'Al au sein des pyramides, la croissance pulsée permet par le même mécanisme de réduire l'épaisseur du dépôt sur le masque diélectrique : celui ci représente 50% de la taille des pyramides de l'échantillon P16, tandis qu'il ne représente plus que 30% de celle des pyramides de l'échantillon P17.

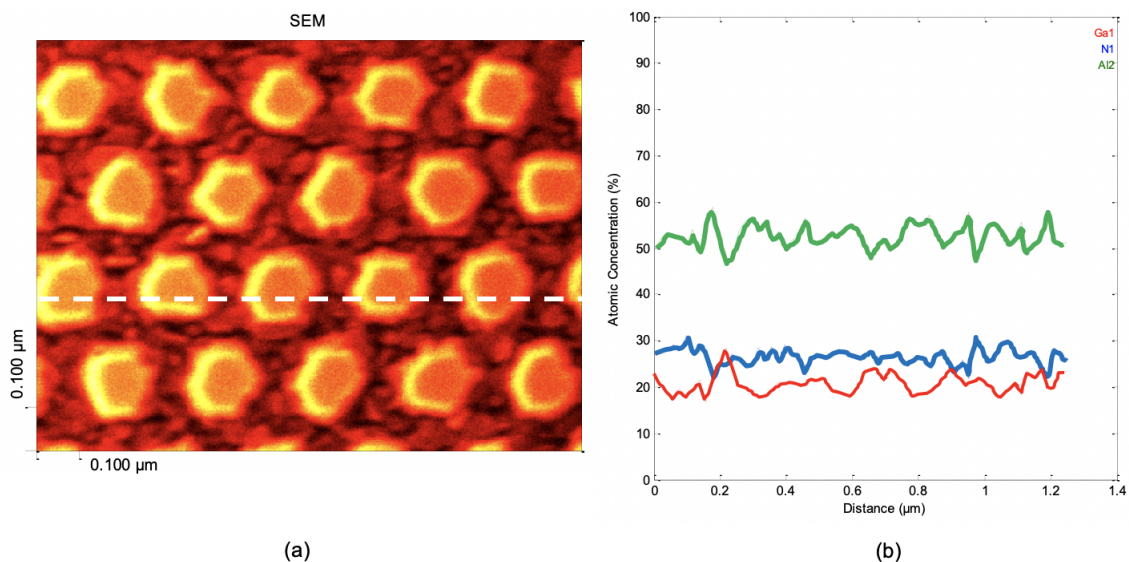


FIGURE 5.7 – (a) Image MEB en vue de dessus des pyramides de l'échantillon P17 et (b) concentrations atomiques de l'Al, Ga et N obtenues en spectroscopie Auger.

La figure 5.8 représente la cartographie d'intensité de CL de nanopyramides de l'échantillon

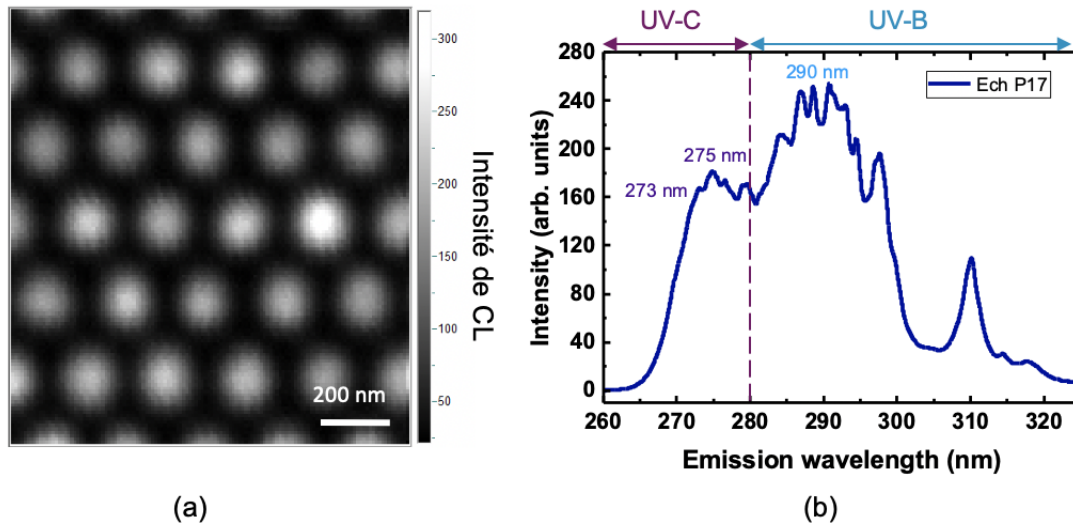


FIGURE 5.8 – (a) Cartographie d’intensité de CL en vue de dessus de nanopyramides de l’échantillon P17 obtenue dans une gamme d’acquisition de 265 nm - 275 nm (scan de $1 \times 1 \mu m^2$) et (b) le spectre d’intensité de CL associé à une nanopyramide.

P17 en vue de dessus dans la gamme de longueur d’onde allant de 265 nm à 275 nm obtenue à basse température (6K). Tout d’abord, on peut remarquer que toutes les pyramides émettent des photons dans la gamme des UV-C. De plus, les émissions proviennent uniquement des pyramides et non pas du dépôt sur le masque. Le spectre de CL associé à une nanopyramide se trouve sur la figure 5.8 (b). On peut noter la présence de différentes contributions en terme de longueur d’onde dans la gamme des UV-C mais aussi dans les UV-B, centrées dans ce cas autour de 290 nm. La tension d’accélération du faisceau d’électrons utilisée au cours des mesures est de 3 keV, correspondant à une profondeur du faisceau d’électrons de 60 nm, approximativement. Nous avons vu dans le paragraphe précédent que la concentration en Al dans les pyramides n’était pas uniforme et variait entre le sommet de la pyramide et sa base. Ceci peut alors expliquer les différentes contributions obtenues sur le spectre de CL représenté sur la figure 5.8(b). La gamme de longueur d’onde 265 nm - 275 nm correspond à une teneur en Al entre 40% et 50% [2]. Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues précédemment par EDX TEM et spectroscopie Auger.

5.1.4 Conclusion intermédiaire

Pour les deux échantillons P16 et P17, les pyramides obtenues restent tronquées. Ceci peut être dû à la faible sélectivité du masque D100P250 en comparaison avec le précédent (D200P2) pour lequel des pyramides complètes ont pu être obtenues. Ces résultats témoignent de la complexité de la croissance sélective de nanostructures d’AlGa_N sur des templates patternés. La réduction de l’espacement entre les ouvertures du masque n’a pas amélioré à elle seule l’efficacité d’incorporation des adatoms Al au sein des pyramides, ni l’épaisseur du dépôt polycristallin

formé sur le masque diélectrique en utilisant une croissance conventionnelle. Néanmoins, le couplage du masque D100P250 avec un mode de croissance pulsée peut améliorer l'incorporation d'Al depuis le début de la croissance à l'origine de l'obtention de pyramides 100% AlGaIn avec une réduction significative de l'épaisseur du dépôt.

Dans la partie suivante, des paramètres de la croissance pulsée seront testés pour évaluer leur impact que ce soit sur la taille des pyramides, l'épaisseur du dépôt mais aussi sur l'efficacité d'incorporation de l'Al au sein des nanopyramides.

5.2 Croissance pulsée de nanopyramides AlGaIn sur le masque D100P250

5.2.1 Etude paramétrique de la croissance pulsée

Le principe de la croissance pulsée a été expliqué en première partie de ce dernier chapitre. L'amélioration de l'incorporation d'Al au sein des pyramides AlGaIn serait alors due à une gravure du GaN par hydrogène au moment de la fermeture des lignes des précurseurs TMGa et TMAI. Deux paramètres peuvent alors influencer sur cette gravure prenant place au cours de la croissance pulsée. Tout d'abord la température de croissance, puis la durée de l'arrêt d'apport des précurseurs métaux. Dans les deux sous parties qui suivent, leur influence sera étudiée.

5.2.1.1 Température de croissance

Pour évaluer l'impact de la température de croissance sur la taille des pyramides et l'incorporation de l'Al dans leur coeur, 4 températures de croissance ont été testées en partant du point de l'échantillon P17 précédemment présenté. Les nouvelles conditions de croissance des 4 prochains échantillons étudiés se trouvent dans le tableau 5.3.

Ech	Motif	Mode de croissance	T (°C)	P (mbar)	TMAI (sccm)	TMGa (sccm)	NH ₃ (sccm)	Teneur en Al visée (%)
P17	D100P250	pulsé	1060	100	200	12,5	1500	50
P18	D100P250	pulsé	940	100	200	12,5	1500	50
P19	D100P250	pulsé	1040	100	200	12,5	1500	50
P20	D100P250	pulsé	1100	100	200	12,5	1500	50

TABLE 5.3 – Tableau récapitulatif des conditions de croissance des échantillons P17, P18 P19 et P20 obtenus par croissance pulsée à différentes températures de croissance.

Les résultats MEB et EDX des différents essais de croissance en fonction de la température de croissance se trouvent sur la figure 5.9. On remarque que pour les 4 cas de figure, les pyramides restent tout de même tronquées, avec un dépôt toujours présent à la surface du masque

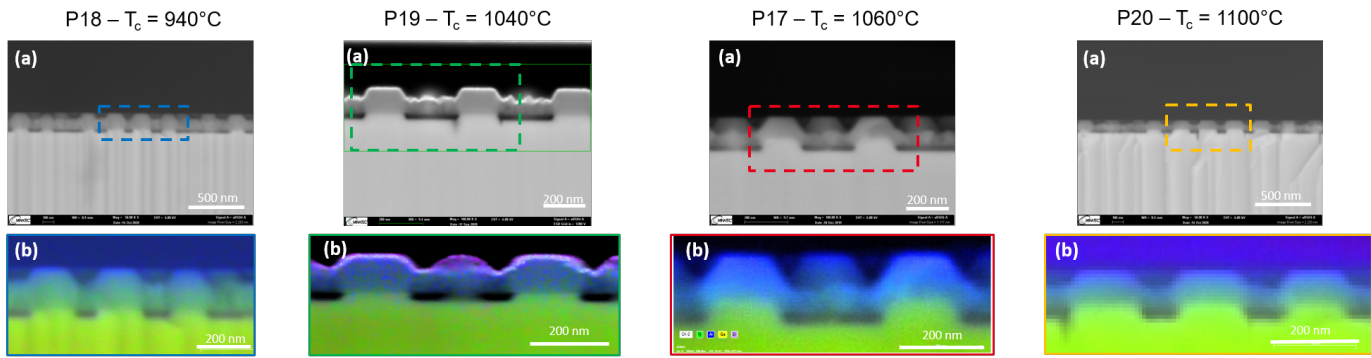


FIGURE 5.9 – (a) Images MEB en vue transverse de pyramides ainsi que (b) leur cartographie EDX leur étant associée des différents échantillons étudiés en fonction de la température de croissance utilisée au cours de la croissance pulsée .

diélectrique. Le graphe de la figure 5.10 suit l'évolution de la hauteur des pyramides en fonction de la température ainsi que le rapport entre l'épaisseur du dépôt et la hauteur des pyramides.

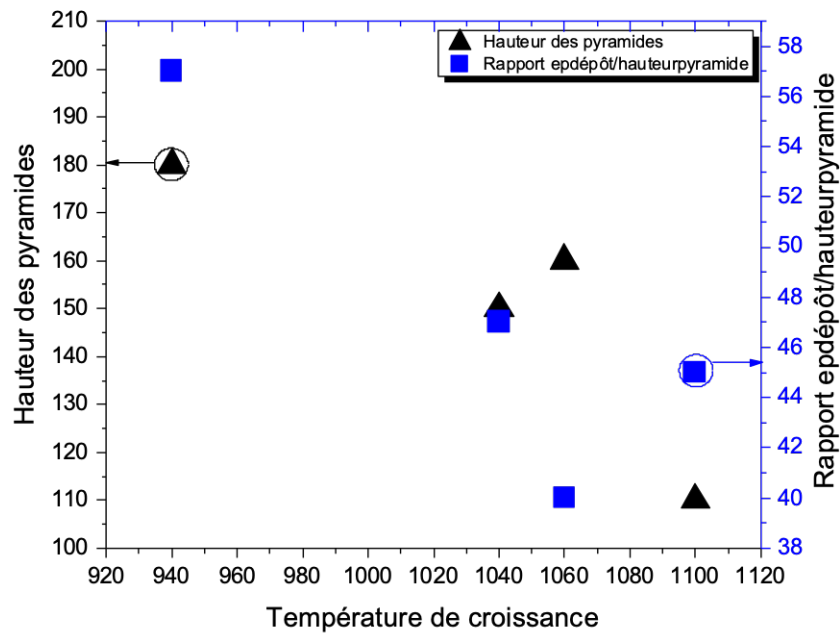


FIGURE 5.10 – Courbes traçant l'évolution de la hauteur des pyramides (en noire) et du ratio de l'épaisseur du dépôt par rapport à la hauteur de pyramides (en bleu) en fonction de la température de croissance

Les points noirs de la figure 5.10 suivent l'évolution de la hauteur des pyramides en fonction de la température de croissance. Plus la température augmente, et plus la hauteur des nanostructures diminue, avec une légère augmentation pour la température de 1060°C. La hauteur passe de 180 nm pour l'échantillon P18 obtenu à 940°C à 110 nm pour l'échantillon P20 à

1100°C. La même évolution est à noter pour le rapport entre l'épaisseur du dépôt et la hauteur des pyramides, passant de 57% à 940°C à 40% à 1060°C. Ces diminutions de hauteur mettent en évidence le rôle de la température couplée à une croissance pulsée. En effet, tel qu'expliqué auparavant, l'arrêt de l'apport des précurseurs métaux, tout en gardant la ligne de NH_3 ouverte, va permettre une gravure du GaN par hydrogène. Cette gravure est d'autant plus importante à plus haute température entraînant une réduction de la hauteur des pyramides et du dépôt également. Les cartographies EDX, réalisées pour les différents échantillons montrent la présence de l'Al depuis quasiment le début de la croissance, avec une présence tout de même d'une zone plus riche Ga au début de la croissance, zone bien visible sur les images TEM de l'échantillon P17 sur la figure 5.6 (b). Les profils de concentration donné par une quantification EDX montrent l'effet de la température de croissance : plus celle ci augmente, plus la concentration en Al au coeur des pyramides augmente.

Nous pouvons déduire de cette étude sur l'influence de la température de croissance que le point optimal est celui de **l'échantillon P17** en considérant la hauteur des pyramides, l'épaisseur du dépôt et le taux d'Al obtenu précédemment par CL, TEM et spectroscopie Auger, cette dernière donnant une concentration au sommet de la pyramide de 50%.

5.2.1.2 Durée de fermeture des organométalliques

La vitesse de gravure du GaN est impactée par la température de croissance du GaN, mais peut l'être aussi par la durée durant laquelle la gravure prend place. Pour cela, le point optimal précédent c'est à dire correspondant aux conditions de croissance de l'échantillon P17 a servi de base pour les essais suivants. Pour une même durée de croissance simultanée d'un même cycle, c'est à dire 15 s, le temps de fermeture des organométalliques a été augmenté pour évaluer son impact sur la taille des pyramides, l'épaisseur du dépôt mais aussi sur l'incorporation d'Al au sein des pyramides.

D'après la figure 5.11 (a), plus la durée de l'arrêt des apports en TMAI et TMGa augmente, et plus la hauteur des pyramides diminue en passant de 160 nm à 120 nm puis à 100 nm pour les échantillons P17, P21 et P22, respectivement. Cependant, cette tendance n'est pas suivie par les épaisseurs du dépôt qui représentent 40% de la taille des pyramides des échantillons P17 et P21, et plus de 60% pour le P22. Lorsque la durée de fermeture des organométalliques augmente, la vitesse de gravure devrait augmenter, diminuant la taille des pyramides. Nous observons bien cette tendance concernant les hauteurs des pyramides. Cependant ceci ne s'applique pas pour les épaisseurs de dépôt qui sont d'épaisseur importante pour le cas de l'échantillon P22, c'est à dire pour lequel la durée de la gravure de GaN est équivalente à celle de la croissance, confirmant ainsi l'hypothèse énoncée dans le cas de l'étude en température, stipulant que le dépôt polycristallin serait plus riche en Al que les pyramides, la gravure impactant de manière moins significative ce dépôt par rapport aux pyramides AlGaN. Une quantification EDX relative en teneur d'Al a été faite pour les 3 échantillons montrant que l'incorporation d'Al est plus importante lorsque le temps de gravure est important, mais entraîne néanmoins une hauteur de pyramide très réduite.

A l'issue de ces deux études présentées ci dessus, nous avons décidé d'utiliser une température

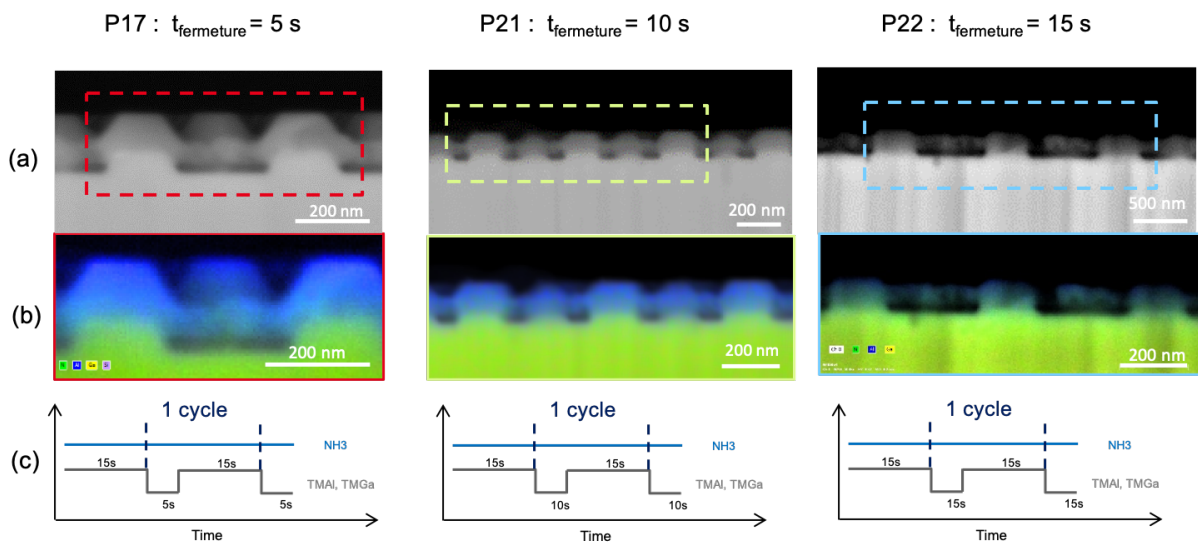


FIGURE 5.11 – (a) Images MEB en vue transverse de pyramides ainsi que (b) leur cartographie EDX leur étant associée des différents échantillons étudiés en fonction du temps de fermeture des organométalliques utilisé au cours de la croissance pulsée pour une température fixe de 1060°C et (c) le type de cycle utilisé.

de croissance de 1060°C , avec un cycle de croissance pulsée de 20 s, défini par 15 s de croissance suivie de 5 s de gravure.

L'étude faite précédemment sur le temps de croissance des pyramides sur le masque D200P2 nous a permis de voir que l'aspect pyramidal est obtenu pour de faibles temps de croissance. Pour cela, nous allons mener cette même étude en fonction du temps de croissance mais cette fois ci en utilisant le masque D100P250 pour cibler la bonne durée de croissance permettant d'obtenir une pyramide complète avec un moindre dépôt sur le masque.

5.2.1.3 Influence du temps de croissance sur l'incorporation d'Al

Par analogie à l'étude sur le temps de croissance faite pour les pyramides sur masque D200P2, le même type d'étude a été réalisé en utilisant cette fois ci le masque D100P250 dans l'objectif de cibler la durée nécessaire pour obtenir une pyramide complète AlGaN avec un moindre dépôt. Pour cela, nous avons repris les mêmes conditions de croissance que celles de l'échantillon référence P17, mais le temps de croissance total a été réduit, et ainsi donc le nombre de cycles utilisés lors de la croissance pulsée. 5 cycles (P23), puis 8 cycles (P24), puis 10 cycles (P25) ont été testés et comparés aux résultats de l'échantillon P17 obtenu en utilisant 20 cycles. La croissance progressive des pyramides ainsi que l'incorporation d'Al au cours de la croissance ont été suivies. Les conditions de croissance sont résumées dans le tableau 5.4.

L'échantillon P23 présente une forme pyramidale avec des facettes semi-polaires se formant au fur et à mesure que la croissance se poursuit, pour être bien visibles pour un temps de croissance de 120 s (8 cycles). Nous observons, d'après les cartographies EDX des échantillons P23 et P24,

Ech	Motif	Mode de croissance	T (°C)	Nombre de cycles	$t_{croissancetotal}$ (s)	Teneur en Al visée (%)
P17	D100P250	pulsé	1060	20	300	50
P23	D100P250	pulsé	1060	5	75	50
P24	D100P250	pulsé	1060	8	120	50
P25	D100P250	pulsé	1060	10	150	50

TABLE 5.4 – Tableau récapitulatif des conditions de croissance des échantillons P17, P23, P24 et P25 obtenus par croissance pulsée à différents temps de croissance.

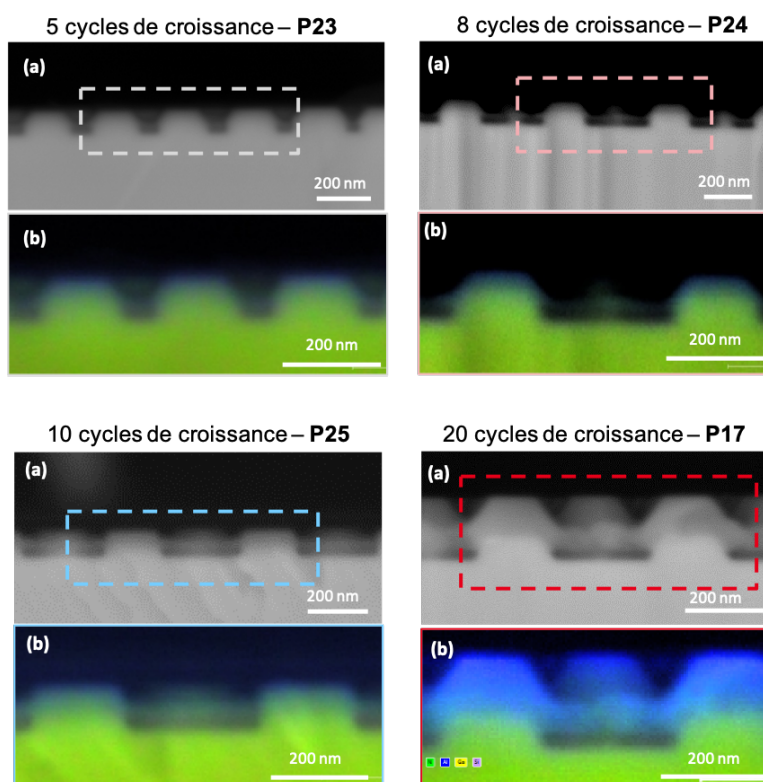


FIGURE 5.12 – (a) Images MEB en vue transverse de pyramides ainsi que (b) leur cartographie EDX leur étant associée des différents échantillons étudiés en fonction du temps de croissance en se basant sur les conditions de croissance de l'échantillon P17.

que l'Al est à peine présent au sommet des pyramides tronquées pour les deux cas, les hauteurs des pyramides étant de 90 nm et 96 nm pour P23 et P24, respectivement. En augmentant le nombre de cycles de croissance à 10 (150 s de croissance), une diminution de la hauteur des pyramides est à noter : elle est désormais de 90 nm, avec une augmentation de l'épaisseur du dépôt à la surface du masque (30 nm pour P25 alors qu'il était quasi inexistant pour les deux échantillons précédents). Néanmoins, en fonction de la qualité du masque diélectrique, nous pouvons avoir un dépôt plus prononcé entre les pyramides pouvant entraîner des hauteurs de pyramides plus faibles. Cependant, sur la cartographie EDX de P25, on remarque que l'Al commence à être un peu plus présent au coeur des pyramides tronquées. Enfin en doublant le

temps de croissance par rapport à celui de l'échantillon P25, on remarque la présence de facettes semi polaires bien définies, avec une incorporation d'Al depuis quasi le début de la croissance, mais celles ci restent tout de même tronquées.

Ces évolutions des hauteurs des pyramides tronquées et d'incorporation d'Al mettent en lumière la dépendance de la gravure du GaN avec le temps de croissance. En effet, dès les premiers instants de croissance des pyramides, malgré un apport en TMAI, les pyramides commencent par une croissance de GaN au niveau des ouvertures. Plus le temps de croissance augmente, plus la gravure par hydrogène du GaN prend place, enrichissant donc les pyramides en Al. Ensuite, plus le temps augmente, plus la gravure du GaN prend place, enrichissant progressivement les pyramides en Al.

Cette étude en fonction du temps de croissance a mis en évidence le lien entre enrichissement en Al des pyramides du à la gravure progressive du GaN par hydrogène et le temps de croissance.

5.2.2 Premiers essais de croissance de puits quantiques AlGaN sur des pyramides AlGaN

5.2.2.1 Conditions de croissance non optimisées

Un premier essai de croissance de puits quantiques sur des pyramides AlGaN a été réalisé au début de cette thèse. Pour cela, le masque NFG1 avec le motif D1,5P4 a été utilisé pour la croissance sélective de pyramides AlGaN à 30% d'Al théorique, suivie d'une croissance de 5 puits quantiques $Al_{0.2}Ga_{0.8}N$ / $Al_{0.3}Ga_{0.7}N$ d'épaisseur visée de 2 nm et 8 nm, pour les puits et barrières, respectivement.

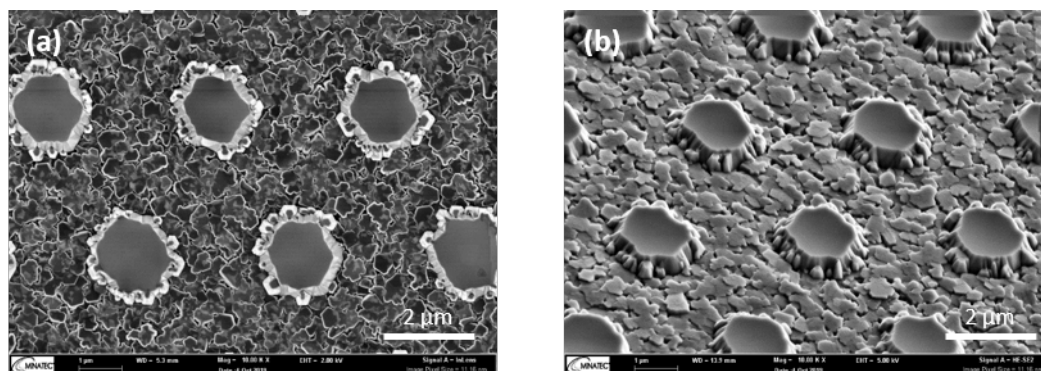


FIGURE 5.13 – (a) Images MEB en vue de dessus et (b) tiltée à 45° des pyramides AlGaN avec puits quantiques.

La figure 5.13 montre les images MEB résultant de la croissance de puits quantiques AlGaN sur pyramides tronquées : celles ci sont toujours tronquées, avec un dépôt assez important à la surface du masque entre les pyramides. Des cartographies de CL ont été faites pour se rendre compte de l'intensité et de la longueur d'onde d'émission de ces pyramides.

Au vue de la morphologie des platelettes, la croissance des puits s'est probablement faite selon

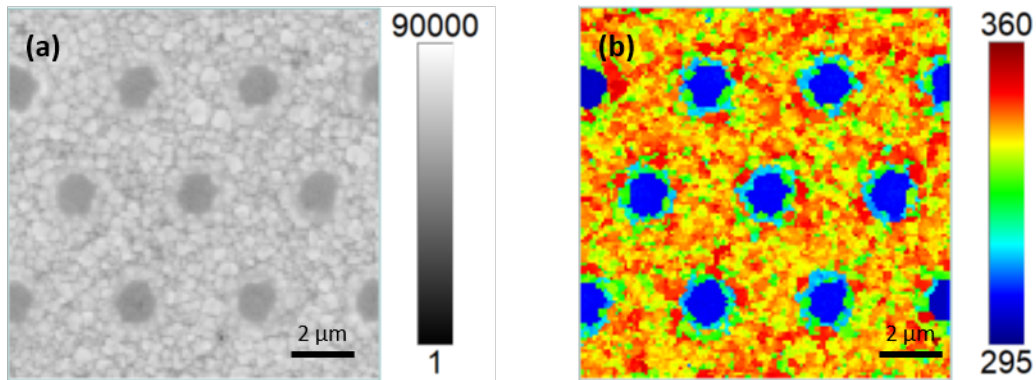


FIGURE 5.14 – (a) Cartographies de CL en intensité intégrée (échelle logarithmique) et (b) la cartographie de CL en longueur d'onde sur la plage 295 - 360 nm obtenues à 5K .

le plan c. La cartographie d'intensité intégrée se trouvant sur la figure 5.14 (a) met en évidence une intensité d'émission plus importante au niveau du dépôt sur le masque en comparaison avec celle des platelettes. Des mesures de PL ont aussi été réalisées sur cet échantillon.

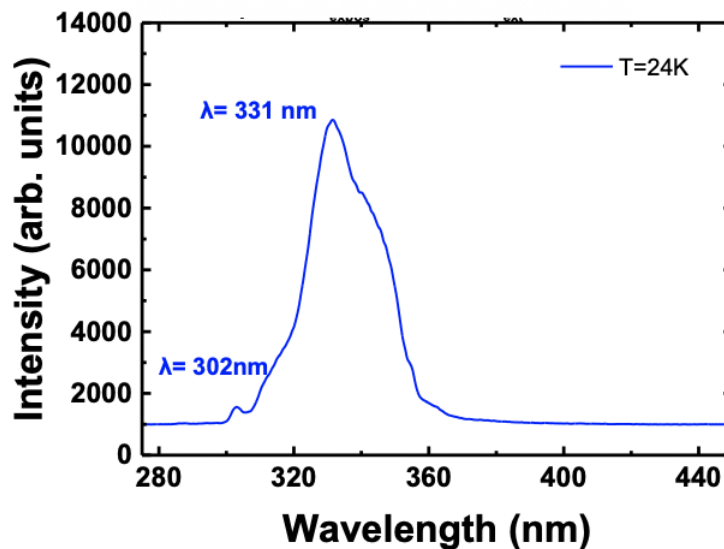


FIGURE 5.15 – Spectre de PL des puits quantiques crus sur des pyramides tronquées AlGaN sur masque D1,5P4.

Le spectre de PL de cet échantillon se trouve sur la figure 5.15 et indique la présence de deux pics : un pic prédominant à 331 nm, puis un autre d'intensité plus faible à 302 nm. En mettant en regard ces résultats avec les cartographies de CL présentes sur la figure 5.14, nous en déduisons que l'émission des puits quantiques se trouvant sur la face c des pyramides tronquées est de 300 nm et celle du dépôt est de 330 nm. L'émission des puits quantiques est néanmoins de très faible intensité en comparaison avec celle du dépôt entre les pyramides. D'où la nécessité d'utiliser des masques de dimensions adéquates pour la croissance de nanopyramides à base

d'AlGa_{0.5}N.

Ce premier travail de croissance de puits quantiques a été fait avant les études menées pour déterminer les bonnes dimensions de masques, les bons paramètres de croissance mais aussi le mode de croissance.

A la fin de la thèse, après avoir obtenu de bons résultats sur le masque D100P250 en croissance pulsée, nous avons décidé d'étudier la croissance des puits quantiques à la surface des pyramides AlGa_{0.5}N optimisées.

5.2.2.2 Optimisation des conditions de croissance

Deux essais de croissance de puits quantiques ont été réalisés à partir des pyramides AlGa_{0.5}N obtenues par croissance pulsée. Pour le premier échantillon P26, toute la structure a été faite en utilisant un mode de croissance pulsée. Pour cela, nous avons utilisé les conditions de croissance de l'échantillon P17, puis nous avons épitaxié 5 puits quantiques $Al_{0.4}Ga_{0.6}N / Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ d'épaisseur visée de 2 nm et 8 nm, pour les puits et barrières, respectivement, en utilisant un mode de croissance pulsée. La température, la pression et le flux d'ammoniac ont été maintenus constants tout le long de la croissance et le temps de croissance a été fixé à 300 s (20 cycles). Des mesures TEM ont été faites sur les pyramides obtenues pour visualiser les puits quantiques.

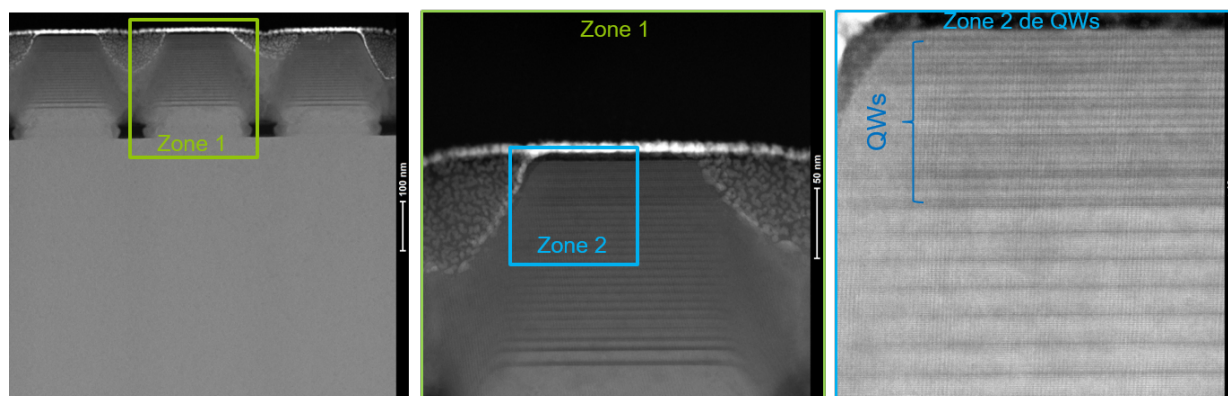


FIGURE 5.16 – Images TEM HAADF de pyramides AlGa_{0.5}N avec puits quantiques de l'échantillon P26 et mise en évidence de deux zones permettant de mieux visualiser les puits quantiques.

Nous retrouvons sur la figure 5.16 la présence de paliers caractéristiques des cycles de la croissance pulsée comme observé précédemment avec l'échantillon P17, que ce soit pour le coeur en AlGa_{0.5}N mais aussi pour les puits quantiques. De plus, les pyramides étant tronquées, la croissance des puits quantiques s'est faite selon le plan c (0001). Des épaisseurs moyennes de 1.5 nm et 5 nm ont été relevées pour les puits et les barrières respectivement.

L'émission de ces structures UV pyramidales a été recherchée. Pour cela, cet échantillon P26 a aussi été caractérisé par CL.

La cartographie de CL en intensité intégrée dans la bande spectrale 280 nm - 300 nm se trouve

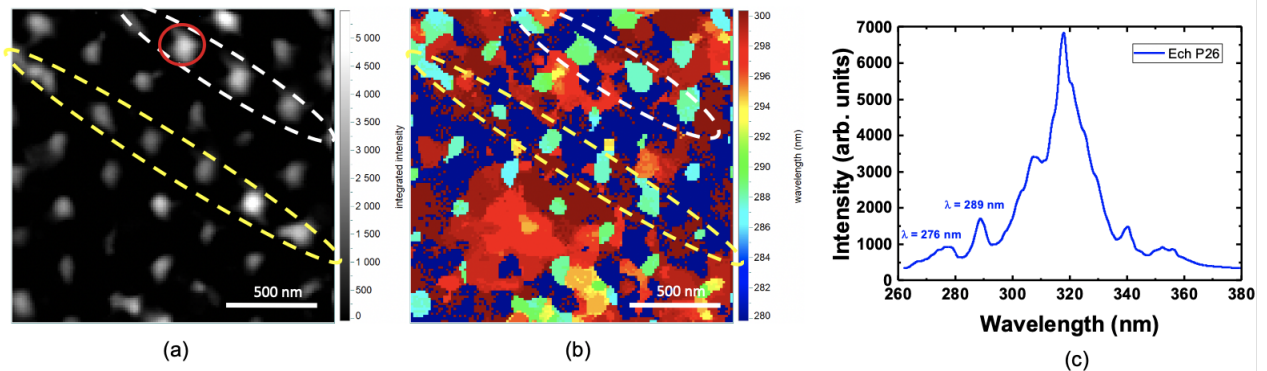


FIGURE 5.17 – (a) Cartographies de CL en intensité intégrée dans la gamme 280 nm - 300 nm et (b) en longueur d’onde, ainsi que (c) le spectre de CL associé à une nanopyramide de l’échantillon P26 à 5K.

sur la figure 5.17 (a). L’intensité de chacune des pyramides n’est pas uniforme pour toutes les pyramides observées, certaines n’émettant pas du tout dans la bande spectrale étudiée, tandis que d’autres atteignent de plus fortes intensités (en relatif). Sur la figure 5.17 (b) représentant la cartographie de CL en longueur d’onde, les pyramides émettent en moyenne aux alentours de 289 nm avec un faible pic à 276 nm. Des zones ont été entourées sur les deux cartographies pour pouvoir localiser les mêmes pyramides sur les deux cartographies sur les figures 5.17 (a) et (b). Comme précédemment, différentes contributions en longueur d’onde sont présentes, dues à la diffusion des électrons du faisceau d’électrons au sein des pyramides, la concentration en Al au coeur des pyramides n’étant pas uniformes.

La deuxième étude menée en parallèle que celle présentée ci dessus consiste en la croissance conventionnelle de 5 puits quantiques $Al_{0.4}Ga_{0.6}N / Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ pour lesquels le temps de croissance a été divisé par 2 par rapport à celui utilisé pour l’échantillon P26 dans le but d’essayer de limiter le dépôt sur la masque. Il s’agit de l’échantillon P27.

La présence de 5 puits quantiques similaires à ceux pouvant être obtenus sur des couches planaires est mise en évidence sur la figure 5.18 . Leur croissance a été faite selon le plan c de croissance comme ceci fut le cas pour l’échantillon P26. Les épaisseurs relevées de puits et barrières sont de 1 nm et 2 nm, respectivement. Ces faibles épaisseurs peuvent être expliquées par la réduction du temps de croissance des puits et des barrières par rapport à l’échantillon P26. Les images TEM témoignent aussi d’une bonne qualité cristalline des pyramides qu’il n’y a pas eu de défauts étendus supplémentaires au cours de la croissance.

L’émission de ces puits quantiques a été recherchée. Pour cela, des cartographies CL ont été réalisées sur cet échantillon.

Contrairement à l’échantillon précédent (P26), toutes les pyramides de l’échantillon P27

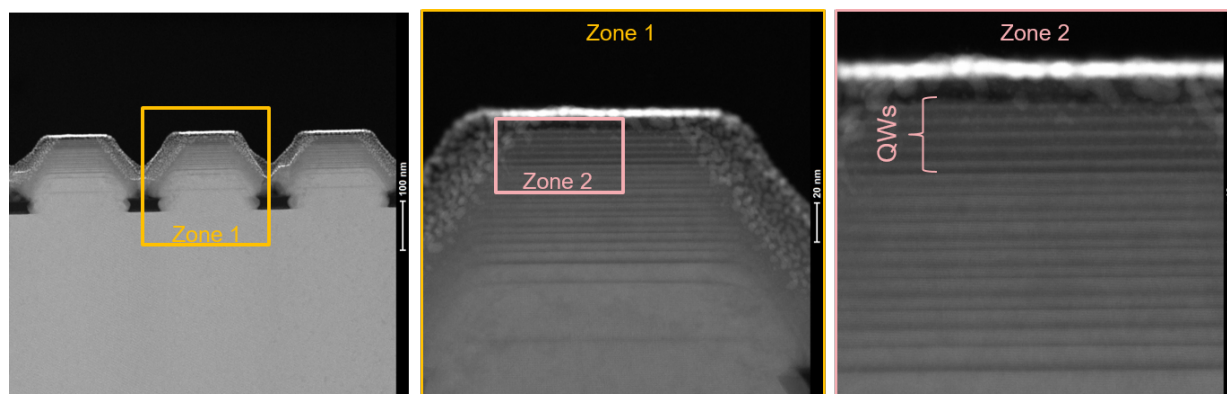


FIGURE 5.18 – Images TEM HAADF de pyramides AlGa_N avec puits quantiques de l'échantillon P27 et mise en évidence de deux zones permettant de mieux visualiser les puits quantiques.

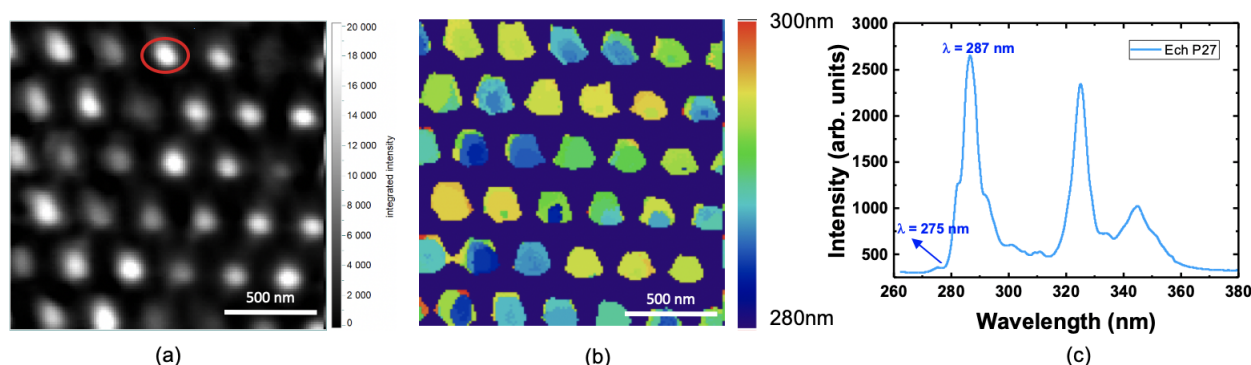


FIGURE 5.19 – (a) Cartographies de CL en intensité intégrée dans la gamme 280 nm - 300 nm et (b) en longueur d'onde ainsi que (c) le spectre de CL associé à une nanopyramide de l'échantillon P27 à 5K .

émettent des photons dans la bande spectrale 280 nm - 300 nm (figure 5.19 (a)). La cartographie CL en longueur d'onde (figure 5.19 (b)) ainsi que le spectre de CL associé à une nanopyramide indiquent que les pyramides AlGa_N émettent en moyenne autour de 287 nm avec un très faible pic à 275 nm comme pour l'échantillon P26. Dans ce cas aussi, nous retrouvons sur la figure 5.19 (c) différentes contributions liées au gradient de concentration en Al au sein de la pyramide étudiée.

La différence d'intensité de CL des "pyramides" des échantillons P26 et P27 montre qu'une optimisation des conditions de croissances des puits quantiques obtenus par croissance pulsée est nécessaire pour pouvoir être au même niveau que ceux obtenus par croissance conventionnelle. Cette étude, ayant été faite à la fin de la thèse, n'a pas pu être menée au bout, mais témoigne tout de même que des améliorations de conditions de croissance (épaisseurs des puits/barrières, gaz porteurs, dopage, rapport V/III,...) peuvent être faites afin de pouvoir profiter des avantages liés à la croissance des puits quantiques AlGa_N/AlGa_N sur les facettes semi-polaires.

Des structures planaires UV à puits quantiques AlGa_N ont été épitaxiées sur des templates

AlN sur saphir pour comparer leur intensité d'émission et leur longueur d'onde d'émission avec celles des puits quantiques sur pyramides (échantillon P26 et P27).

Pour cela, une couche d' $Al_{0,5}Ga_{0,5}N$ d'épaisseur $1 \mu m$ a été crue sur un template AlN sur saphir. Par dessus celle ci, 5 puits quantiques $Al_{0,4}Ga_{0,6}N / Al_{0,5}Ga_{0,5}N$ ont été déposés dans les mêmes conditions de croissance que les puits quantiques sur pyramides pour l'échantillon P28 (même température, pression, flux d'ammoniac), puis dans les conditions de puits quantiques utilisés pour les structures planaires présentées au début du 3ème chapitre de cette thèse (échantillon P29). Les structures des 2 échantillons planaires P28 et P29 avec les différences de conditions de croissance des puits quantiques se trouvent sur la figure 5.20. Toute la croissance des 2 structures s'est faite en utilisant un mode de croissance conventionnelle.

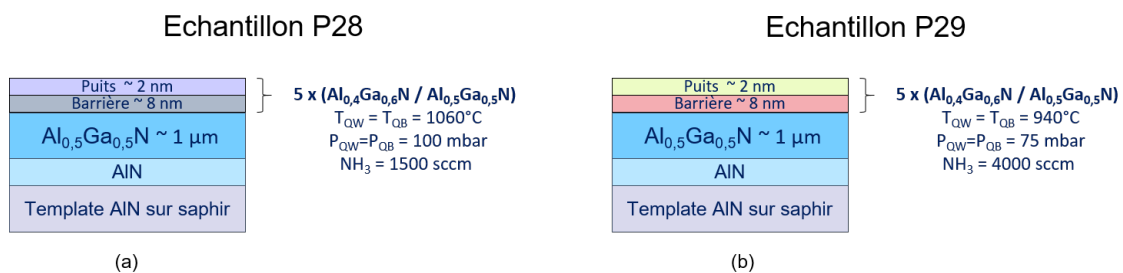


FIGURE 5.20 – Structures des échantillons P28 et P29 planaires utilisés pour comparaison avec les puits quantiques sur pyramides : (a) conditions pyramides et (b) conditions 2D.

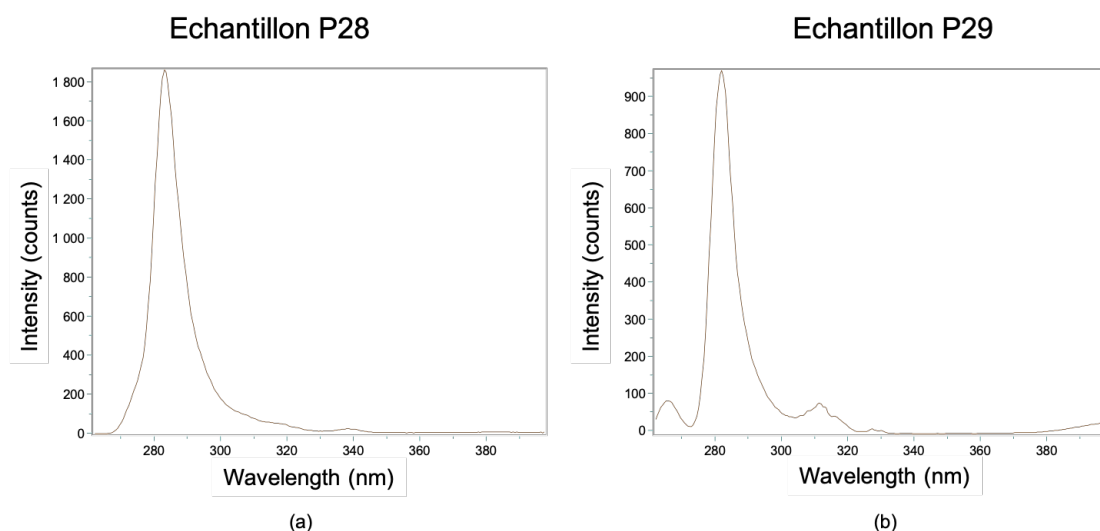


FIGURE 5.21 – Spectres d'intensité de CL pour l'échantillon P28 (mêmes conditions de croissance des puits quantiques 2D et sur pyramides) et P29 (utilisation des conditions usuelles de croissance de puits quantiques planaires).

Une émission centrée autour de 285 nm pour les 2 plaques analysées (figure 5.21), émissions

qui concordent avec celles obtenues pour les puits quantiques sur pyramides. Cependant une différence d'intensité est à relever entre l'échantillon pyramidale P27 et les échantillons planaires (les conditions de mesure étant identiques pour tous ces échantillons, les intensités d'émission peuvent être comparées) : les intensités d'émission des puits quantiques sur pyramides sont plus importantes, traduisant d'une meilleure qualité cristalline due à une présence moins importante de défauts et donc de centres de recombinaisons non radiatifs. La diminution des défauts, et notamment les dislocations, très problématiques pour les couches d'AlGa_N, provient tout d'abord de la croissance des nanopyramides sur des templates GaN de meilleure qualité que les templates AlN mais aussi à la relaxation de contraintes dans les pyramides se faisant dans les trois dimensions dans l'espace sans génération de dislocations.

5.2.3 Conclusion

Ce dernier chapitre a porté intégralement sur l'étude d'une croissance pulsée pour contourner les problématiques posées par les atomes Al dans le but d'améliorer l'incorporation des atomes Al au sein des pyramides avec une concentration en Al visée de 50%. La combinaison d'une croissance pulsée avec une réduction des dimensions de masque (D100P250) a permis une incorporation d'Al depuis quasiment le début de la croissance grâce à la désorption des atomes de Ga. La gravure du GaN prend place durant l'arrêt de l'apport des précurseurs métaux, sous l'effet de la présence d'hydrogène. Le rapport Al/Ga augmente au fur et à mesure de la croissance.

Enfin, des premiers essais de croissance de puits quantiques sur pyramides ont été menés au début et à la fin de la thèse. Grâce aux optimisations du design du masque pour déterminer les dimensions adéquates pour la croissance de nanostructures AlGa_N, l'utilisation d'un mode de croissance pulsée en ciblant les bons paramètres de croissance, et enfin en augmentant le taux d'Al dans les puits quantiques pour atteindre de plus faibles longueurs d'onde, des pyramides quasi complètes émettant à 285 nm, à la limite des UV-C, ont pu être obtenues.

Références du chapitre 5

- [1] K. Pu, X. Dai, D. Miao, S. Wu, T. Zhao, and Y. Hao, “A kinetics model for MOCVD deposition of AlN film based on Grove theory,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 478, pp. 42–46, Nov. 2017.
- [2] R. R. Pelá, C. Caetano, M. Marques, L. G. Ferreira, J. Furthmüller, and L. K. Teles, “Accurate band gaps of AlGaN, InGaN, and AlInN alloys calculations based on LDA-1/2 approach,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, p. 151907, Apr. 2011. Publisher : American Institute of Physics.
- [3] P.-M. Coulon, *Croissance et caractérisation de nanofils/microfils de GaN*. PhD Thesis, Université Nice Sophia Antipolis, 2014.

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse avait pour objectif d'étudier la croissance de LEDs UV qui permettraient, à terme, de remplacer les lampes à mercure pour la purification de l'eau et la stérilisation de surface/endroits publics, notamment pour la lutte contre le virus COVID-19 qui touche le monde depuis 2019.

A cet effet, et dans le but d'améliorer les performances des LEDs émettant dans la gamme des UV-C, deux solutions ont été choisies pour adresser une partie des problématiques posées par la fabrication des LEDs UV-C efficaces comme cela a été exposé dans le premier chapitre. La première consiste en l'étude de couches planaires d'AlGaN à fort taux d'Al (>70%) ainsi que des puits quantiques AlGaN/AlGaN permettant une émission dans l'UV-C à 265 nm. La seconde solution apportée par cette thèse est la croissance de nanopyramides à base d'AlGaN comme base pour la croissance de la structure UV.

Dans le cas de la première solution, une étude approfondie sur la croissance de couches buffer AlGaN crues sur des templates AlN sur saphir a mis en évidence l'influence des paramètres de croissance cinétiques tels que : la vitesse de croissance, la température de croissance, l'incorporation d'impuretés type carbone, et la morphologie de surface. Les résultats obtenus sont alignés avec la théorie BCF (*Burton, Cabrera et Frank*) stipulant qu'à haute température de croissance et à faible vitesse de croissance, une morphologie en avancée de bord de marche est possible, permettant une meilleure interface avec les couches crues à sa surface. Les mécanismes de relaxation dans les couches AlGaN se faisant par le biais de l'inclinaison de dislocations traversantes ont aussi été présentées.

Ensuite, des puits quantiques $Al_{0.4}Ga_{0.6}N/Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ ont été épitaxiés sur ces couches tampon $Al_{0.7}Ga_{0.3}N$ optimisées. L'utilisation au cours de cette thèse de templates AlN sur saphir présentant une forte densité de dislocations a fortement limité l'efficacité radiative de nos puits quantiques, étant donné que les dislocations se comportent comme des centres de recombinaison non radiatifs. De plus, la présence d'une bande bleue (équivalente à la bande jaune pour les LEDs bleues) sur nos spectres de PL montre la présence de défauts ponctuels dans la structure UV, notamment des impuretés carbone et des lacunes d'Al. Un IQE de 8% à 284 nm a été obtenu pour des puits quantiques dont les conditions n'avaient pas encore été optimisés. En se basant sur les optimisations des conditions de croissance des couches buffer AlGaN, un IQE de 20% à 268 nm a pu être obtenu remplissant ainsi un des objectifs de cette thèse. Des LEDs complètes ont été épitaxiées en début de thèse, c'est à dire sans optimisation des conditions de croissance, démontrant des émissions à 350 nm et 285 nm. Les performances obtenues sont loin d'égaliser celles des LEDs UV à l'état de l'art, démontrant que des études approfondies sur les conditions de croissance des couches AlGaN dopées de type p sont nécessaires.

Les avantages apportés par la seconde solution apportée, à savoir l'utilisation de nanopyramides AlGa_{0.1}N comme base pour la croissance de la structure LED UV sont : une amélioration de la qualité cristalline à travers la filtration des dislocations par le masque utilisé, la réduction du QCSE dans les puits quantiques par la croissance de ces derniers sur les facettes semi-polaires des pyramides, ainsi qu'une amélioration de l'efficacité d'extraction. Ce dernier point n'a pas pu être abordé au cours de cette thèse. La croissance de nanopyramides AlGa_{0.1}N s'est avérée compliquée de part la nature des atomes d'Al qui présentent une forte affinité électronique avec l'azote, un coefficient de collage élevé dans le cas de nos conditions de croissance, ce qui conduit à une très faible longueur de diffusion des atomes d'Al. Malgré la réduction pas à pas des diamètres des ouvertures et des distances entre elles, il a été montré que la croissance n'était pas sélective, et qu'un important dépôt à base d'Al et d'azote entre les ouvertures en résultait. Grâce à des mesures EDX, nous avons pu observer que, malgré le fait que la ligne de TMAI était ouverte dès le début de la croissance, le coeur des pyramides était composée de GaN avec une très faible proportion d'Al. Pour augmenter le taux d'incorporation d'Al au sein de la pyramide, un mode de croissance pulsée couplé à de faibles dimensions de masque, a été adopté. Ainsi, lorsque l'apport des précurseurs TMGa et TMAI est arrêté pendant un certain laps de temps, tout en gardant la ligne de l'ammoniac toujours ouverte, la gravure du GaN par l'hydrogène prend place, permettant un enrichissement des pyramides en Al au fur et à mesure de la croissance. Des nanopyramides 100% AlGa_{0.1}N ont ainsi pu être réalisées, ouvrant la voie à un nouveau type de LEDs UV pouvant être cru par MOCVD. Une teneur en Al au sommet des pyramides tronquées de 50% a pu être déterminée par EDX et par spectroscopie Auger. Enfin, cette thèse se clôture par les premiers essais de croissance de puits quantiques AlGa_{0.1}N/AlGa_{0.1}N sur les nanopyramides AlGa_{0.1}N. Une émission à 285 nm a pu être mesurée par cathodoluminescence.

Ces travaux de thèse montrent la complexité de la croissance de LEDs UV mais prouvent qu'une grande marge d'amélioration est possible pour pouvoir atteindre les mêmes performances que les LEDs bleues dans la gamme des UV-C. Pour cela, le choix du template de départ pour la croissance des structures planaires est primordial pour limiter la densité de dislocations dans la zone active. De plus, des optimisations de croissance des puits quantiques peuvent encore être faites, en étudiant par exemple les épaisseurs des puits, des barrières, leur température de croissance ainsi que leur vitesse de croissance. L'un des points les plus bloquants reste tout de même le dopage de type p ainsi que la couche de contact p-GaN, qui n'ont pas du tout été abordés au cours de cette thèse.

Les nanopyramides présentent théoriquement des avantages par rapport aux structures planaires, une comparaison plus complète entre ces deux types de structures doit être faite pour valider les hypothèses énoncées, à travers la continuité des études portant sur la croissance des puits quantiques sur les facettes semi polaires. L'efficacité d'extraction devrait aussi être étudiée puis comparée à celle des structures planaires. Même si beaucoup de travail reste à faire pour rendre viable ces structures UV à base de nanopyramides AlGa_{0.1}N, cette thèse a pu montrer que la réalisation de ces nanostructures organisées et 100% AlGa_{0.1}N était possible, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour l'élaboration de LEDs UV.

PAPER

Selective area growth of AlGaIn nanopyramids by conventional and pulsed MOVPE

To cite this article: Sofia Boughaleb *et al* 2021 *Nanotechnology* **32** 195203

View the [article online](#) for updates and enhancements.




IOP | ebooks™

Bringing together innovative digital publishing with leading authors from the global scientific community.

Start exploring the collection—download the first chapter of every title for free.

Selective area growth of AlGaN nanopyramids by conventional and pulsed MOVPE

Sofia Boughaleb^{1,2} , Brigitte Martin¹, Constantin Matei¹,
Roselyne Templier¹, Łukasz Borowik¹, Nevine Rochat¹, Bernard Gil² and
Amélie Dussaigne¹

¹ University of Grenoble-Alpes, CEA, LETI, MINATEC Campus, Avenue des Martyrs, F-38054 Grenoble, France

² University of Montpellier, L2C/CNRS, Saint Priest Campus, Rue Saint Priest, F-34090 Montpellier, France

E-mail: boughalebsofia@gmail.com

Received 11 August 2020, revised 17 December 2020

Accepted for publication 11 January 2021

Published 15 February 2021



CrossMark

Abstract

Planar UV-C light emitting diodes still suffer from low efficiency, mainly due to substrate crystalline quality, p doped conductivity and extraction efficiency. One possible way to overcome partly these issues is to realize the whole UV structure on AlGaN pyramids by selective area growth in order to benefit from the advantages of such structures, i.e. the dislocation filtering and the semi polar planes. We present here a detailed study about the epitaxy of AlGaN nano-sized pyramids by metal organic vapor phase epitaxy on patterned templates presenting different holes apertures and pitches as 1.5 μm and 4 μm or 100 nm and 250 nm respectively. While increasing the Al content, their height decreases while the thickness of the deposition on the mask increases whatever the design of the mask. Those changes of the pyramid shapes and deposition are directly linked to the properties of Al adatoms, i.e. low Al diffusion length. Using the conventional growth mode for the epitaxy of those pyramids did not permit the incorporation of Al from the base of the pyramids to their truncated apex. Its presence was concentrated on the edges and top of the pyramids. On the contrary, a pulsed growth mode, coupled with a strongly reduced pitch, allowed an incorporation of Al since the base of the nanopyramid, and a decrease of the deposition height on the mask. These results can be explained by the desorption of Ga species, due to the presence of H_2 in the reactor chamber during the step without the metal precursors, leading to a higher Al/Ga ratio. It is even enhanced inside the holes by the reduced pitch.

Keywords: UV LEDs, selective area growth, AlGaN pyramids, pulsed growth mode, AlGaN alloy, MOVPE

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

In recent years, great efforts have been made to develop AlGaN based light emitting diodes (LEDs). They have been identified as promising candidates to replace mercury lamps [1] while being environmentally friendly with a longer lifetime. Their tunable band gap can cover the wide range of the UV spectrum and so they can be used in a large variety of

applications such as photolithography, polymer curing as well as surface disinfection from viruses as SRAS-COV-19 (covid-19) due to the action of the UV radiation on their DNA [2]. For the near UV (400 nm to 365 nm), InGaN based UV LEDs can still be used. They benefit from the blue LEDs technology. Their external quantum efficiency (EQE) can vary from 46% to 76% [3]. But while using the AlGaN alloy to achieve lower wavelengths, a drop in the EQE can be

observed below 365 nm. Recently, an EQE of 20% has been reported for UV LED emitting near 275 nm [4], but for the deep UV (less than 265 nm), the EQE is still limited to less than 10% [5]. This can be caused by several factors like the high threading dislocations density of AlN template and the low conductivity of p-doped AlGaIn layers, while increasing the Al content needed to reach the deep UV range. Furthermore, the growth of those UV structures along the *c*-plane (0001) by planar heteroepitaxy is at the origin of the presence of a strong internal electric field in the quantum wells and of a low light extraction efficiency due to the critical angle at the interface with air [6]. For those reasons, the commercialization of UV-C based AlGaIn LEDs for application such as water disinfection that requires an emission wavelength of 265 nm is still restricted and toxic mercury lamps with short lifetimes are still used in today UV-C technologies supplying most of the market needs [7]. One possible way to overcome those issues induced by the planar structures is to fabricate the entire UV LED on nano-sized pyramids by selective area growth (SAG). Recently, the growth of nanostructures has attracted great attention in both the academic and industrial research [8, 9]. This can be explained by the advantages of such structures. Indeed, the hexagonal pyramids grown on patterned templates can notably improve the material quality by the filtering of dislocations through the mask layer, limit the internal electric field in the quantum wells grown on semi polar planes, thus providing a better optical confinement, and improving the light extraction through the semi-polar facets [10–12]. High quality GaN pyramids have been successfully obtained by SAG on patterned templates using a metal organic vapor phase epitaxy (MOVPE) system [13]. However, this method does not work in a satisfactory manner for AlGaIn nanopillars due to the low surface diffusion of Al adatoms and to a high sticking coefficient leading to the formation of (Al, Ga)N based nuclei on the surface of the dielectric mask [14]. Furthermore, the high energy of the Al–N bond accentuates this phenomenon [15]. For these reasons, it is difficult to obtain AlGaIn pyramids specially those having a high Al content. Many groups were interested in the growth of AlGaIn pyramids. Yingdong Tian *et al* [16] report the growth of Al_{0.15}Ga_{0.85}N/Al_{0.5}Ga_{0.5}N quantum wells by MOVPE on AlN nanorods obtained by a wet etching process. They demonstrate the reduction of the electric field on the semi polar planes in comparison with planar structures [16]. Other studies were done on patterned graphene templates; unfortunately, Al was barely present on those pyramids [17]. In this paper, we demonstrate the role of the design of the SAG mask on the improvement of the Al incorporation into the nanopillars, associated with a pulsed growth mode by MOVPE. The growths were at first conducted on patterned GaN and AlN templates in order to evaluate their influence on the morphology and size of the pyramids. The impact of the pitch and hole dimensions on the Al incorporation rate into the pyramids were studied. Finally, a pulsed growth mode was used during the growth of AlGaIn pyramids to further improve the Al incorporation.

2. Experiments

The growth of AlGaIn pyramids starts from patterned templates. A 30 nm thick silicon nitride layer is used as a mask layer. Then, two types of lithography are employed depending on the dimensions of the mask patterning: a conventional UV lithography to give a hole diameter of 1.5 μm and a pitch of 4 μm (D1.5P4), and an e-beam lithography needed to obtain smaller patterns with a hole aperture and pitch of 200 nm and 2 μm (D200P2) or 100 nm and 250 nm D100P250, respectively. The AlGaIn nano-sized pyramids are grown by MOVPE in a H₂/N₂ atmosphere, using trimethylgallium (TMGa), trimethylaluminum (TMAI) and ammonia (NH₃) as precursors for groups III and V, respectively. The growth temperature and the ammonia flow are kept constant for all the samples and are 1060 °C and 1.5 l min⁻¹, respectively. Chamber pressure is maintained at 100 mbar. In the first batch of experiments, two samples of Al_xGa_{1-x}N pyramids are grown on a *c*-plane GaN template using the mask D1.5P4. For the samples A and B, the nominal Al content is varied from 30% to 50%, respectively. The same kinds of tests are realized on the e-beam mask referred as D200P2 done on GaN and AlN templates. For this second set of experiments, 6 samples are realized on GaN (AlN) template: samples C (resp. C'), D (resp. D') and E (resp. E') by varying their nominal AlN molar fraction *x* from 0,3 to 0,4 to 0,5 using different TMAI flow: 13,5 μmol min⁻¹, 34 μmol min⁻¹ and 68 μmol min⁻¹ respectively. The purpose of those two sets is to understand the problematics of the growth of AlGaIn nanostructures with high Al content and see the influence of the template used. Then, a pulsed growth mode is experimented on the sample F using the mask D200P2. For the final set, conventional and pulsed growth mode are compared using the mask D100P250 on GaN template (samples G and H, respectively). In the pulsed growth mode, the NH₃ line is always opened and the TMAI and TMGa precursors are supplied at the same time in short and separate pulses. The aim of this final batch is to point out the useful growth mode to obtain an Al incorporation since the base of the Al_xGa_{1-x}N pyramids. Table 1 summarizes the samples described above. The structures used for those investigations are characterized by scanning electron microscopy (SEM) to image the AlGaIn pyramids. Cathodoluminescence (CL) and energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX) are used to highlight the presence of Al in the pyramids. The EDX measurements are done in the same conditions in order to compare the samples between them and especially the relative Al content present in the pyramids; note that the AlN molar fraction given by EDX does not represent the absolute values. Finally, scanning Auger microscopy is conducted on the sample H to determine the effective value of the Al content present at the top of its pyramids.

3. Results and discussion

The truncated AlGaIn pyramids shown on figure 1 are grown on the mask referred as D1.5P4 on GaN-templates and their

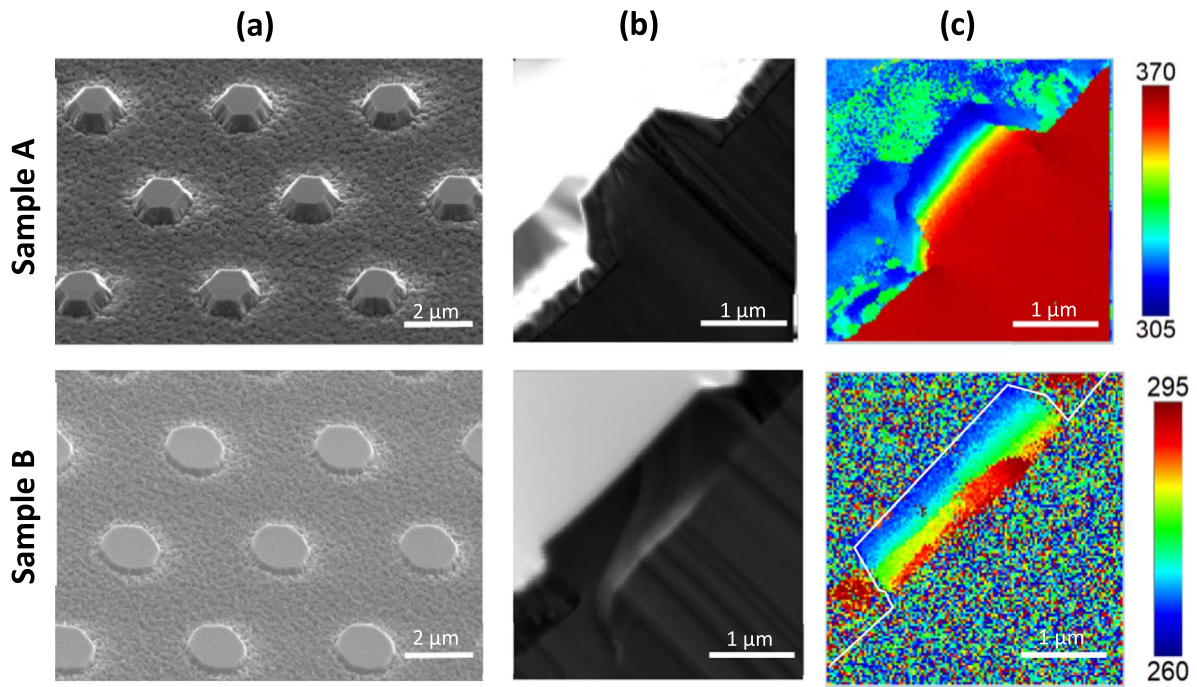


Figure 1. (a) SEM image at 45°, (b) SEM in cross section, and (c) CL wavelength mapping in cross section (wavelength scale in nm), in the cases of samples A and B, representing the effect of increasing Al nominal content on pyramid shape and Al incorporation.

Table 1. Details of the samples used during this study.

Sample	Template	Type of mask	TMAI flow ($\mu\text{mol min}^{-1}$)	TMGa flow ($\mu\text{mol min}^{-1}$)	Al nominal content (%)	Type of growth
A	GaN	D1.5P4	13.5	56	30	Conventional
B	GaN	D1.5P4	68	56	50	Conventional
C	GaN	D200P2	13.5	56	30	Conventional
C'	AlN	D200P2	13.5	56	30	Conventional
D	GaN	D200P2	34	56	40	Conventional
D'	AlN	D200P2	34	56	40	Conventional
E	GaN	D200P2	68	56	50	Conventional
E'	AlN	D200P2	68	56	50	Conventional
F	GaN	D200P2	68	56	50	Pulsed
G	GaN	D100P250	68	56	50	Conventional
H	GaN	D100P250	68	56	50	Pulsed

nominal Al content is varied from 30% to 50% by only changing the TMAI flow. On the SEM images of figure 1, one can notice that their size decreases with increasing Al content and so does their shape, from quasi complete pyramids for sample A to flat platelets, corresponding to the early stage of the pyramid growth (sample B). The surface between them becomes rougher also and the thickness of the deposited layer on the mask is enhanced for the case of the sample B with higher AlN molar fraction (figure 1(b)). Indeed, Al adatoms have a high sticking coefficient and a low surface diffusion [10]. Thus, the higher the Al/Ga ratio, the more the deposition on the mask increases, leading to smaller truncated pyramids. Increasing the growth time does not lead to a higher pyramid height, again because of the properties of Al adatoms. Also, a common way to enhance the surface diffusion is to increase the growth temperature. At 1100 °C (the limit of our AIXTRON MOVPE system), the

height of the pyramids decreases because of the desorption of Ga species. For this reason, the growth temperature is kept for all the samples done during this study at 1060 °C. The CL mappings from figure 1(c) represent the evolution of the emission wavelength along the AlGaIn pyramid. It shows a gradient of Al content from the base up to the top of the pyramid, with a maximum of Al incorporation on the periphery. It allows, in addition, to know approximately the effective Al content at the surface of each pyramid by considering that the band gap corresponds to the emission of the band edges: 20% and 40% for nominal Al contents of 30% and 50%, respectively. For the growth of nanostructures, two main paths can be considered [13]: the first one corresponds to the 'vertical vapor phase diffusion (VVPD)'. For this case, the molecules are directly supplied from the showerhead to the substrate. The second one is the 'lateral surface diffusion from the mask region'. For this

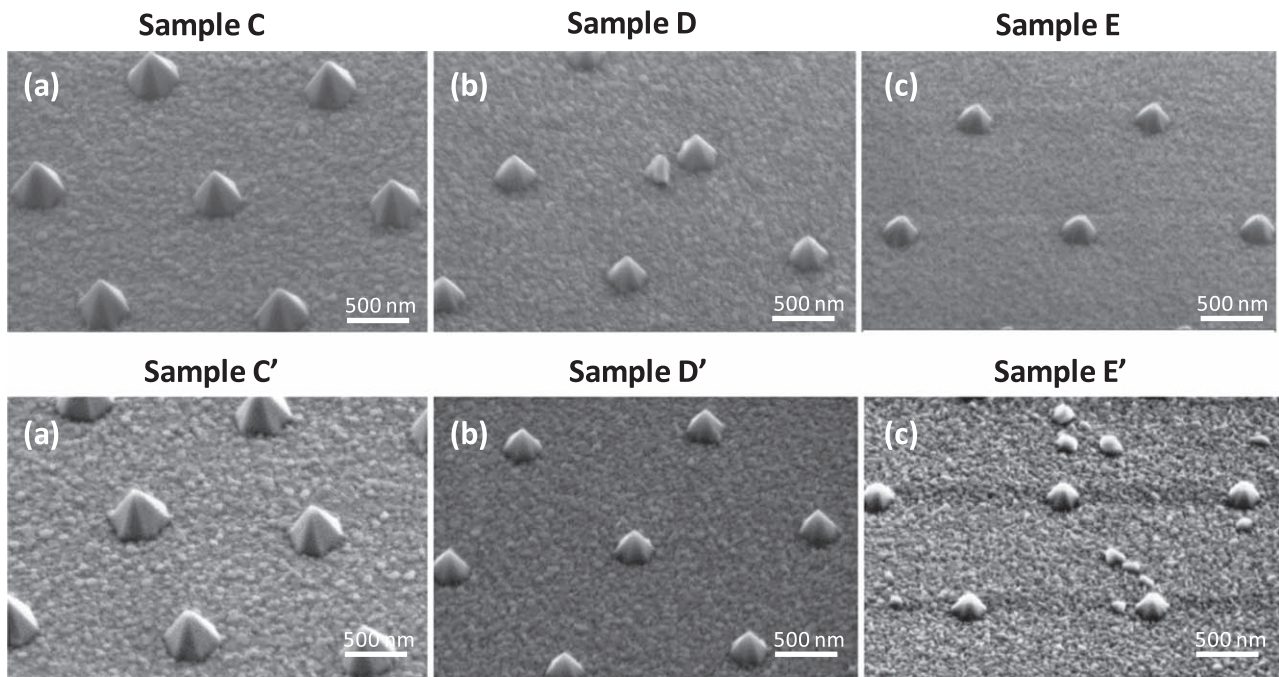


Figure 2. Scanning electron microscopy (SEM) images at 45° of AlGaIn pyramids with, (a) 30% Al, (b) 40% Al, (c) 50% Al on GaN and AlN templates respectively on D200P2 mask. The values of Al content are nominal.

growth path, the molecules laterally migrate from the surface of the dielectric mask to the growth region. For the case of GaN pyramids, both channels are participating to the growth, never leading to formation of any polycrystalline nucleus on the surface of the dielectric mask because of the high surface diffusion of Ga adatoms and the weaker energy bond of Ga–N. But contrary to GaN pyramids, the growth of AlGaIn nano-sized structures is challenging because of the low surface diffusion of Al atoms and the high bond energy of Al–N, leading to a low Al adatom mobility on the mask [18]. The dielectric material is then covered by (Al,Ga)N nucleus islands, probably Al rich, corresponding to a waste of precursors, and blocking the growth to be supplied from the mask. In this case, the Al adatoms can only migrate freely by VVPD process. This explains the weak presence of Al inside the pyramids. Their presence is nevertheless more marked on the edges of the truncated pyramids as shown on figure 1(c), because the Ga species escape from the corner due to their important diffusion length estimated to few microns [11]: in the edges a Ga atom depletion, and not an Al enrichment, is observed. Those studies imply that smaller pitches are needed with smaller hole aperture to obtain complete pyramids with less deposition on the mask to compensate the low diffusion length of Al species and then to promote the lateral migration from the mask.

In the perspective of enhancing such migration, the same kind of samples are grown with the same growth conditions on the first e-beam mask D200P2 on both GaN and AlN templates, with nominal Al content of 30%, 40% and 50% (samples C, C', D, D', E, E'), respectively. Figure 2 shows the SEM images of those nanopillars on the two templates. For samples C and C', the AlGaIn pyramids are completed with well-defined semi polar facets. However increasing the Al content leads to decrease the sizes of pyramids, until leading to incomplete pyramids for

samples E and E' (nominal Al content of 50%). This reduction of the pyramid height shows perfectly the problematic of AlGaIn nanostructures: usually, for planar structures, when the total flow of the species is increased (in this case by enhancing the TMAI flow to reach higher Al content), the growth rate is raised while keeping the same growth time, leading to higher layer thickness. This is not consistent with our results but one can remark that in the case of nanostructures, H₂ can passivate the sidewalls, here the semi-polar planes, leading to a saturation of the nanostructure size [19]. Here, it could be also due to the low surface diffusion of Al adatoms. The transition from the mask D1.5P4 to D200P2 did not improve the selectivity of the growth. It is difficult at that point to conclude on the respective impact of these two masks as both the pitch and the hole diameter have changed. Further complementary studies will be realized to understand the influence of the hole aperture while keeping the same pitch/diameter ratio. However, contrary to sample A on figure 1, complete pyramids are obtained for a nominal Al content of 30% by decreasing the distance between the apertures and the diameter of the growth region.

If we compare the pyramids grown in the same conditions on the GaN and AlN templates, whatever the Al content is, their size is the same and it evolves in the same way while increasing the TMAI flow. For the case of AlGaIn nanostructures, using an AlN template is thus not mandatory; a GaN template can be sufficient. It is indeed known that, for nanostructures, the strain relaxes on the three space dimensions, contrary to planar structures [20]. For that reason, the growths were realized on GaN templates only in the next experiments. However, one should know that for complete UV devices, AlN templates are necessary because of the absorbance of GaN materials in the UV range.

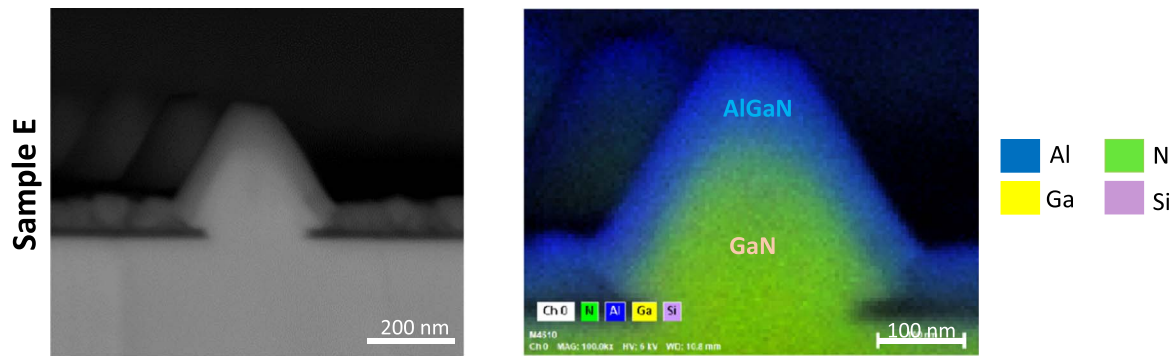


Figure 3. Cross section (a) SEM image, and (b) EDX mappings of a single AlGaIn based pyramid from sample E (conventional growth mode).

To further investigate the effect of using the e-beam mask D200P2 on the Al incorporation rate into the pyramids, EDX mapping was performed on sample E.

The EDX mapping shown on figure 3 reveals the presence of Al in the AlGaIn nanopylramids (indicated by the blue color). The Al atoms are mostly located on the periphery of the pyramid, as was the case for samples A and B on figure 1(c). The Al content obtained by the EDX quantification at the top of the pyramid is $25 \pm 5\%$. We would also like to point out here that the compositions of the outer edges are not uniform due to the low lateral migration of adatoms on the mask, which are hindered by the polycrystalline nucleus instantly formed when the growth begins [12]. At this stage, it is interesting to note the role of the reduction of the dimensions of the mask: indeed, quasi complete pyramids can be obtained with well defined semi polar facets. However, this is neither enough to improve the incorporation rate of Al starting from the base of the AlGaIn nanostructures, nor to reduce the polycrystalline deposition on the mask.

Our approach to incorporate possibly the Al adatoms directly in the early stage of the pyramid growth consists on using a pulsed growth mode instead of the conventional mode applied until now for our experiments. Many ways of modulating the pulses can be considered, as well as the right combination of injection and interruption of fluxes of each precursor. For example, by alternating the pulses of NH_3 and the metal precursors, the diffusion lengths of the species can be enhanced by reducing the V/III ratio [21]. After different trials as closing the NH_3 line for few seconds while keeping the precursors lines opened or closing both the NH_3 line and those of metal precursors, the results obtained are not satisfactory for the case of the AlGaIn nanopylramids in our growth conditions: the increase of the Al surface diffusion was not sufficient to incorporate Al throughout the pyramids. This is why we have decided to keep the NH_3 line opened during the whole growth time. Each cycle will be defined by 15 s where the TMGa and TMAI lines are opened, followed by 5 s where they are shut down. The duration of each cycle is 20 s as shown on figure 4. By doing so, the enhancement of the Al incorporation rate inside the pyramid will be possible through a preponderant mechanism: the desorption of Ga atoms during each pulse.

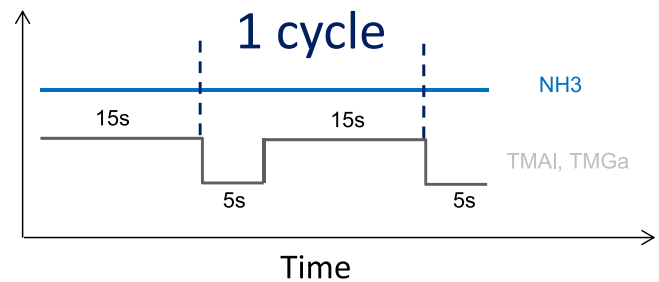


Figure 4. Schematic diagram of each cycle used during the pulsed MOVPE growth mode.

At first, both group III elements and nitride precursor lines are opened at the same time for 15 s. During this time, the growth of the pyramids by SAG begins in the patterned templates (figure 5(a)). Meanwhile, parasitic reactions occur between TMAI and NH_3 in the vapor phase due to the strong reactivity of the Al precursor with ammonia [22], but they are limited because of the low chamber pressure (100 mbar). This phenomenon is not represented in figure 5(a) for simplification. The pyramidal structure is related to the low growth rate of the $\{1-101\}$ semi-polar facets under a continuous supply of the precursors (constant conventional growth mode). Those facets are stabilized due to the hydrogen passivation effects [19]. In addition to that, the low surface diffusion of Al atoms induces poor Al content AlGaIn pyramids. But, during the shut down of the TMAI and TMGa lines, while keeping the ammonia line opened, even less parasitic reactions take place in the vapour phase. At this stage of the process, the competition between the growth and etching is no longer taking place. Hence, the hydrogen present in the growth chamber resulting from the carrier gas and the decomposition of ammonia will permit the etching of the GaN material grown previously at high temperature (1060 °C in this case). This etching process shown in figure 5(b) occurs via N-H and Ga-H formations and it induces an impoverishment of Ga on the mask and interestingly inside the hole [21]. This means that the ratio Al/Ga is higher during this step and consequently more Al adatoms are present inside the pyramids (figure 5(c)). Note that the steps represented in figure 5 are very schematic and simplified by comparison to the real growth processes. To verify this theory, AlGaIn pyramids

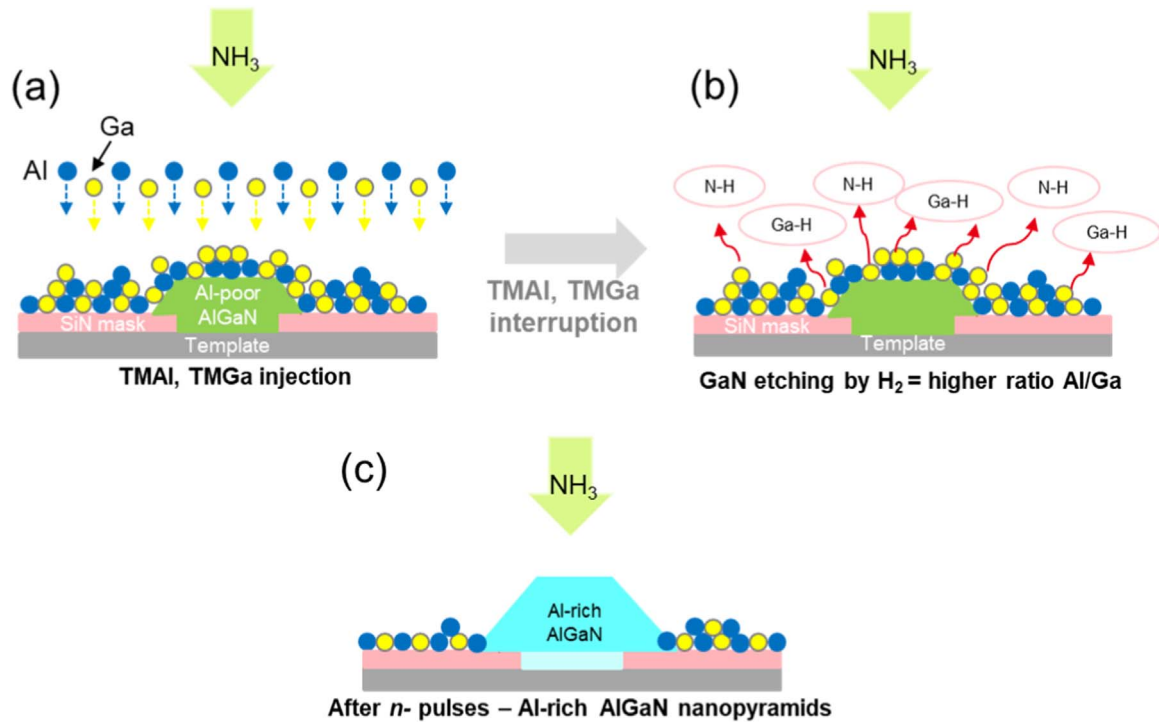


Figure 5. Schematic growth model of the AlGaIn nanopillars using a pulsed MOVPE growth mode: (a) both group III and V lines are opened, (b) etching of GaN by H_2 while the TMAI and TMGa lines are closed and (c) Al-rich AlGaIn obtained after n -pulses.

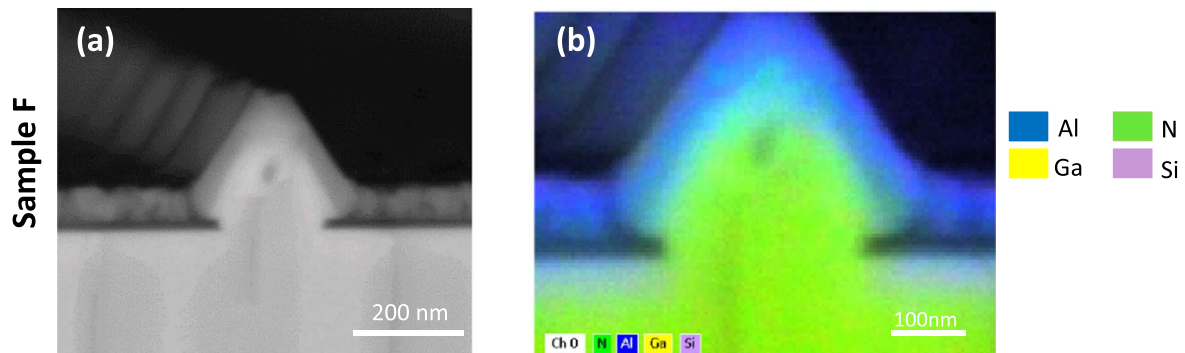


Figure 6. Cross section (a) SEM image and (b) EDX mappings of a single pyramid from sample F (pulsed growth mode).

with a nominal Al content of 50% (sample F) are grown on a c -plane GaN template on the mask D200P2 using this pulsed growth mode (figure 6).

Figure 6(b) reveals the presence of Al atoms in the AlGaIn based nanopillars grown by the pulsed mode. As it was the case for the pyramids grown by the conventional mode (figure 3), Al atoms are mostly present on the periphery of the pyramids. But the Al content present in the pyramid sidewalls is higher than before (35% for this case and 25% previously). Those EDX quantifications do not represent absolute values but, considering that the characterizations were done in the same conditions, we can safely compare both of them.

While looking at the heights of the pyramids grown by conventional and pulsed mode in the context of the same growth conditions (by adjusting the time growth in order to obtain the same growth time), we find out that the height of the pyramids of the sample F are smaller than the ones of the

sample E. This is coherent with our previous explanations and it can be explained by the GaN etching while the precursor lines are closed. Moreover, the proportion of AlGaIn present in the pyramid of the sample F is around 40% whereas it is around 33% for sample E, meaning that the Al incorporation has been improved with the pulsed growth mode. Yet, this enhancement is not significant and meaningful enough. We believe that the e-beam mask D200P2 is still not adequate for the growth of AlGaIn nano-sized pyramids.

Within this framework, and to further investigate the limits of the pulsed growth mode presented above, the same experiments as samples E and F are conducted on the e-beam mask D100P250, using the conventional and pulsed growth mode (samples G and H respectively). The SEM and EDX mappings of those two samples are presented in figure 7.

In the case of the conventional growth mode, our hypothesis was that, by reducing the pitch, more Al adatoms

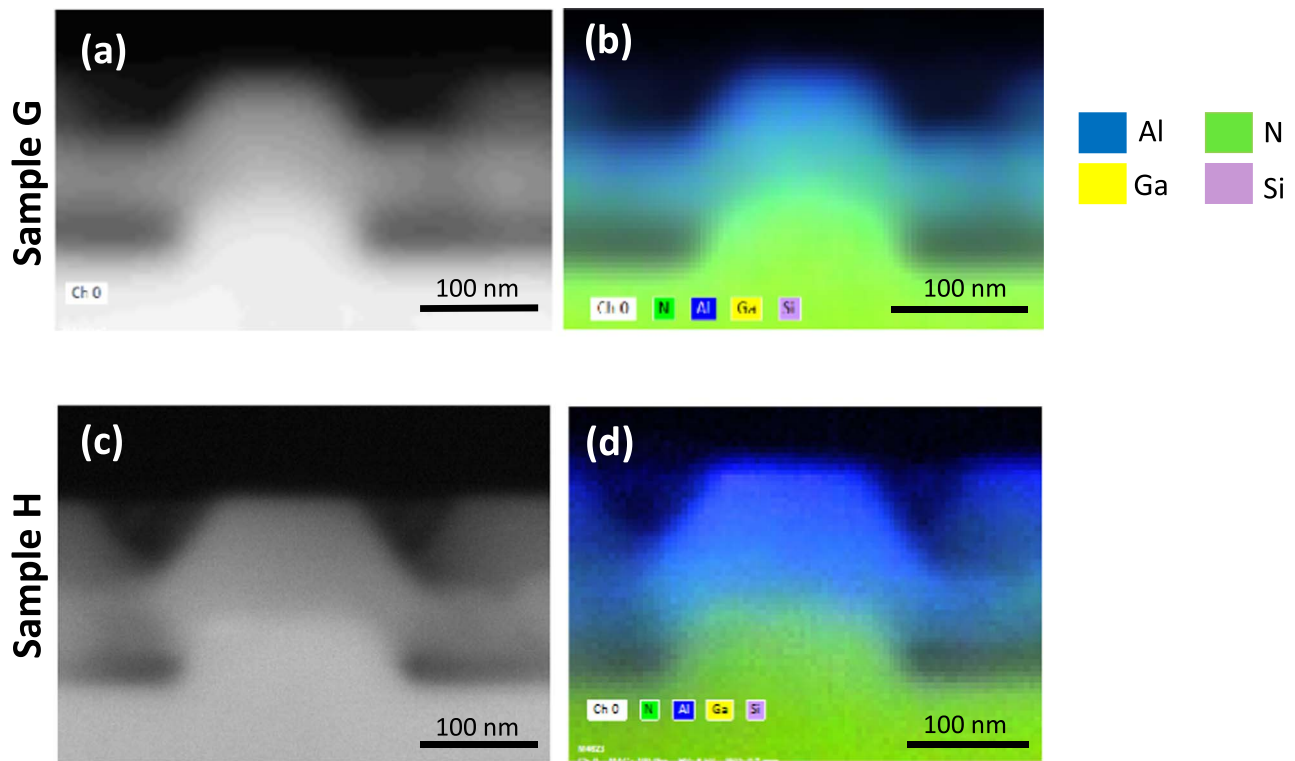


Figure 7. Cross section (a) (c) SEM image and (b) (d) EDX mappings of a single pyramid from sample G and H respectively.

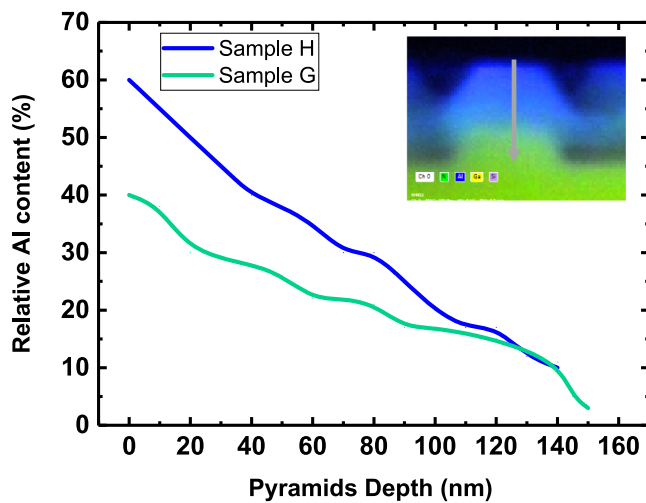


Figure 8. Relative Al content profile from EDX measurements for samples G and H. The profiles start from the top of the pyramids until their bottom as shown in the inset.

could migrate to the growth region implying fully AlGa_xN pyramids. However, as shown in figures 7(a) and (b) in the case of the sample G, Al is more present in the core of the pyramids, but still in the upper part as presented on figure 8: the Al content at the top of the pyramid is around 40% whereas it reaches 3% in the bottom. This may be explained by the important surface diffusion length of Ga adatoms which diffuse easily to the aperture, limiting thus the proportion of the few Al adatoms inside the pyramids. On the contrary, while looking at the EDX mapping of the sample H in figure 7(d) for which we have used the pulsed growth

mode, Al is now present since the beginning of the pyramid growth inside the hole: indeed, the Al content increases from 15% in the base of the pyramid to 60% at its upper part. (figure 8).

This is mainly due to the etching process of GaN which takes place during the closure of the precursor lines. By repeating several times those pulses, GaN is progressively etched leading to an increase in the proportion of Al since the base of the pyramids, simultaneously with an impoverishment of Ga. Scanning Auger microscopy was carried out on those pyramids grown by the pulsed growth mode. The Al molar fraction obtained on all the pyramids analysed is $50\% \pm 5\%$. This means that we succeeded to reach the targeted Al content, but also that the pyramids are homogeneous, since their composition of Al is nearly the same from one to another.

Another advantage of the pulsed growth mode concerns the thickness of the deposition on the dielectric mask between the pyramids. Indeed, this deposition represents 50% of the height of the pyramids of sample G, whereas it represents 30% of the pyramids of sample H.

Figure 9(a) represents the top view CL intensity mapping of the nanopillars of sample H in the 265–275 nm wavelength range performed at low temperature (6 K). We can remark that all the pyramids studied emit light in the UV-C range. In addition to that, the intensity emission comes only from the pyramids, not from the deposition. The CL spectrum associated to a single nanopillar is shown on figure 9(b). One can notice the presence of different wavelength contributions in the UV-C range, but also in the UV-B range centred around 290 nm. The acceleration voltage of the electron beam used during this characterization was 3 keV, which

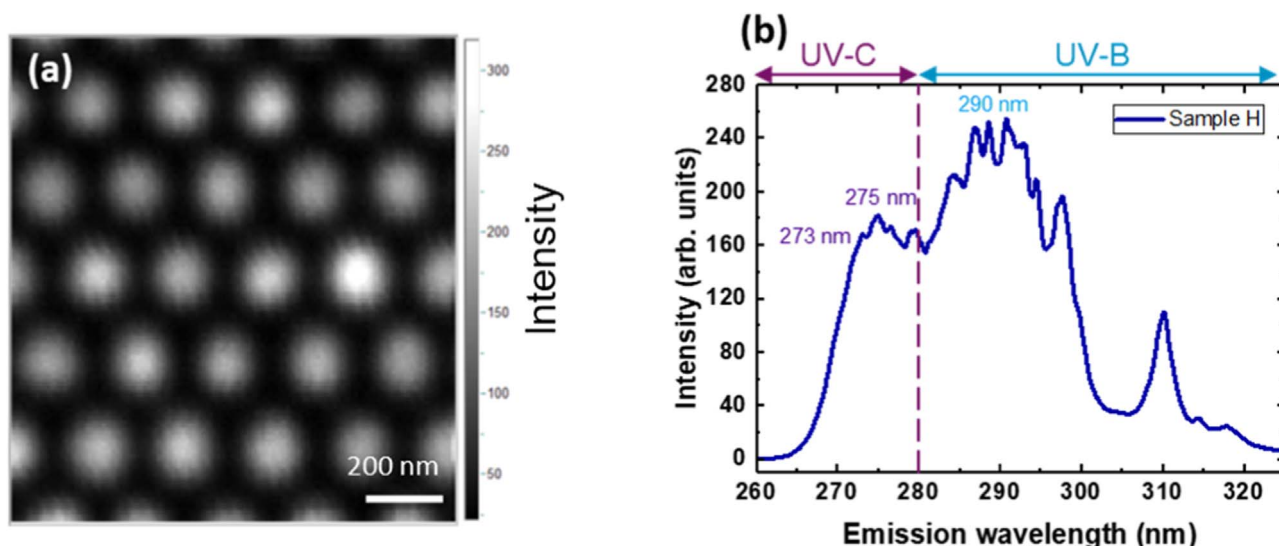


Figure 9. $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ top view CL intensity mapping of nanopyramids of sample H in the 265–275 nm wavelength range (a) and the CL spectrum associated to a single nanopyramid (b).

corresponds to an electron beam depth of 60 nm approximately. We have seen in figure 8 that the Al content inside the pyramids is not uniform and decreases from the apex to the base. This can explain the different emission wavelengths represented in figure 9(b). The range of 265–275 nm is associated to an Al content between 40% and 50% [23], which corresponds to the Al content of the upper part of the pyramid and match well with the AlN molar fraction determined by the scanning Auger microscopy.

For both cases presented here, the pyramids remain truncated. It may be due to the weak selectivity of this type of mask in comparison with those presented earlier. These results show the complexity of the SAG of AlGaIn nanostructures on patterned templates. The reduction of the pitch did not improve alone the incorporation rate of Al adatoms or the thickness of the polycrystalline nucleus formed on the mask when using the conventional growth mode. However coupling the D100P250 mask with the pulsed growth mode can enhance the Al incorporation since the beginning of the pyramid growth, with a significant reduction of the thickness of the deposit.

4. Conclusion

In conclusion, this study, which focuses on the growth of AlGaIn nanopyramids on patterned templates, allowed to point out the challenges of the growth of such structures because of the properties of Al adatoms. The very low surface diffusion length and the high sticking coefficient of Al make difficult the epitaxy of Al-rich AlGaIn nanostructures. The pyramids grown while using the conventional growth mode on patterned templates contain a weak proportion of Al in their core, with no real impact of the type of mask pattern. In addition to that, as soon as the TMAI line is opened, a strong deposition on the mask appears. A pulsed growth mode was then tested to overcome the issues posed by Al atoms, in

order to improve the Al incorporation rate inside the AlGaIn pyramids grown with a nominal Al content of 50%. Using this type of growth mode, coupled with reduced mask dimensions (D100P250) permitted an Al incorporation through the whole pyramids, i.e. from the base to the apex of the pyramids. Those results are explained by the use of both small patterns and the desorption of Ga species through the pulsed growth mode. The etching process of GaN is realized by H_2 during the closing of the organometallics, gas which is present in the growth chamber, given that the NH_3 line is opened during the whole growth time. The Al/Ga ratio is then increased during this phase, and Al is progressively incorporated inside the pyramids. In addition, this process impacts positively the deposition on the mask by decreasing its thickness.

Data availability statement

The data that support the findings of this study are available upon reasonable request from the authors.

ORCID iDs

Sofia Boughaleb  <https://orcid.org/0000-0002-4187-1385>

References

- [1] Allerman A A, Crawford M H, Fischer A J, Bogart K H A, Lee S R, Follstaedt D M, Provencio P P and Koleske D D 2004 Growth and design of deep-UV (240–290 nm) light emitting diodes using AlGaIn alloys *J. Cryst. Growth* **272** 227–41
- [2] Cho J-H *et al* 2020 A broadband ultraviolet light source using GaN quantum dots formed on hexagonal truncated pyramid structures *Nanoscale Adv.* **2** 1449–55

- [3] Narukawa Y, Ichikawa M, Sanga D, Sano M and Mukai T 2010 White light emitting diodes with super-high luminous efficacy *J. Phys. Appl. Phys.* **43** 354002
- [4] Takano T, Mino T, Sakai J, Noguchi N, Tsubaki K and Hirayama H 2017 Deep-ultraviolet light-emitting diodes with external quantum efficiency higher than 20% at 275 nm achieved by improving light-extraction efficiency *Appl. Phys. Express* **10** 031002
- [5] Kneissl M, Seong T-Y, Han J and Amano H 2019 The emergence and prospects of deep ultraviolet light-emitting diode technologies *Nat. Photonics* **13** 233–44
- [6] Ryu H-Y 2014 Large enhancement of light extraction efficiency in AlGaIn-based nanorod ultraviolet light-emitting diode structures *Nanoscale Res. Lett.* **9** 58
- [7] UV LED Market|Growth, Trends, and Forecast (2020–2025) 2020 (<https://mordorintelligence.com>)
- [8] Li Y-J, Chang J-R, Chang S-P, Sou K-P, Cheng Y-J, Kuo H-C and Chang C-Y 2015 InGaIn/GaN multiple-quantum-well nanopillar-on-pillar light-emitting diodes *Appl. Phys. Express* **8** 042101
- [9] Sundaram S *et al* 2014 Nanoscale selective area growth of thick, dense, uniform, In-rich, InGaIn nanostructure arrays on GaN/sapphire template *J. Appl. Phys.* **116** 163105
- [10] Jindal V, Grandusky J R, Tripathi N, Shahedipour-Sandvik F, LeBoeuf S, Balch J and Tolliver T 2007 Selective area heteroepitaxy of nano-AlGaIn ultraviolet excitation sources for biofluorescence application *J. Mater. Res.* **22** 838–44
- [11] Djavaid M and Mi Z 2016 Enhancing the light extraction efficiency of AlGaIn deep ultraviolet light emitting diodes by using nanowire structures *Appl. Phys. Lett.* **108** 051102
- [12] Jiang H X, Lin J Y, Zeng K C and Yang W 1999 Optical resonance modes in GaN pyramid microcavities *Appl. Phys. Lett.* **75** 763–5
- [13] Chen J, Huang P-M, Han X-B, Pan Z-Z, Zhong C-M, Liang J-Z, Wu Z-S, Liu Y and Zhang B-J 2017 Influence of adatom migration on wrinkling morphologies of AlGaIn/GaN micro-pyramids grown by selective MOVPE *Chin. Phys. B* **26** 068101
- [14] Conroy M, Zubialeovich V Z, Li H, Petkov N, Holmes J D and Parbrook P J 2014 Epitaxial lateral overgrowth of AlN on self-assembled patterned nanorods *J. Mater. Chem. C* **3** 431–7
- [15] Banal R, Funato M and Kawakami Y 2009 Surface diffusion during metalorganic vapor phase epitaxy of AlN *Phys. Status Solidi C* **6** 599–602
- [16] Tian Y, Yan J, Zhang Y, Zhang Y, Chen X, Guo Y, Wang J and Li J 2016 Formation and characteristics of AlGaIn-based three-dimensional hexagonal nanopillar semi-polar multiple quantum wells *Nanoscale* **8** 11012–8
- [17] Munshi A M, Kim D-C, Heimdal C P, Heilmann M, Christiansen S H, Vullum P E, van Helvoort A T J and Weman H 2018 Selective area growth of AlGaIn nanopillar arrays on graphene by metal-organic vapor phase epitaxy *Appl. Phys. Lett.* **113** 263102
- [18] Zhao D G, Zhu J J, Jiang D S, Yang H, Liang J W, Li X Y and Gong H M 2006 Parasitic reaction and its effect on the growth rate of AlN by metalorganic chemical vapor deposition *J. Cryst. Growth* **289** 72–5
- [19] Li S F, Fuending S, Wang X, Merzsch S, Al-Suleiman M A M, Wei J D, Wehmann H-H, Waag A, Bergbauer W and Strassburg M 2011 Polarity and its influence on growth mechanism during MOVPE growth of GaN Sub-micrometer rods *Cryst. Growth Des.* **11** 1573–7
- [20] Laval G 2017 Croissance sélective de pseudo-substrats de GaN sur silicium pour des applications optoélectroniques (<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01649195/document>)
- [21] Jung B O, Bae S-Y, Kato Y, Imura M, Lee D-S, Honda Y and Amano H 2014 Morphology development of GaN nanowires using a pulsed-mode MOCVD growth technique *Cryst. Eng. Comm.* **16** 2273–82
- [22] Pu K, Dai X, Miao D, Wu S, Zhao T and Hao Y 2017 A kinetics model for MOCVD deposition of AlN film based on Grove theory *J. Cryst. Growth* **478** 42–6
- [23] Pelá R R, Caetano C, Marques M, Ferreira L G, Furthmüller J and Teles L K 2011 Accurate band gaps of AlGaIn, InGaIn, and AlInN alloys calculations based on LDA-1/2 approach *Appl. Phys. Lett.* **98** 151907
- [24] Sobanska M, Zytewicz Z R, Ekielski M, Klosek K, Sokolovskii A S and Dubrovskii V G 2020 Surface diffusion of gallium as the origin of inhomogeneity in selective area growth of GaN nanowires on AlxOy nucleation stripes *Cryst. Growth Des.* **20** 4770–8
- [25] Narita T, Honda Y, Yamaguchi M and Sawaki N 2006 The surface diffusion of Ga on an AlGaIn/GaN stripe structure in the selective MOVPE *Phys. Status Solidi B* **243** 1665–8

Croissance de l'alliage AlGa_N en configurations planaire et nanopyramidale pour la réalisation de LEDs UV-C efficaces

Ce travail de thèse porte sur l'amélioration des performances des LEDs émettant dans la gamme des UV-C. Celles-ci attirent de plus en plus l'attention, notamment depuis 2 ans avec l'apparition du COVID-19, grâce au pouvoir germicide du rayonnement ultraviolet. Cependant, les LEDs UV connaissent une forte chute de performances à mesure que leur longueur d'onde d'émission diminue pour atteindre la gamme des UV-C. Pour cela, une étude détaillée est proposée dans la première partie de cette thèse, visant à améliorer la morphologie de surface et la qualité cristalline des couches d'AlGa_N à fort taux d'Al (supérieur à 70%) à travers une étude paramétrique. Ensuite, des multi puits quantiques (MQWs) sont épitaxiés sur cette couche d'AlGa_N et une première optimisation des conditions de croissances des MQWs a conduit à un IQE de 20% à 268 nm. Néanmoins, l'efficacité radiative des puits quantiques AlGa_N peut encore être améliorée en réduisant la densité de dislocations provenant des templates AlN sur saphir utilisés. Une des manières pour contourner certaines des problématiques des LEDs UV est la réalisation de l'ensemble de la structure de la LED UV sur des nanopyramides AlGa_N par croissance sélective. Cette approche est abordée dans la seconde partie de ce manuscrit.

Grâce à la croissance sélective de nanopyramides d'AlGa_N, les dislocations provenant du substrat peuvent être filtrées à travers le masque diélectrique et le champ électrique interne est réduit dans les puits quantiques crus sur les facettes semi-polaires. Une étude détaillée est présentée dans les deux derniers chapitres portant sur la croissance sélective de nanopyramides d'AlGa_N, mettant en évidence l'influence du design du masque de croissance sur la morphologie des pyramides ainsi que le dépôt à la surface du masque, dû à la faible longueur de diffusion des atomes d'Al. En utilisant un mode de croissance conventionnel, les pyramides tronquées obtenues ont une composition très faible en Al en leur coeur, les atomes d'Al se concentrant sur le pourtour des pyramides. En revanche, dans le cas d'un mode de croissance pulsé, l'incorporation d'Al débute dès lors que la croissance commence : ces résultats peuvent être expliqués par la gravure du GaN par l'hydrogène lors des arrêts de croissance. Des nanopyramides 100% AlGa_N ont ainsi pu être obtenues. Des premiers tests de MQWs AlGa_N/AlGa_N crus sur ces nanopyramides présentent une émission à 285 nm.

Mots-clés : AlGa_N, LEDs UV planaires, MOCVD, croissance sélective, nanopyramides AlGa_N, croissance pulsée

Growth of the AlGa_N alloy in planar and nanopyramid configuration for the realization of efficient UV-C LEDs

This thesis focuses on the improvement of the performances of LEDs emitting in the UV-C range. They are attracting more and more attention, especially since 2 years with the appearance of COVID-19, thanks to the germicidal power of ultraviolet radiation. However, the performances of UV LEDs strongly drops as their emission wavelength decreases to reach the UV-C range. For this reason, a detailed study is proposed on the first part of this thesis, aiming at improving the surface morphology and the crystalline quality of the AlGa_N buffer layers with high Al content (70%) through a parametric study. Then, multiple quantum wells (MQWs) are grown on top of this AlGa_N buffer layer and first optimizations of the MQW growth conditions lead to an IQE of 20% at 268 nm. Nevertheless, the radiative efficiency of AlGa_N quantum wells can be improved by reducing the dislocations density coming from the AlN/sapphire template used. One way to overcome some of these problems is to perform the growth of the whole UV LED structure on AlGa_N nanopyramids. This approach is discussed in the second part of this manuscript.

Thanks to the selective area growth of AlGa_N nanopyramids, the dislocations coming from the substrate can be filtered through the dielectric mask, and the internal electric field in the quantum wells grown on the semi polar facets can be reduced. A detailed study is presented in the last two chapters on the selective area growth of AlGa_N nanopyramids, highlighting the influence of the mask design on the pyramid morphology as well as the deposition on the mask surface, due to the short diffusion length of Al atoms. Using a conventional growth method, the AlGa_N truncated pyramids have a very low Al composition in their core, the Al atoms being concentrated on the pyramid edges. In contrast, using a pulsed growth mode, the Al incorporation can start as soon as the growth begins : these results can be explained by the hydrogen etching of GaN taking place when the growth is stopped. 100% AlGa_N nanopyramids have been thus obtained. First trials on AlGa_N/AlGa_N MQWs grown on these nanopyramids present an emission at 285 nm.

Keywords : AlGa_N, planar UV LEDs, MOCVD, selective area growth, AlGa_N nanopyramids, pulsed growth mode