



HAL
open science

LEDs rouges à base d'hétérostructure graphène (cristaux 2D)/InGaN

Colin Paillet

► **To cite this version:**

Colin Paillet. LEDs rouges à base d'hétérostructure graphène (cristaux 2D)/InGaN. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2022. Français. NNT : 2022GRALY014 . tel-03823966

HAL Id: tel-03823966

<https://theses.hal.science/tel-03823966>

Submitted on 21 Oct 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 GRENOBLE ALPES

Spécialité : PHYSIQUE DES MATERIAUX

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Colin PAILLET

Thèse dirigée par **Bérangère HYOT**, Ingénieur, Université Grenoble Alpes

et co-encadrée par **Benjamin DAMILANO**, CR, Université Côte d'Azur

et **Amélie DUSSAIGNE**

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

LEDs rouges à base d'hétérostructure graphène (cristaux 2D)/InGaN

Red LEDs based on graphene (2D crystals)/InGaN heterostructures

Thèse soutenue publiquement le **17 mars 2022**,
devant le jury composé de :

Monsieur JEAN-CHRISTOPHE HARMAND

Directeur de recherche, CNRS DELEGATION ILE-DE-FRANCE SUD,
Rapporteur

Monsieur OLIVIER DURAND

Professeur des Universités, INSA RENNES, Rapporteur

Madame AGNES TRASSOUDAINÉ

Professeur des Universités, UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE,
Examinatrice

Monsieur XAVIER BIQUARD

Ingénieur HDR, CEA CENTRE DE GRENOBLE, Examineur

Madame ISABELLE BERBEZIER

Directeur de recherche, CNRS DELEGATION PROVENCE ET CORSE,
Examinatrice

Monsieur THIERRY BARON

Directeur de recherche, CNRS DELEGATION ALPES, Président

Monsieur HUBERT RENEVIER

Professeur des Universités, GRENOBLE INP, Examineur



Remerciements

Je souhaiterais tout d'abord remercier ma directrice de thèse Bérangère Hyot qui m'a beaucoup accompagné pendant ces trois ans notamment pendant nos petites réunions/discussions improvisées de fins de journées. Je veux aussi grandement remercier Benjamin Damilano qui m'a encadré en particulier pour la croissance MBE et qui a toujours su trouver le positif dans les "manipes" et me pousser dans leurs analyses. Je suis aussi reconnaissant à Amélie Dussaigne pour son encadrement et son expertise avec la MOCVD ainsi que pour avoir su réorienter le travail lorsque nous avons de grosses difficultés. J'ai une pensée particulière pour Adrien Michon qui a tenu officieusement le rôle d'encadrant et qui m'a accompagné dans plusieurs déplacements en workshops. Je remercie vivement Philippe Boucaud de m'avoir accueilli au CRHEA de même que Lucile Roulet et Anne Roule qui m'ont accueilli au LMP.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Jean-Christophe Harmand et Olivier Durand pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse ainsi que Xavier Biquard, Agnès Trassoudaine, Isabelle Berbezier les examinateurs et Thierry Baron le président du jury.

J'aimerais exprimer ma reconnaissance envers Véronique Rouchon, Hélène Kuzma et Priscilla Rey qui m'ont accompagné pour faciliter tous mes déplacements entre Grenoble et Antibes durant ces trois années.

J'ai passé les deux premières années de ma thèse en majorité au CRHEA où je n'ai fait que des belles rencontres. Je voudrais témoigner ma gratitude à Stéphane qui m'a beaucoup aidé avec la croissance MBE, le RHEED, le LEED et énormément conseillé tout au long de ces deux années. Je voudrais aussi remercier Aimeric, Virginie, Mathieu et Marc avec qui j'ai pu travailler. Je souhaite saluer les membres de l'équipe de foot tels que Sébastien, Jean-Yves et Noureddine malgré notre manque cruel de victoires ensemble. J'ai eu la chance de rencontrer des personnes formidables tels que les anciens thésards et post-doc Ramy, Roy, Hélène, Mario, Huong, Gauthier et Victor mais aussi ceux de ma "génération" comme Philipp, Max, Anthony, Reda, Renato, Julien et Kilian. Mention spéciale à mes deux ch*tyias préférés Sandeep et Rajath. J'ai aussi pu rencontrer à Antibes les supers membres de la "coloc' réunifiée" : Lorane, Vivien, Timothé et Chloé.

Au CEA où je suis resté pour la dernière année de la thèse, je tiens à saluer Fred et Guillaume pour toute leur aide avec la MOCVD malgré mes nombreuses bêtises, et aussi Pierre pour toutes ses anecdotes scientifiques et la découverte de la règle à calcul. Je suis très reconnaissant envers Timotée qui m'a donné les outils nécessaires pour l'analyse Raman du graphène. Je voudrais remercier Névine, Zineb, Audrey, Constantin et Olivier pour l'aide avec leurs caractérisations respectives. Mes remerciements s'adressent Patrice qui m'a beaucoup aidé en DRX et Roselyne

pour nos tentatives de mesures EDX et l'aide avec le MEB. Je suis grandement reconnaissant envers Brigitte qui a permis à elle seule le développement du procédé e-beam pour certains de mes échantillons. Je veux saluer Sofia et Benjamin avec qui nous nous sommes croisés pendant trois ans et avons partagé les derniers mois de leurs thèses. D'autre part, je suis très heureux d'avoir rencontré Adèle (ma partenaire de train et de Python) et Thomas Καλτσουνης au cours de la dernière année de thèse.

Je souhaite remercier particulièrement Scarlett qui m'a beaucoup soutenu pendant toute la thèse notamment au cours de nos longs appels téléphoniques. Je veux aussi remercier mes amis et ma famille, en particulier ma sœur Juliette qui m'a encouragé à poursuivre mes études jusque-là. Enfin, je veux exprimer mon affection pour Pauline avec qui j'ai partagé la pire période de la thèse (la rédaction) et qui l'a rendue beaucoup plus agréable.

Glossaire

2D	à deux dimensions, bidimensionnel
AFM	microscopie à force atomique (de l'anglais <i>atomic force microscopy</i>)
APT	sonde atomique tomographique (de l'anglais <i>atomic probe tomography</i>)
ARPES	spectroscopie photo-électronique résolue en angle (de l'anglais <i>angle-resolved photoemission spectroscopy</i>)
BEP	flux en équivalent de pression (de l'anglais <i>beam equivalent pressure</i>)
BF	champ clair (de l'anglais <i>bright field</i>)
CCD	dispositif à transfert de charges (de l'anglais <i>charge coupled device</i>)
CL	cathodoluminescence
CVD	dépôt chimique en phase vapeur (de l'anglais <i>chemical vapor deposition</i>)
DFT	théorie de la fonctionnelle de la densité (de l'anglais <i>density functional theory</i>)
DLA	agrégation limitée par la diffusion (de l'anglais <i>diffusion-limited aggregation</i>)
DRX	diffraction des rayons X
EBSD	diffraction des électrons rétrodiffusés (de l'anglais <i>electron backscatter diffraction</i>)
EDX	spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (de l'anglais <i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EJM	épitaxie par jets moléculaires
EQE	rendement quantique externe (de l'anglais <i>external quantum efficiency</i>)
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
FIB	sonde ionique focalisée (de l'anglais <i>focused ion beam</i>)
HAADF	champ clair aux grands angles (de l'anglais <i>high-angle annular dark-field</i>)
III-N	nitride(s) d'éléments III
IQE	rendement quantique interne (de l'anglais <i>internal quantum efficiency</i>)
LED	diode électroluminescente (de l'anglais <i>light emitting diode</i>)
LEED	diffraction d'électrons lents (de l'anglais <i>low-energy electron diffraction</i>)

MEB	microscopie électronique à balayage
PEEM	microscopie électronique par photo-émission (de l'anglais <i>photoemission electron microscopy</i>)
PL	photoluminescence
PMMA	polyméthacrylate de méthyle (de l'anglais <i>polymethyl methacrylate</i>)
QCSE	effet Stark confiné quantique (de l'anglais <i>quantum confined Stark effect</i>)
RHEED	diffraction d'électrons de haute-énergie en incidence rasante (de l'anglais <i>reflection high-energy electron diffraction</i>)
RSM	cartographie de l'espace réciproque (de l'anglais <i>reciprocal space mapping</i>)
SCAM	ScAlMgO ₄
SCCM	centimètre cube standard par minute (de l'anglais <i>standard cubic centimeter per minute</i>)
SLM	litre standard par minute (de l'anglais <i>standard litre per minute</i>)
(S)TEM	microscopie électronique en transmission (à balayage) (de l'anglais <i>(scanning) transmission electron microscopy</i>)
TEGA	triéthylgallium
TMGA	triméthylgallium
TMIN	triméthylindium
UV	ultraviolet
XPS	spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (de l'anglais <i>X-ray photoelectrons spectroscopy</i>)
YAG	grenat d'yttrium et d'aluminium (de l'anglais <i>yttrium aluminum garnet</i>)

Sommaire

Remerciements	i
Glossaire	iii
Introduction	4
I Problématiques et intérêts de la croissance d’InGaN sur graphène	5
1 Structure et propriétés de l’alliage d’InGaN	5
1.1 Structure des nitrures d’éléments III	5
1.1.1 Structure cristallographique	5
1.1.2 Polarité et polarisation spontanée	6
1.2 Propriétés de l’alliage d’InGaN	7
1.2.1 Propriétés optiques	7
1.2.2 Miscibilité de l’indium	8
1.2.3 Inhomogénéités de composition	9
1.2.4 Défauts structuraux	10
i Défauts ponctuels	10
ii Défauts linéaires	10
iii Défauts planaires	12
iv Défauts volumiques	13
2 Croissance épitaxiale de l’InGaN	13
3 Utilisation de l’InGaN pour une émission à grande longueur d’onde	15
3.1 Etat de l’art des micro-LEDs rouges à base d’InGaN	15
3.2 Intérêts et enjeux de la croissance sur matériaux 2D	18
3.3 Etat de l’art actuel de la croissance de III-N sur matériaux 2D	20
II Propriétés, croissance et caractérisation du graphène	23
1 Structure et propriétés	23
1.1 Court historique et structure cristallographique	23
1.2 Propriétés singulières	25
1.3 Applications potentielles liées à l’utilisation de graphène	27
2 Méthodes de synthèse et morphologies associées	27

2.1	Exfoliation	27
2.2	Réduction de graphène oxydé	28
2.3	Graphitisation du SiC	28
2.4	Croissance sur métaux	29
2.5	Croissance sur SiC et autres substrats semi-conducteurs et isolants	30
3	La caractérisation du graphène par spectroscopie Raman	31
3.1	Principe de la spectroscopie Raman	31
3.2	Spectre caractéristique et modes de vibration du graphène	34
3.3	Evolution du spectre Raman avec les modifications dans le graphène	35
3.3.1	Influence du nombre de couches	35
3.3.2	Influence du dopage et de la contrainte	36
3.3.3	Influence des défauts	39
3.4	Cas particulier du graphène sur SiC	40
3.4.1	Signature Raman du substrat de SiC	40
3.4.2	Observation de la couche tampon	41
3.4.3	Découplage du graphène du substrat de SiC	42
3.5	Dégradation du graphène dans les conditions de croissance des nitrures d'éléments III	44
3.6	Conditions expérimentales de spectroscopie Raman pendant la thèse	45
4	Graphène utilisé pour la thèse	45
III Nucléation et croissance d'InGaN sur graphène en épitaxie par jets moléculaires		51
1	Nucléation d'InGaN sur graphène	51
1.1	Etude de la nucléation en fonction de la température	51
1.2	Propriétés du graphène après croissance	55
2	Croissance d'un film d'InGaN	57
3	Etude de l'interface InGaN/graphène	65
3.1	Observation directe de l'interface	65
3.2	Mise en évidence de la faible énergie d'interaction	66
IV Croissance assistée d'InGaN en épitaxie par jets moléculaires		71
1	Nucléation assistée par îlots	71
2	Croissance sur AlN/graphène	75
2.1	Nucléation et croissance d'AlN	76
2.2	Croissance d'InGaN sur AlN	76
2.3	État de contrainte des différentes couches de l'empilement	81

V Nucléation et croissance d'InGaN en épitaxie en phase vapeur aux organo-métalliques	87
1 Etude de la nucléation de GaN sur la base de travaux précédents	87
2 Hydrogénation de l'interface graphène/SiC lors de la croissance	91
3 Nucléation directe d'InGaN sur graphène	95
4 Epitaxie sélective d'InGaN sur graphène structuré	106
4.1 Procédé de lithographie par faisceau d'électrons	106
4.2 Croissance d'InGaN et sélectivité	108
Conclusion	115
Annexes : Méthodes expérimentales	119
1 Epitaxie en phase vapeur pour la croissance de graphène	119
2 Epitaxie par jets moléculaires (EJM) pour la croissance d'InGaN	120
3 Epitaxie en phase vapeur aux organométalliques (EPVOM) pour la croissance d'InGaN	121
4 Microscopie à force atomique (AFM)	122
5 Techniques de diffraction	125
5.1 Théorie	125
5.2 Diffraction des rayons X (DRX)	128
5.2.1 Configuration de l'appareillage et mesures possibles	128
5.2.2 Analyse des contraintes par méthode des $\sin^2(\Psi)$	130
5.3 Diffraction électronique	132
6 Microscopie électronique	134
6.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)	134
6.2 Microscopie électronique en transmission (TEM-STEM)	136
7 Mesures optiques	138
7.1 Photoluminescence (PL)	138
7.2 Cathodoluminescence (CL)	138
8 Microscopie électronique par photo-émission (PEEM)	139
Bibliographie	I
Liste des figures	XLV

Introduction

L'utilisation des alliages de nitrures d'éléments III (III-N) pour la fabrication de dispositifs émetteurs de lumière est actuellement en pleine croissance. Depuis la fin du XX^{ème} siècle et les travaux pionniers de Suhji Nakamura, Hiroshi Amano et Isamu Akasaki, récompensés par le prix Nobel de physique en 2014 pour leur contribution à la réalisation de diodes électroluminescentes (LEDs, de l'anglais *light emitting diodes*) bleues, conjointement avec une communauté scientifique grandissante, cette famille de matériaux s'est révélée propice à la réalisation de divers dispositifs optoélectroniques [1]. L'émission de lumière blanche pour l'éclairage par des LEDs est actuellement rendue possible par l'association d'une structure LED à base d'InGaN/GaN émettant de la lumière bleue avec un grenat d'yttrium et d'aluminium (YAG, de l'anglais *yttrium aluminum garnet*) ayant des propriétés de phosphorescence jaune. La combinaison de ces rayonnements bleus et jaunes conduit à l'observation par l'homme d'une lumière blanche avec une efficacité approchant les 100% de rendement [2]. Les LEDs pour l'éclairage gagnent en importance année après année [3]. L'utilisation des LEDs est également de plus en plus importante pour les technologies d'affichages [4]. La taille des écrans cherche constamment à être réduite tout en augmentant leurs résolutions comme dans les smartphones par exemple, où les LEDs organiques (OLEDs) se distinguent par leur capacité à émettre à des longueurs d'ondes bleues, vertes et rouges et avec des dimensions de l'ordre de la dizaine de micromètres [5]. Cependant, la luminance de ces dernières reste faible comparativement à celles des LEDs à base de semi-conducteurs inorganiques. Cette caractéristique s'avère cruciale pour la fabrication de micro-écrans pour des applications de réalité augmentée notamment. Dans ce type de dispositifs, l'image affichée par l'écran est agrandie à l'aide d'éléments optiques (tels que des lentilles) pour être projetée sur une surface proche de l'œil de l'utilisateur comme des verres de lunettes par exemple [6]. L'intensité d'émission de l'écran se doit d'être suffisamment élevée et ce pour des dimensions de LEDs inférieures à 10 μm afin de rendre l'image visible même par une forte luminosité ambiante et avec une bonne résolution [7].

La contrainte sur la taille de ces micro-LEDs impose de réaliser les LEDs avec la même famille de matériaux. En effet, le report sur un même substrat et l'intégration technologique de LEDs fabriquées avec des matériaux de nature différente (donc épitaxiés sur des substrats différents) ne sont pas possibles pour ces dimensions de dispositifs. Cependant, la fabrication de micro-LEDs émettant à des longueurs d'ondes allant du bleu au rouge à l'aide d'un seul matériau n'est pas encore mature mais représente un réel intérêt technologique et commercial pour la fabrication de micro-écrans [8]. En effet, l'alliage d'InGaN permet de produire des LEDs bleues d'une très grande efficacité [2]. Pour une émission efficace à des longueurs d'ondes rouges,

l'utilisation d'alliages de phosphures tel que l'AlInGaP est privilégiée [9]. Pour des longueurs d'ondes intermédiaires, correspondant à la couleur verte, l'efficacité des LEDs fabriquées diminue grandement [10]. Il est néanmoins possible de couvrir toute la gamme du domaine visible grâce à des dispositifs à conversion de couleur [11] où des LEDs monochromatiques sont recouvertes d'une couche supérieure (phosphore ou boîtes quantiques), qui, sous l'effet de l'excitation par la lumière des LEDs inférieures émet à une longueur d'onde différente. Cependant, ces dispositifs souffrent d'une efficacité encore réduite et d'un problème d'excitation parasite entre pixels adjacents (effet *crossstalk* en anglais) [12, 13]. Les alliages d'AlInGaP trouvent leurs limites dans leurs propriétés physiques intrinsèques avec une transition vers une énergie de bande interdite indirecte de l'alliage pour les compositions nécessaires à l'obtention de longueur d'onde verte ou bleue [14]. De plus, la diminution de la taille des LEDs à base de ces alliages réduit drastiquement leurs performances [15]. L'alliage d'InGaN préserve quant à lui une énergie de bande interdite directe sur la totalité du spectre visible et la gamme de composition associée. Cependant, afin de décaler la longueur d'onde d'émission d'une LED à base d'InGaN vers le vert et le rouge, il est nécessaire d'augmenter la concentration en indium (In) de l'alliage [16]. Or, la qualité cristalline des couches minces d'InGaN diminue avec la concentration en In [17] et limite les performances des LEDs à grande longueur d'onde [18]. Cet effet est à l'origine de la difficulté actuelle à réaliser des micro-LEDs rouges à base d'InGaN efficaces pour des applications de micro-écrans. Les meilleurs rendements quantiques externes obtenus actuellement sont limités à environ 0,1 - 0,2 % [19, 20].

La diminution de la qualité cristalline et de l'homogénéité des couches d'InGaN avec l'augmentation de la concentration en In est d'origine thermodynamique. Celle-ci est amplifiée par la contrainte qui s'instaure dans le matériau pendant sa croissance. Cette contrainte trouve son origine dans la différence de paramètre de maille entre l'InGaN et son substrat de croissance (habituellement le GaN). Afin de diminuer la contrainte dans l'InGaN, l'utilisation d'un substrat de paramètre de maille plus élevé que le GaN et se rapprochant de l'InGaN peut être envisagée. Il est aussi possible d'entreprendre la croissance d'InGaN sur un matériau bidimensionnel (2D) qui se présente comme une surface sans liaisons pendantes car ne pouvant faire de liaisons chimiques hors de son plan atomique. L'absence de liaisons chimiques entre l'InGaN et son substrat hôte permet d'espérer l'absence potentielle de contraintes dans le film épitaxié. Ce type de croissance sur un matériau 2D est aujourd'hui envisageable grâce à la forte progression dans le domaine de la synthèse de matériaux 2D aussi bien en terme de qualité que de variétés [21]. Parmi ces matériaux 2D, le graphène fait partie de ceux ayant suscités le plus d'intérêt et dont la synthèse ainsi que la maîtrise de ses propriétés sont les plus avancées [22]. C'est donc ce dernier qui a été choisi pour étudier la croissance d'InGaN sur un matériau 2D.

Ce manuscrit de thèse s'organise en cinq chapitres dont le contenu est décrit ci-dessous.

Le premier chapitre décrit les propriétés de l'alliage d'InGaN qui en font un candidat pour la fabrication de LEDs couvrant toute la gamme de longueur d'onde du spectre visible. Les problématiques de croissances relatives à cet alliage sont également décrites afin d'expliquer les difficultés à obtenir une forte concentration en In dans l'InGaN nécessaire à la réalisation de LEDs émettant à grande longueur d'onde. Un état de l'art des différentes approches actuellement

développées pour la réalisation de micro-LEDs rouge ainsi qu'une description de l'intérêt de la croissance d'InGaN sur un matériau 2D et de résultats de la littérature à ce propos sont présentés.

Le second chapitre décrit la structure du graphène et certaines propriétés qui en découlent. La caractérisation de celui-ci par spectroscopie Raman est présentée de manière détaillée. Une description du procédé de croissance du graphène sur SiC par dépôt chimique en phase vapeur (CVD, de l'anglais *chemical vapor deposition*) utilisé dans cette étude ainsi que les caractérisations associées sont exposées à la fin de ce second chapitre.

Le troisième chapitre concerne les résultats de nucléation et de croissance d'un film d'InGaN sur graphène par épitaxie par jets moléculaires (EJM). De plus, une étude de l'interface entre l'InGaN et son substrat de croissance est conduite pour mettre en évidence et expliquer les forces d'interaction présentes.

Le quatrième chapitre s'intéresse dans un premier temps à l'étude de la nucléation de l'InGaN sur graphène assistée par l'utilisation d'aluminium en début de croissance dans le but de diminuer la température de croissance de l'alliage pour une meilleure incorporation d'In. L'utilisation d'une couche mince d'AlN épitaxiée sur graphène comme substrat compliant pour la croissance d'InGaN est explorée dans la seconde partie du chapitre.

Le cinquième et dernier chapitre se concentre sur la croissance d'InGaN sur graphène par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (EPVOM). La croissance directe d'InGaN sur graphène est tout d'abord étudiée. Par la suite, une étude sur l'épitaxie sélective d'InGaN à travers un masque de graphène structuré par lithographie par faisceaux d'électrons a été réalisée.

Dans ce travail de thèse, j'ai réalisé les croissances de graphène sur substrat de SiC par CVD, avec l'aide d'Adrien Michon (CNRS-CRHEA). J'ai pris en charge leurs caractérisations par spectroscopie Raman, microscopie à force atomique (AFM) et diffraction d'électrons lents (LEED). J'ai effectué les croissances d'InGaN sur graphène par EJM et la caractérisation in-situ par diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) après avoir été formé à ces techniques par Stéphane Vézian et Benjamin Damilano (CNRS-CRHEA). Les croissances par EPVOM ont été opérées avec la collaboration de Frédéric Barbier et Guillaume Veux sous la direction d'Amélie Dussaigne (CEA/LETI). J'ai pu réaliser par moi-même la caractérisation des échantillons obtenus après croissance d'InGaN par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et AFM.

Les analyses DRX complémentaires par la méthode $\sin^2(\Psi)$ ont été effectuées par Patrice Gergaud (CEA/LETI). Joël Eymery (CEA/IRIG) a pris en charge les mesures de DRX faites à l'aide d'un rayonnement synchrotron à l'ESRF (ligne BM32). Les mesures de photoluminescence (PL) ont été réalisées par Benjamin Damilano et Amélie Dussaigne avec qui j'ai participé à l'analyse des résultats. La lithographie par faisceau d'électrons a été exécutée par Jean-Luc Thomassin (CEA/IRIG). Le procédé de gravure du graphène a été élaboré par Brigitte Martin (CEA/LETI) pour que je puisse le réaliser par la suite de manière autonome. Le nettoyage de ces échantillons par un recuit à haute température a été assuré par Christelle Navone (CEA/LETI) et Gérard Lapertot (CEA/IRIG). Les mesures de cathodoluminescence (CL) ont été faites par Névine Rochat (CEA/LETI) avec qui j'ai participé au traitement des données. Les mesures

de diffraction des électrons rétro-diffusés (EBSD) ont été entièrement faites par Constantin Matei (CEA/LETI). Les observations par microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) ont été conduites par Zineb Saghi (CEA/LETI) grâce à la préparation des échantillons par Audrey Jannaud (CEA/LETI). Les mesures en microscopie électronique par photo-émission (PEEM) ont été produites par Olivier Renault (CEA/LETI) avec qui j'ai participé à une partie de l'analyse des résultats.

Chapitre I

Problématiques et intérêts de la croissance d'InGaN sur graphène

La modification de la composition de l'alliage d'InGaN permet de moduler son énergie de bande interdite et donc sa longueur d'onde d'émission. Pour des faibles concentrations atomiques en indium de l'alliage, il est possible de synthétiser des couches minces de bonne qualité cristalline. En revanche, une détérioration de la qualité des couches est observée à mesure que la concentration en indium du matériau augmente. Ainsi, des couches à teneur en indium et qualité cristalline suffisante pour la réalisation de LEDs rouges ne sont pas encore produites à l'échelle industrielle. Ce chapitre présente dans un premier temps les propriétés structurales et optiques de l'alliage d'InGaN. Par la suite, les différentes problématiques liées à la croissance de cet alliage et à l'incorporation d'indium dans celui-ci sont exposées, révélant le rôle crucial joué par la contrainte sur la qualité finale du matériau. Enfin, il est dressé un état de l'art des technologies actuelles pour la réalisation de LEDs rouges à base d'InGaN. Celle-ci est mise en parallèle avec une description de l'intérêt potentiel de la croissance d'InGaN sur un matériau 2D, comme le graphène, dont une partie des travaux récents réalisés sur le sujet sont revus.

1 Structure et propriétés de l'alliage d'InGaN

1.1 Structure des nitrures d'éléments III

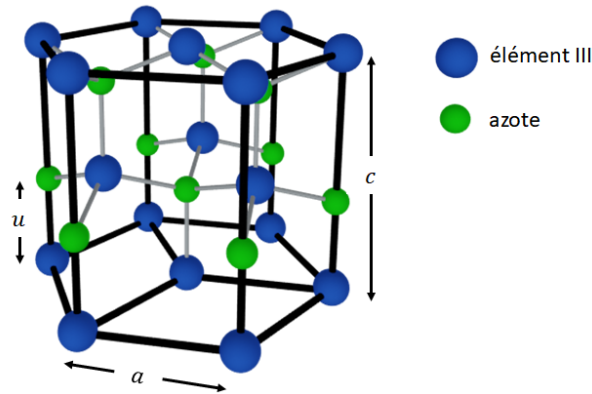
1.1.1 Structure cristallographique

Les nitrures d'éléments III (abrégés III-N) constituent la famille de semi-conducteurs associant l'azote (N) à un élément de la troisième colonne du tableau périodique qui peut être le bore (B), l'aluminium (Al), le gallium (Ga), l'indium (In) ou le thallium (Tl). Ces matériaux cristallisent généralement dans une phase hexagonale stable ou une phase cubique métastable. La phase cubique pouvant être adoptée par ces semi-conducteurs correspond à la structure blende. Cette phase n'étant pas celle d'intérêt dans notre d'étude, elle ne sera pas détaillée ici, de plus amples informations peuvent être trouvées dans la littérature [23–25]. La phase hexagonale qu'adoptent les nitrures d'éléments III, elle, correspond à une structure wurtzite où chaque élément s'organise selon deux sous-réseaux hexagonaux compacts décalés selon l'axe c (direction

Tableau I.1 : Paramètres de mailles a et c de l'AlN, du GaN et de l'InN

III-N	a(Å)	c(Å)
AlN	3,1130	4,9816
GaN	3,1891	5,1855
InN	3,5878	5,7033

[0001]) d'une valeur $u = \frac{3}{8} \cdot c$. Les atomes d'éléments III occupent donc les positions $(0, 0, 0)$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ tandis que l'azote se positionne en $(0, 0, 0 + u)$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + u)$. Une représentation schématique de cette structure est présentée en figure I.1.


Figure I.1 : Structure hexagonale wurtzite des nitrures d'élément III.

La structure hexagonale se caractérise par les paramètres de mailles à température ambiante a (selon les directions $\langle 11\bar{2}0 \rangle$) et c (selon la direction [0001]) qui sont résumés dans le tableau I.1 pour les nitrures d'aluminium, de gallium et d'indium, les plus étudiés dans le domaine de l'optoélectronique [26].

1.1.2 Polarité et polarisation spontanée

Le décalage selon l'axe c des deux sous-réseaux hexagonaux induit une asymétrie de la structure cristalline selon cet axe. On distingue donc deux polarités possibles du cristal lors de la croissance de nitrures d'éléments III selon l'axe \vec{c} , comme indiqué sur la figure I.2. On parle de polarité « métal » lorsque la liaison selon l'axe c de l'élément III vers l'azote est orientée selon la direction de croissance du matériau (a). Dans le cas contraire, on parle de polarité « azote » (b). Il est néanmoins possible de croître ces matériaux selon d'autres orientations, dites « non-polaires » ou « semi-polaires » en fonction de l'angle entre la direction de croissance et l'axe c du cristal [27, 28]. L'asymétrie de la structure wurtzite est à l'origine d'un décalage des barycentres des charges correspondant aux atomes d'élément III (cations) et d'azote (anions). Il en résulte une polarisation spontanée, notée (\vec{P}_{SP}) , au sein de la structure due à la formation de dipôles orientés selon la direction des liaisons III-N. Bien que ces charges locales s'annulent à travers le volume du matériau, ce n'est pas le cas aux interfaces (surface ou hétérojonction avec un autre matériau). Ainsi, on observe la formation de plans de charges de signes opposés de part et d'autre du cristal [29]. Soumis à une contrainte, comme dans le cas de l'hétéroépitaxie,

la maille cristalline d'un nitrure d'élément III se verra déformée, amenant la formation d'un champ de polarisation piézoélectrique \vec{P}_{PE} parallèle à \vec{P}_{SP} [30]. Sous l'effet d'une contrainte en tension, le champ \vec{P}_{PE} adopte le même sens que \vec{P}_{SP} , tandis qu'en compression, il sera de sens contraire [31].

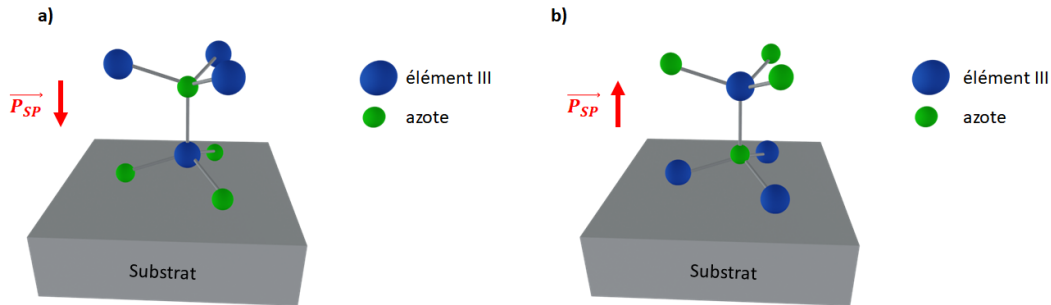


Figure I.2 : Schémas des polarités (a) métal et (b) azote dans la structure wurtzite des nitrures d'éléments III.

1.2 Propriétés de l'alliage d'InGaN

1.2.1 Propriétés optiques

L'alliage d'InGaN peut être vu comme une solution solide de GaN et d'InN. Ces deux matériaux étant des semi-conducteurs à bande-interdite directe, il en va de même pour l'alliage d'InGaN. La valeur de sa bande-interdite directe est alors directement dépendante de sa concentration relative en gallium et indium. Néanmoins, il n'est pas possible d'utiliser une simple loi de Vegard pour déterminer l'énergie de la bande interdite. Cette loi doit être complétée par un paramètre de courbure, représentant l'écart par rapport à une loi de Vegard classique, selon la formule suivante dans le cas d'une couche relaxée :

$$E_g^{InGaN}(x) = E_g^{GaN} \cdot (1 - x) + E_g^{InN} \cdot x - b \cdot x \cdot (1 - x) \quad (1.1)$$

avec x la fraction atomique en indium dans l'alliage, E_g^{GaN} la valeur de la bande interdite du GaN (3,437 eV [32]), E_g^{InN} la valeur de la bande interdite de l'InN (0,675 eV [33]) et b le paramètre de courbure ayant été estimé à des valeurs allant de 0,4 à 4,0 eV [34–38]. Il apparaît alors que la gamme d'émission des alliages d'InGaN peut couvrir l'entièreté du spectre visible, comme le montre la figure I.3. Cependant, les substrats conventionnellement utilisés pour la croissance de ce matériau présentent un fort désaccord de paramètre de maille, notamment lorsque de fortes concentrations d'indium dans l'alliage sont incorporées. Ainsi, la figure I.3 met en évidence la différence de paramètre de maille théorique entre l'InGaN et différents substrats en fonction de la concentration en indium. Nous verrons par la suite les problématiques engendrées par la contrainte en compression dans les alliages d'InGaN due à la différence de paramètre de maille avec leurs substrats hôtes.

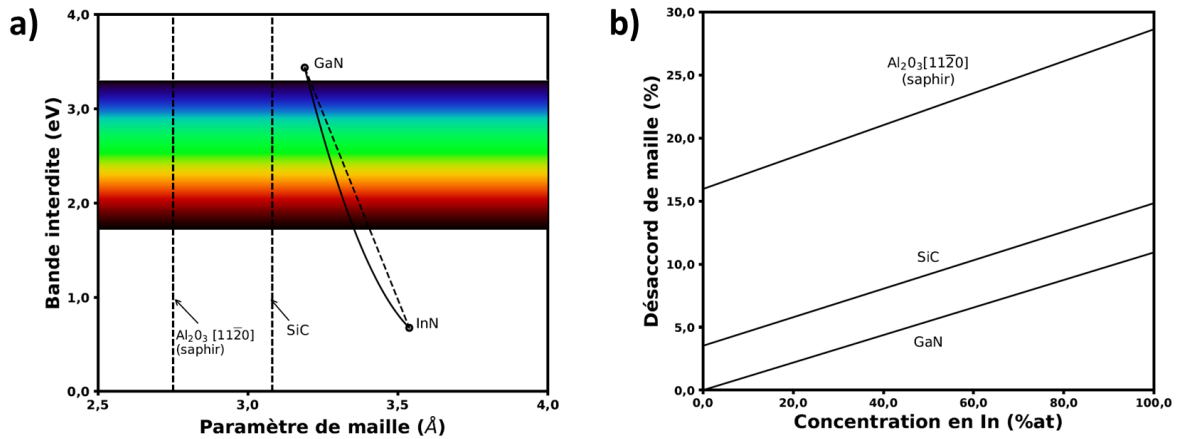


Figure I.3 : (a) Energie de bande interdite en fonction du paramètre de maille pour l'alliage d'InGaN. (b) Désaccord de paramètre de maille entre l'InGaN et différents substrats de croissance en fonction de la concentration en indium dans l'alliage.

1.2.2 Miscibilité de l'indium

L'incorporation d'indium dans un alliage d'InGaN est une des préoccupations majeures quant à la réalisation de dispositifs émetteurs de lumière (LED, micro-LED) à grandes longueurs d'onde. En effet, il faut une concentration atomique en In de 40 % pour obtenir une longueur d'onde d'émission de l'alliage à 630 nm [16]. Cependant, des calculs thermodynamiques prévoient qu'un alliage d'InGaN se trouve être instable sur la quasi totalité de sa gamme de composition à température ambiante [39]. Ainsi, la figure I.4 présente un diagramme de phase binaire GaN-InN (pour un matériau massif) en fonction de la température et met en évidence deux courbes délimitant cette instabilité. La courbe en trait plein, appelée binodale, représente la température limite de stabilité de l'alliage en fonction de sa composition. Pour des températures supérieures à cette courbe en fonction de la composition (mais inférieures à la température de fusion de l'alliage), l'alliage est stable sous forme d'une solution solide. En dessous, il devient métastable et peut se décomposer en deux phases respectivement riches en indium et en gallium si une énergie suffisante est apportée au système. En dessous de la deuxième courbe en pointillés, dite spinodale, l'alliage n'est plus stable et se décompose en deux phases distinctes. Ces deux courbes se rejoignent en une température appelée température critique, estimée à 1250 °C. Les calculs thermodynamiques permettant ces observations ne sont toutefois pas directement applicables à la problématique de dépôts en couches minces, qui se font habituellement hors équilibre thermodynamique. Néanmoins, ils rendent compte du manque de miscibilité de l'indium dans un alliage d'InGaN et peuvent expliquer des phénomènes de séparation de phase observés expérimentalement dans des couches d'InGaN pendant la croissance [40] ou après un recuit post-croissance [41]. Des calculs thermodynamiques prenant en compte la contrainte dans l'alliage tendent à démontrer que la stabilité du matériau serait accrue lorsque ce dernier est en compression, ce qui permettrait d'incorporer plus d'indium [42]. Ces modèles essaient de refléter de manière plus réaliste les caractéristiques de l'alliage d'InGaN sous contrainte notamment. Cependant, ils occultent d'autres problématiques liées à l'épitaxie de ces matériaux (ségrégation de l'In en surface, cf. section I.1.2.3) et se retrouvent éloignés de la réalité.

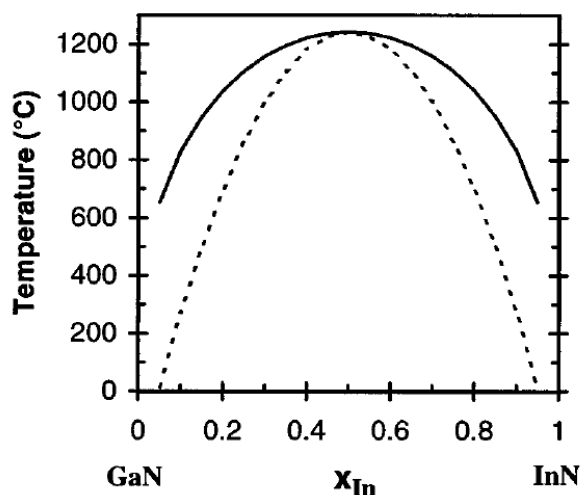


Figure I.4 : Diagramme de phase binaire GaN-InN présentant la courbe de décomposition binodale (trait plein) et spinodale (pointillés) [39].

Ainsi, il a été récemment démontré expérimentalement et corroboré théoriquement que lors de la croissance d'une monocouche d'InGaN cohérente (sans relaxation plastique) sur GaN, il n'était pas possible d'incorporer plus de 25% d'indium dans l'alliage [43]. En effet, des observations faites par diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED, de l'anglais *reflection high-energy electron diffraction*) au cours de la croissance par épitaxie par jets moléculaires (EJM) montrent la formation d'une monocouche d'InGaN adoptant une reconstruction de surface jamais identifiée auparavant. Ces observations sont confirmées par des images en microscopie électronique en transmission (TEM, de l'anglais *transmission electron microscopy*) après croissance. Cette reconstruction de surface possède dans l'étude une concentration d'indium limitée à 25% pour les différentes conditions de croissance utilisées. Cette limite d'incorporation est expliquée par calculs selon la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, de l'anglais *density functional theory*). Il est toutefois légitime de penser qu'une diminution de la contrainte dans l'alliage permette d'outrepasser cette limite. Cette valeur a d'ailleurs encore plus récemment été dépassée par les auteurs ayant d'abord établi cette limite théorique [44].

1.2.3 Inhomogénéités de composition

La limite de miscibilité de l'indium dans les alliages d'InGaN évoquée précédemment est à l'origine d'inhomogénéités de compositions dans ces derniers. Des inhomogénéités et des séparations de phases ont été observées par diffraction des rayons X (DRX) dans des alliages que ce soit par croissance en EJM [40, 45] ou bien épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (EPVOM) [46, 47]. D'autre part des ségrégations à bien plus petite échelle ont pu être identifiées par sonde atomique tomographique (APT) [48], révélant des structures riches en indium de l'ordre de quelques nanomètres [49]. Il est intéressant de noter que de nombreuses publications présentant des agrégats nanométriques d'indium en TEM se sont révélées être l'objet d'observations erronées provenant d'un endommagement du matériau par le faisceau d'électrons [50]. D'autre part, des inhomogénéités de composition ont été mises en évidence selon l'épaisseur de

films minces [51–53] et attribuées à un effet de ségrégation de l'indium en surface (« pulling effect ») qui peut être mis en parallèle avec les observations de Lymperakis et al. [43] sur la limite d'incorporation de l'indium. En effet, ce phénomène de ségrégation est expliqué par la différence de rayon de covalence entre le gallium (1,26 Å) et l'indium (1,44 Å). L'incorporation d'indium en substitution aux atomes de gallium dans la maille cristalline tend à déformer le réseau. Afin de minimiser l'énergie de déformation, les atomes d'indium se voient repoussés hors de la maille et ségrègent en surface. Il a été démontré thermodynamiquement que cet effet dépend fortement de la contrainte [54]. Ainsi, une contrainte en tension dans la couche d'InGaN permet d'améliorer l'incorporation d'indium, tandis qu'une contrainte en compression l'inhibe. Cela se traduit expérimentalement par des différences de concentration en indium à travers l'épaisseur du film lors de la relaxation progressive du matériau.

1.2.4 Défauts structuraux

On distingue des défauts de natures variables dans les nitrures d'éléments III au même titre que n'importe quel autre matériau cristallin. On retrouve des défauts ponctuels (0D), linéaires (1D), planaires (2D) et volumiques (3D).

i Défauts ponctuels

Les défauts ponctuels correspondent à des défauts au niveau atomique, c'est-à-dire une lacune d'atome à une position donnée dans le cristal, la substitution d'un atome par un autre ou bien la présence d'un atome en position interstitielle. Ces défauts jouent un rôle important sur les propriétés optiques des nitrures d'éléments III. Ils ont été étudiés intensivement et des revues détaillées peuvent être trouvées dans la littérature [55]. Dans l'attribution des différentes bandes d'émission du GaN et de l'InGaN dues aux défauts, on retrouve la question de l'origine de la bande jaune. Cette large bande d'émission avec un maximum situé aux alentours de 2,2 eV, présentée en figure I.5, fut d'abord attribuée à des lacunes de gallium dans le cristal (notées V_{Ga}) [56]. Il est récemment apparu qu'elle provienne d'atomes de carbone en substitution d'azote (notés C_N) [57] ou de complexes associés [58].

ii Défauts linéaires

Les défauts linéaires propres aux matériaux cristallins sont appelés dislocations. Il existe trois natures de dislocations différentes, toutes caractérisées par leur direction (ligne de dislocation) et la déformation qu'elles engendrent (vecteur de Burgers, noté \vec{b}). On retrouve ainsi :

- les dislocations coin, dont le vecteur de Burgers est perpendiculaire à la ligne de dislocation ;
- les dislocations vis ayant un vecteur de Burgers parallèle à la ligne de dislocation ;
- les dislocations mixtes ayant une composante coin et vis simultanément.

Une représentation schématique, en figure I.6, met en évidence une dislocation vis dont la ligne

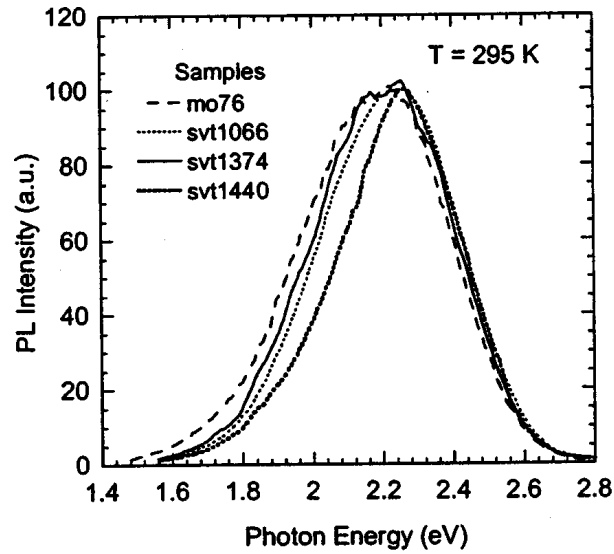


Figure I.5 : Spectres de photoluminescence (PL) normalisés en intensité de la bande jaune de couches de GaN déposées par EPVOM (mo76) et EJM (svt1066, svt1374, svt1440)[55].

de dislocation passe par le point A et une dislocation coin dont la ligne de dislocation passe par le point B. Leurs lignes de dislocations sont en traits pleins. De A à B, une ligne en pointillés symbolise une dislocation mixte ayant une composante vis et coin simultanément.

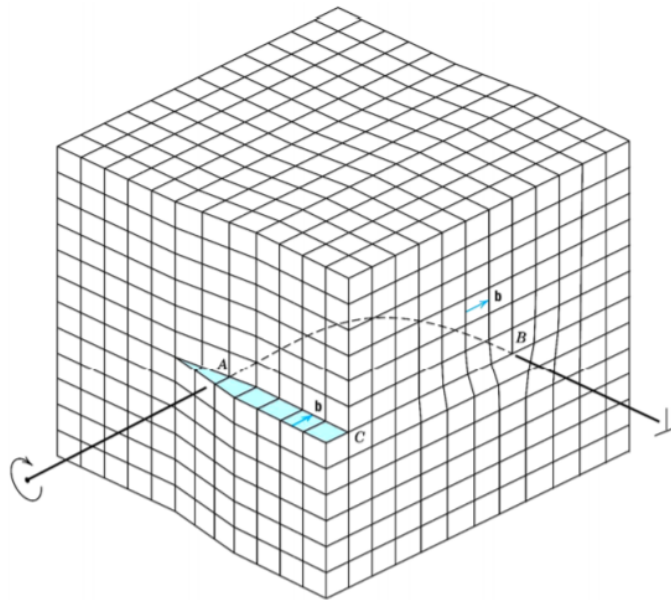


Figure I.6 : Schéma de dislocations vis, coin et mixte[59].

Dans le cas de l'hétéroépitaxie d'un matériau sur un substrat de paramètre de maille différent, la maille cristalline du matériau déposé se voit contrainte et se déforme. La relaxation plastique de cette contrainte se fait par la génération de dislocations qui permettent au cristal de retrouver son paramètre de maille originel [60]. Ces dislocations trouvent leur origine au niveau de plans de glissement selon des directions cristallines particulières. Les plans de glissement correspondent

aux plans avec la plus grande densité atomique tandis que les directions de glissement sont les directions d'un plan de glissement selon lesquelles les distances interatomiques sont les plus faibles. Les plans de glissement principaux associés à la structure wurtzite de l'alliage d'InGaN sont présentés en figure I.7.

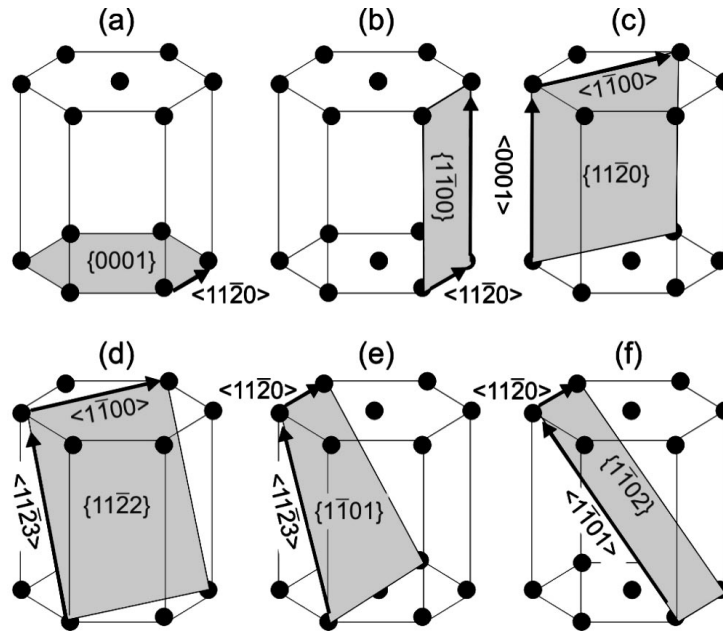


Figure I.7 : Plans et directions de glissement associés au réseau hexagonal compact [61].

Les dislocations dites traversantes sont générées selon la direction de croissance du matériau et s'étendent jusqu'à sa surface [62]. Il a été démontré par des observations TEM que ces dislocations sont majoritairement à caractère coin ou mixte, tandis que seulement 1% sont de type vis [63]. Grâce à leur mobilité, ces dislocations ont tendance à s'agréger au voisinage des joints de coalescence dans le film [64]. D'autre part, il est possible d'observer des dislocations non traversantes orientées dans le plan de la couche épitaxiée sous la forme de réseaux de dislocation, donnant l'impression de hachures lors de leur observation en TEM ou en cathodoluminescence (CL) [61, 65], comme mis en évidence dans la figure I.8. La densité de ces dislocations apparaît liée à la densité de dislocations traversantes. Ainsi, une faible densité de dislocations traversantes favorise leur formation [66]. Il a été démontré que les dislocations agissent comme centres de ségrégation de l'In [67, 68] du fait de la contrainte en tension qui règne à leur voisinage. Quand elles sont de type vis, les dislocations peuvent initier une séparation de phase dans l'alliage d'InGaN [69]. Enfin, les dislocations sont des centres de recombinaisons non radiatifs des porteurs dans l'InGaN [70, 71] et dégradent les performances des dispositifs optiques pouvant être réalisés.

iii Défauts planaires

Les défauts bidimensionnels pouvant être observés dans l'InGaN sont des fautes d'empilement [72–75], correspondant à l'insertion de plans de structure cubique (structure zinc blende) au coeur du cristal hexagonal [76], et des inversions de domaines [77]. La structure cubique au niveau des fautes d'empilement explique l'observation de propriétés optiques particulières [78].

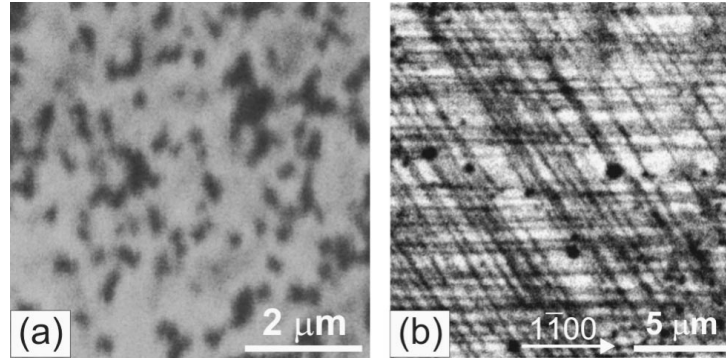


Figure I.8 : Images d'intensité de CL en vue plane de couches d'InGaN sur (a) template GaN/saphir et (b) template GaN déposées par ELOG (de l'anglais *epitaxial lateral overgrowth*) sur saphir [61]. La couche déposée sur GaN (ELOG) présente un réseau de dislocations donnant l'impression de hachures.

iv Défauts volumiques

Les couches minces d'alliages d'InGaN présentent fréquemment des défauts volumiques se trouvant exclusivement en surface et prenant la forme de pyramides inversées à base hexagonale dont les facettes appartiennent à la famille de plan $\{101\bar{1}\}$ [79]. Quand ils sont observés selon une coupe transversale, dont un exemple est présenté en figure I.9, ils apparaissent comme un creux en forme de "v", d'où la dénomination usuelle *v-pit* en anglais. Ces défauts proviennent de l'émergence de dislocations ou bien de joints de faute d'empilement jusqu'en surface de la couche [80–82]. Leur formation serait due à la présence d'atomes d'In en surface d'une couche contrainte et au voisinage d'un défaut linéaire comme une dislocation, en lien avec les phénomènes de ségrégation vus précédemment. Ces atomes s'arrangeraient favorablement selon des surfaces $\{101\bar{1}\}$, par substitution avec des atomes de Ga, par rapport à une surface $\{0001\}$. Ce mécanisme permet de relâcher élastiquement la contrainte emmagasinée dans l'alliage au fur et à mesure de sa croissance. L'émission optique au niveau d'un tel défaut en "v" se voit grandement modifiée notamment au sommet de la pyramide inversée où réside une plus forte concentration en In, entraînant localement une émission à plus grande longueur d'onde tandis que sur les facettes semi-polaires la longueur d'onde d'émission est plus faible du fait d'une incorporation d'In plus faible [83].

2 Croissance épitaxiale de l'InGaN

Les couches minces d'alliages d'InGaN sont majoritairement crues par EPVOM ou bien EJM. Une des difficultés majeures lors de la croissance d'InGaN provient de la faible énergie de la liaison In-N [84, 85] facilitant la désorption de l'InN [86]. Il est ainsi nécessaire de croître le matériau à basse température. Plus cette température sera basse, plus l'incorporation d'In dans l'alliage sera favorisée que ce soit en EPVOM [87] ou en EJM [88]. Cependant, une diminution trop importante de la température de croissance peut entraîner la formation de gouttelettes métalliques en surface de la couche, limitant l'incorporation d'In et dégradant la morphologie de l'alliage [89–91]. Un deuxième paramètre crucial pour la croissance de l'InGaN est le rapport

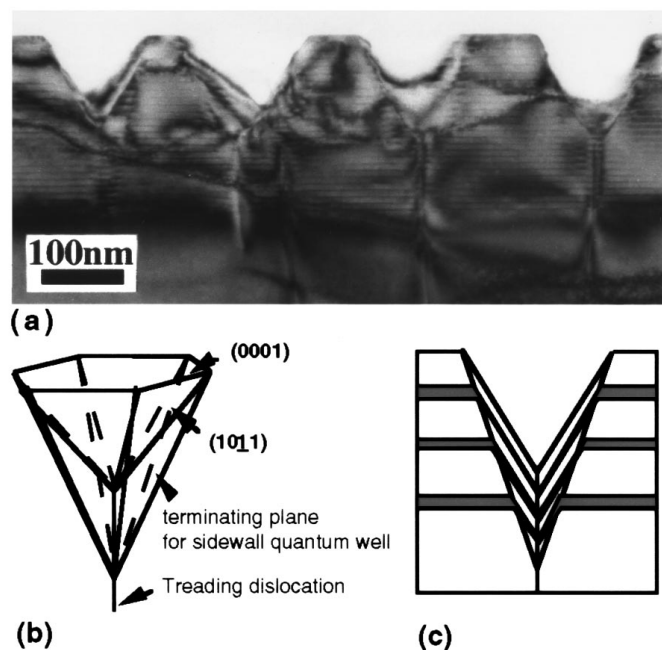


Figure I.9 : (a) Image TEM d'une coupe transversale dans un réseau de puits quantiques InGaN/GaN présentant des défauts en "v". (b) Représentation schématique en perspective d'un tel défaut défini par les plans $\{10\bar{1}0\}$. (c) Représentation en coupe du même défaut dans le cas d'un réseau de puits quantiques montrant l'inclinaison des différentes couches de l'empilement au niveau du creux [80].

V/III (azote/métal). Un rapport V/III trop faible conduit à un manque de N réactifs en surface de l'échantillon. Ceci entraîne la formation de gouttelettes métalliques évoquées précédemment ce qui limite l'incorporation d'In dans l'InGaN. Cette problématique se retrouve notamment lorsque le précurseur d'azote utilisé est l'ammoniac, comme en EPVOM ou en EJM dans certains cas, car sa dissociation est fortement limitée à basse température [92–94]. Il convient alors d'utiliser un rapport V/III élevé pour éviter ce cas de figure et augmenter l'incorporation d'In dans l'alliage [95, 96]. Le rapport In/Ga pendant la croissance joue aussi un rôle important dans l'incorporation d'In. L'augmentation du flux d'espèces apportant de l'In en surface de l'échantillon permet d'augmenter l'incorporation de cet élément [89]. Cet effet s'observe dans une certaine mesure et lorsque le rapport In/Ga atteint un certain point, la concentration en In incorporé se stabilise et peut même diminuer lors de l'augmentation encore plus importante de ce rapport. Enfin, la diminution de la vitesse de croissance peut aussi permettre d'améliorer l'incorporation d'In dans l'alliage en augmentant le rapport V/III [97, 98]. Ceci se manifeste aussi pour un rapport constant In/Ga où une diminution du flux total d'espèces métalliques, donc de la vitesse de croissance, augmente l'incorporation d'In dans l'alliage [99].

Pour ces raisons, les concentrations en In atteignables dans l'InGaN peuvent varier en fonction de la technique de croissance. Ainsi, la concentration en In est alors actuellement limitée à 46% par EJM à l'ammoniac [100] du fait de la mauvaise dissociation du NH_3 à basse température. En revanche, l'utilisation d'un plasma de N_2 avec cette même technique de croissance permet de couvrir la totalité de la gamme de compositions [101–103]. En effet, il est possible

d'obtenir une grande quantité de N réactifs indépendamment de la température de croissance grâce à l'utilisation du plasma. De plus, il a été démontré que l'augmentation du flux d'espèces réactives apportées par le plasma à température de croissance constante permet d'améliorer l'incorporation d'In dans l'alliage [104]. Dans le cas de l'EPVOM, malgré l'utilisation de NH_3 , il est possible d'atteindre n'importe quelle concentration en In dans l'InGaN [105–108]. Ceci s'explique par la faible pression de vapeur saturante de l'InN [109, 110] qui nécessite donc l'augmentation de la pression (pendant la croissance) comme cela est possible en EPVOM à la différence de l'EJM (qui s'opère sous ultra-vide). Cette augmentation de la pression dans la chambre de croissance a pour conséquence de favoriser l'incorporation d'In dans l'alliage [111]. Les couches minces à fortes concentrations en In obtenues en EJM et en EPVOM sont néanmoins très inhomogènes en composition et de qualités médiocres. Un autre paramètre pouvant jouer un rôle concernant l'incorporation d'In dans l'InGaN est la présence d'hydrogène dans le réacteur qui réduit cette incorporation [112–114].

3 Utilisation de l'InGaN pour une émission à grande longueur d'onde

3.1 Etat de l'art des micro-LEDs rouges à base d'InGaN

La problématique majeure de la croissance d'InGaN, en dehors de l'aspect thermodynamique, provient de la contrainte dans la couche, ce qui limite l'incorporation en indium et diminue la qualité cristalline de celle-ci. Il apparaît alors primordial de minimiser ces effets de contraintes pour espérer réaliser un dispositif émissif performant.

Une première approche développée pour la fabrication de LEDs rouges à base d'InGaN consiste, en l'amélioration de la structure de puits quantiques du dispositif. Ainsi, l'insertion d'une couche interfaciale d'AlGaN dans le réseau de puits quantiques d'InGaN à 30 % en indium avec des barrières d'InGaN à moins d'1 % en indium a permis à l'entreprise Toshiba d'améliorer l'efficacité de ses LEDs émettant dans le rouge [115]. En effet, la croissance d'une couche d' $\text{Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{N}$ à 90 % après un puits quantique permet d'améliorer la morphologie de surface de la barrière déposée par la suite, permettant ainsi d'améliorer la croissance du puits quantique suivant. Cela s'explique par un effet de compensation de contrainte entre l'InGaN en compression sur le GaN et l'AlGaN en tension [116]. Cette amélioration de la morphologie de surface des couches du réseau de puits quantiques aboutit à l'amélioration de l'émission de la LED émettant à environ 630 nm, présentée en figure I.10.

Une autre approche se focalise sur la diminution de la contrainte dans la structure entière de la LED. Il a ainsi été montré que l'utilisation d'une couche tampon de GaN épaisse (allant jusqu'à 8 μm) sur substrat de saphir permet de diminuer la contrainte résiduelle dans la structure d'une LED émettant à 633 nm [117]. Cela a permis récemment de démontrer la fabrication de réseaux de LEDs rouges, vertes et bleues de 17 x 17 μm^2 de taille [118]. Pour diminuer la contrainte dans l'empilement d'une structure LED, il est aussi possible d'utiliser un substrat avec un paramètre de maille le plus proche possible de l'InGaN d'une composition donnée. La fabrication de pseudo-substrats d'InGaN (appelés InGaNOS) à 8 % en indium par l'entreprise Soitec a rendu possible

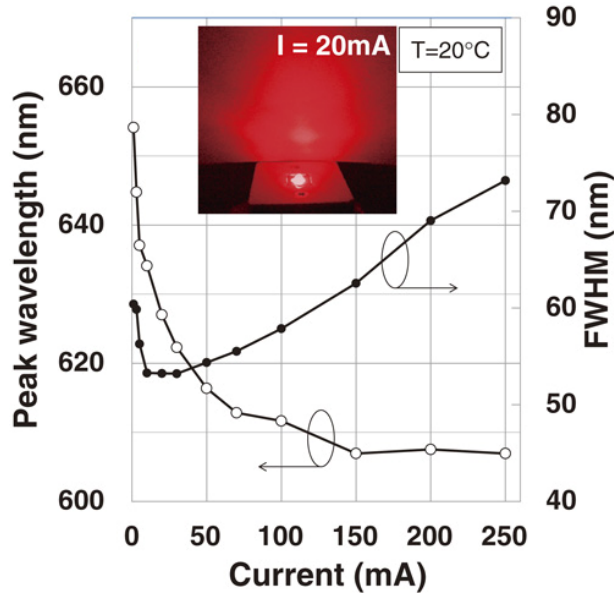


Figure I.10 : Pic de longueur d'onde d'électroluminescence d'une LED rouge à base d'InGaN et sa largeur à mi-hauteur en fonction du courant d'injection. L'image en encart montre une photographie de cette LED lors de l'expérience [115].

la réalisation de micro-LEDs rouges carrées de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ [119] puis circulaires de $10 \mu\text{m}$ de diamètre [20] par le CEA-LETI, présentées en figure I.11, avec une émission centrée autour de 625 nm. La fabrication d'un tel dispositif est rendue possible par une incorporation d'indium facilitée dans l'alliage [120] et une génération de défauts en "v" limitée [121, 122]. De la même manière, des substrats de ScAlMgO_4 (SCAM), ayant un paramètre de maille dans le plan équivalent à celui de l'InGaN à 17% en indium, ont permis l'obtention de puits quantiques d'InGaN émettant dans le rouge [123].

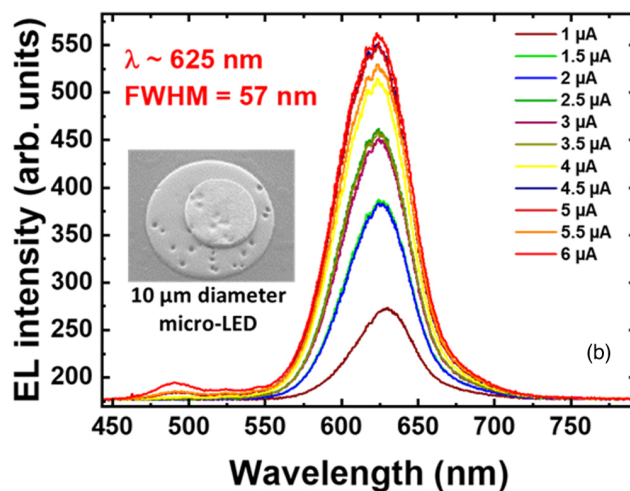


Figure I.11 : Spectres d'électroluminescence d'une structure de LED rouge à base d'InGaN de $10 \mu\text{m}$ de diamètre émettant à 625 nm pour différents courants d'injection. L'encart présente une image en microscopie électronique à balayage en vue plane de la structure [20].

Ces substrats InGaNOS et SCAM n'étant que très peu disponibles, d'autres approches sont envisagées pour diminuer la contrainte générée dans l'InGaN par le substrat. La porosification électrochimique de couches tampons de GaN dopées permet par exemple de s'en servir comme pseudo-substrat compliant pour la croissance d'InGaN [124]. Cette approche a permis à l'université de Californie à Santa Barbara de réaliser des LEDs rouges de $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ [19] dont la taille est compatible avec des applications de micro-écrans. La figure I.12.a met en évidence la différence de longueur d'émission entre deux structures LEDs crues sur GaN poreux ou non. La réduction de la contrainte générée par la couche de GaN poreux servant de substrat permet une meilleure incorporation d'indium dans les différentes couches d'InGaN de l'empilement et donc une émission à plus grande longueur d'onde. Les figures I.12.b et c montrent l'électroluminescence des structures LEDs déposées respectivement sur GaN poreux et non poreux. L'émission de la LED sur GaN poreux est centrée autour de 646 nm à $5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ contre 590 nm pour la LED sur GaN non poreux. L'entreprise Porotech (émergent de l'université de Cambridge) a annoncé en octobre 2021 la réalisation du premier micro-écran rouge (émettant à 640 nm) de 1,4 cm de diagonale pour une résolution de 960 x 540 [125].

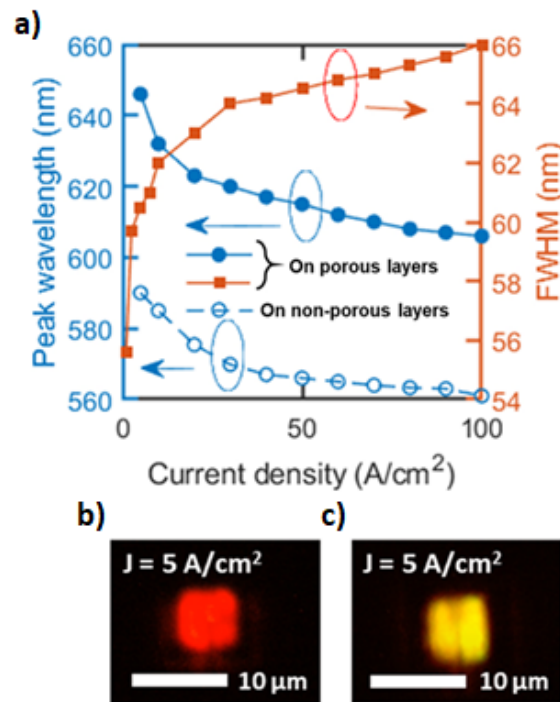


Figure I.12 : (a) Pic de longueur d'onde d'électroluminescence de micro-LEDs à base d'InGaN de $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ sur GaN poreux et non poreux et largeur à mi-hauteur de l'émission de la LED sur GaN poreux. Électroluminescence des LEDs sur (b) GaN poreux et (c) non poreux [19].

Enfin, une dernière approche consiste en l'utilisation de GaN dopé par des terres rares tel que l'euporium pour obtenir une émission dans le rouge tout en s'affranchissant des problématiques liées à la croissance d'InGaN. De plus amples détails concernant le principe de fonctionnement de l'émission et les perspectives liées à la fabrication de dispositifs à base de GaN dopé à l'euporium peuvent être trouvés dans la littérature [126].

Les différents axes d'études présentés ci-dessus, concernant la réalisation de LEDs rouges, reposent sur la croissance de couches minces (planaires) sur la totalité de la surface du substrat utilisé. Cependant, des méthodes d'épitaxie sélective pour la réalisation d'îlots ou de fils d'InGaN permettent d'incorporer dans les structures une forte concentration en indium tout en préservant une bonne qualité cristalline [127]. On retrouve ainsi des micro-pyramides à bases hexagonales [128] ou bien des nano et micro fils [129–131] émettant dans le rouge.

Les rendements actuels des LEDs à base d'InGaN diminuent drastiquement avec l'augmentation de leur longueur d'onde d'émission [16]. En effet, le meilleur rendement quantique externe (EQE, de l'anglais *external quantum efficiency*) pour des LEDs jaunes atteint de nos jours 25,5 % à 560 nm [132] tandis que celui-ci diminue dans le orange vers 6,5 % à 592 nm [133] et atteint dans le rouge 2,9 % à 629 nm [115] et 0,82 % à 675 nm [134].

3.2 Intérêts et enjeux de la croissance sur matériaux 2D

Les récentes avancées dans la synthèse des matériaux 2D [22], tel que le graphène [135] et les dichalcogénures de métaux de transition [136], et l'intérêt grandissant qu'ils suscitent au niveau de leurs propriétés intrinsèques ont contribué au développement de la croissance dénommée épitaxie ou croissance van der Waals. Elle repose sur l'absence de formation de liaisons chimiques entre le substrat de croissance et le matériau déposé [137]. Les matériaux 2D sont alors des substrats et des matériaux de dépôts de choix pour effectuer ce genre de croissances. Ainsi la figure I.13 présente un schéma de principe de l'épitaxie d'un matériau sur un substrat massif recouvert d'une couche de matériau 2D. Ici, le paramètre de maille a_2 du matériau épitaxié est supérieur à celui du substrat a_1 . Lors de l'épitaxie directe sur ce substrat, le paramètre de maille du matériau épitaxié est contraint par le substrat et se réduit à la même valeur a_1 dans le plan, ayant pour conséquence de dilater la maille du cristal dans la direction de croissance ($c_3 > c_2$). Grâce à l'intercalation d'une couche de matériau 2D à l'interface, aucune liaisons chimiques ne devraient se former entre les trois matériaux en présence. Cela doit avoir pour conséquence d'entraîner la conservation des paramètres de mailles respectifs et donc potentiellement nullifier la contrainte due à la différence de paramètres de maille entre les différents matériaux de l'empilement [138].

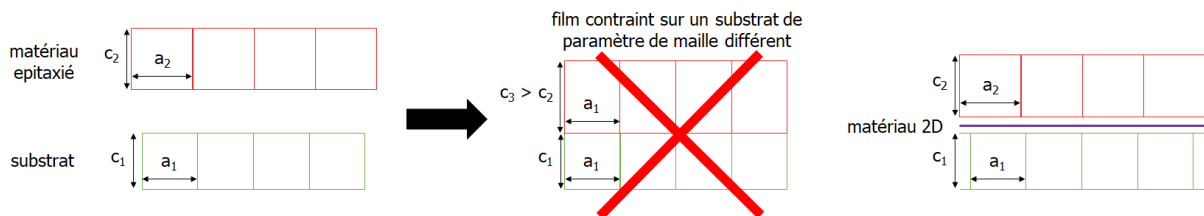


Figure I.13 : Schéma de principe de l'intérêt de l'épitaxie sur matériau 2D par rapport à l'épitaxie conventionnelle.

D'autre part, la faible énergie d'interaction entre le substrat et le matériau épitaxié, régie par des forces de van der Waals, devrait permettre de séparer facilement la couche épitaxiée en vue de son potentiel transfert sur un substrat hôte différent [139–141] (par exemple un matériau polymère pour des applications en électronique flexible [142]). Le substrat de croissance peut

ainsi être réutilisé sur plusieurs cycles [143].

En dépit de l'absence de liaisons chimiques entre le matériau épitaxié et le substrat massif sous-jacent à la couche 2D, il a été démontré qu'une relation d'épitaxie pouvait être préservée entre le substrat et le matériau épitaxié [144] notamment lors de la croissance de GaAs sur GaAs, GaN sur GaN et LiF sur LiF par intercalation de graphène. Il a été démontré que cet ordre cristallin obtenu à travers le matériau 2D dépend de deux facteurs majeurs : la distance entre le matériau épitaxié et le substrat massif, et la polarité des matériaux mis en jeu. Comme le montre la figure I.14, l'épitaxie de GaN sur un substrat de GaN à travers deux couches de graphène permet d'obtenir une couche avec une seule orientation cristallographique selon la direction hors plan, tandis que dans le cas de la croissance de GaAs sur un substrat de GaAs, pour la même épaisseur de graphène, on obtient une couche polycristalline. Ceci est expliqué par la différence de polarité entre le GaN et le GaAs. Celle-ci est synonyme d'une différence de potentiel électrostatique de surface qui semble gouverner la relation d'épitaxie à distance (ou *remote epitaxy* en anglais).

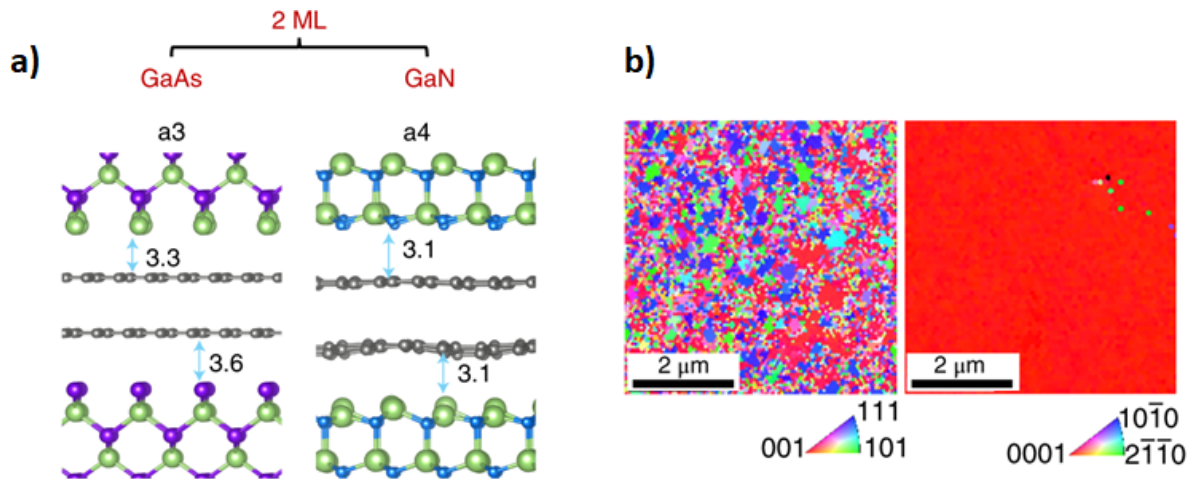


Figure I.14 : (a) Structure atomique de l'empilement GaAs/Gr/GaAs et GaN/Gr/GaN avec deux couches atomiques de graphène à l'interface entre le substrat et le matériau épitaxié. (b) Cartographie de l'orientation cristalline hors plan (perpendiculaire à la surface de l'échantillon) des couches de GaAs (à gauche) et GaN (à droite) par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD, de l'anglais *electron backscatter diffraction*) [144].

Dans le cas de l'épitaxie de GaN sur GaN avec du graphène à l'interface, une épitaxie ordonnée est possible avec une ou deux couches atomiques de graphène, mais à partir de trois, un désordre apparaît dans le film synthétisé. Enfin, la polarité du matériau bidimensionnel à l'interface semble aussi être cruciale. Ainsi, l'utilisation de nitrure de bore hexagonal (h-BN) à l'interface GaN/GaN semble partiellement masquer le champ électrostatique du substrat de GaN à partir d'une monocouche d'h-BN tout en contribuant à orienter partiellement le cristal de GaN du fait de sa propre polarité. À partir de trois monocouches de h-BN, seul ce dernier contribue à l'orientation du cristal de GaN déposé. Cet effet est mis en évidence en figure I.15.

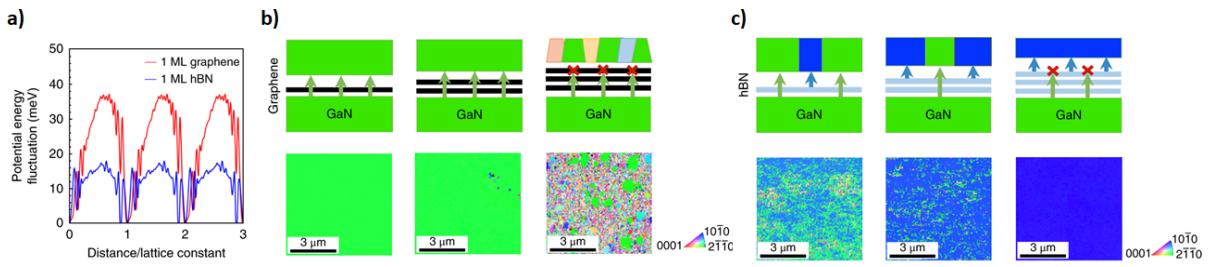


Figure I.15 : (a) Fluctuation du potentiel électrostatique provenant du substrat de GaN à travers une couche atomique de graphène ou d'h-BN. La distance exprimée en abscisse est relative au paramètre de maille du GaN selon la direction étudiée. (b) Structure de l'empilement de GaN/graphène/GaN pour 1, 2 et 3 couches atomiques de graphène et cartographies EBSD associées. (c) Structure de l'empilement de GaN/h-BN/GaN pour 1, 2 et 3 couches atomiques de h-BN et cartographies EBSD associées [144].

3.3 Etat de l'art actuel de la croissance de III-N sur matériaux 2D

La problématique de la contrainte étant au cœur des enjeux de la fabrication des μ -LEDs à base de nitrures d'éléments III, la croissance de ces alliages sur des matériaux bidimensionnels suscite un fort intérêt. À cela s'ajoute le potentiel applicatif pour la fabrication d'écrans sur des surfaces flexibles, rendant ainsi la thématique attrayante. On peut donc retrouver dans la littérature l'étude de la croissance de couches de nitrures d'éléments III principalement sur graphène [145–148] de par sa plus grande disponibilité mais aussi sur h-BN [149, 150]. D'autres études plus spécifiques s'intéressent aux premiers instants de la croissance et se focalisent sur la nucléation de nitrures d'éléments III sous forme d'îlots [151–153] ou bien de micro et nano-fils [154–157]. L'analyse par spectroscopie Raman de couches de graphène après nucléation d'éléments III par EJM assistée par plasma révèle ainsi la formation de défauts à partir desquels s'amorce la croissance [152, 156]. La figure I.16 montre que la nucléation de GaN se produit préférentiellement le long de lignes localisées au niveau des bords de marche du substrat sous-jacent au graphène. Le spectre Raman du graphène après nucléation, en figure I.16.d, présente un pic D relié à la présence de défauts structuraux dans le réseau du graphène. Ceux-ci se localisent au niveau du bord de marche (position 2) où nucléé préférentiellement le GaN formant une bande de croissance. La formation de ces défauts est due à l'exposition à un plasma avant ou pendant la croissance du GaN. Un comportement de nucléation similaire est observé lors de la croissance de fils de GaN par EPVOM [154]. Dans ce cas, l'exposition du graphène à haute température (1200 °C) sous ammoniac (NH_3) induit la formation de défauts par incorporation d'atomes d'azote directement dans le réseau du graphène [158].

Dans le cas de l'EJM assistée par plasma d'azote, une voie d'amélioration pour réduire la génération de défauts dans le graphène consiste à utiliser une méthode de croissance pulsée [159]. Elle s'articule autour de cycles consécutifs d'introduction de gallium, pour couvrir la surface du graphène, suivie de la croissance de GaN (introduction de gallium et ouverture du plasma). La couche de métal recouvrant l'échantillon permet de réduire la dégradation du graphène en réduisant son exposition au plasma d'azote. D'autre part, lors de la croissance de GaN sur graphène

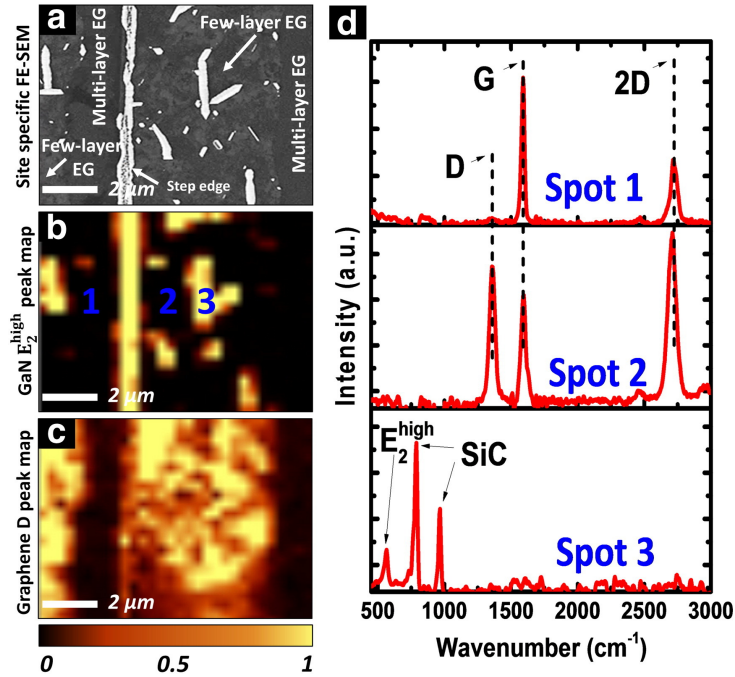


Figure I.16 : (a) Image en vue plane en microscopie électronique à balayage (MEB) d'îlots de GaN déposés par EPVOM à 900 °C sur du graphène. Cartographies Raman des pics (b) E_2^{high} du GaN et (c) D du graphène associées à la région présentée sur l'image MEB. (d) Spectres Raman du graphène extraits aux positions 1, 2 et 3 indiquées en (b) [152].

par EPVOM, il a été démontré la possibilité de croître des germes de dimension micrométrique sans endommagement du graphène [153]. Au cours de ces travaux, deux morphologies d'îlots en formes de pyramides à base hexagonale ou triangulaire ont pu être identifiées lors de l'étape de nucléation comme le montre la figure I.17.a. Des observations en microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) selon une coupe transversale des deux types d'îlots ont permis de comprendre l'origine de la différence de mode de nucléation. Les figures I.17.b à d obtenues sur l'îlot à base hexagonale révèlent qu'au centre de celui-ci, la couche de graphène n'est plus présente et que le GaN prend pied sur le substrat sous-jacent (SiC). En revanche, dans le cas de l'îlot à base triangulaire, le graphène peut être observé tout au long de l'interface entre l'îlot de GaN et le substrat de SiC (figure I.17.f et g). En jouant sur la température de nucléation et en utilisant un recuit de pré-croissance sous ammoniac, il a été possible de n'obtenir que des îlots à base triangulaire présentant une orientation commune. Des mesures de DRX dans le plan ont permis de mettre en évidence la relation d'épitaxie entre les germes de GaN et le substrat de SiC.

L'étude de la croissance d'alliages de nitrures d'éléments III sur le graphène requiert une connaissance de ses propriétés de même qu'une compréhension des méthodes de caractérisation qui lui sont propres. Ainsi, une évolution dans les propriétés du graphène peut renseigner sur le déroulement de la croissance. Le prochain chapitre permet d'introduire les propriétés caractéristiques du graphène et préciser le processus de caractérisation par spectroscopie Raman de celui utilisé dans cette thèse.

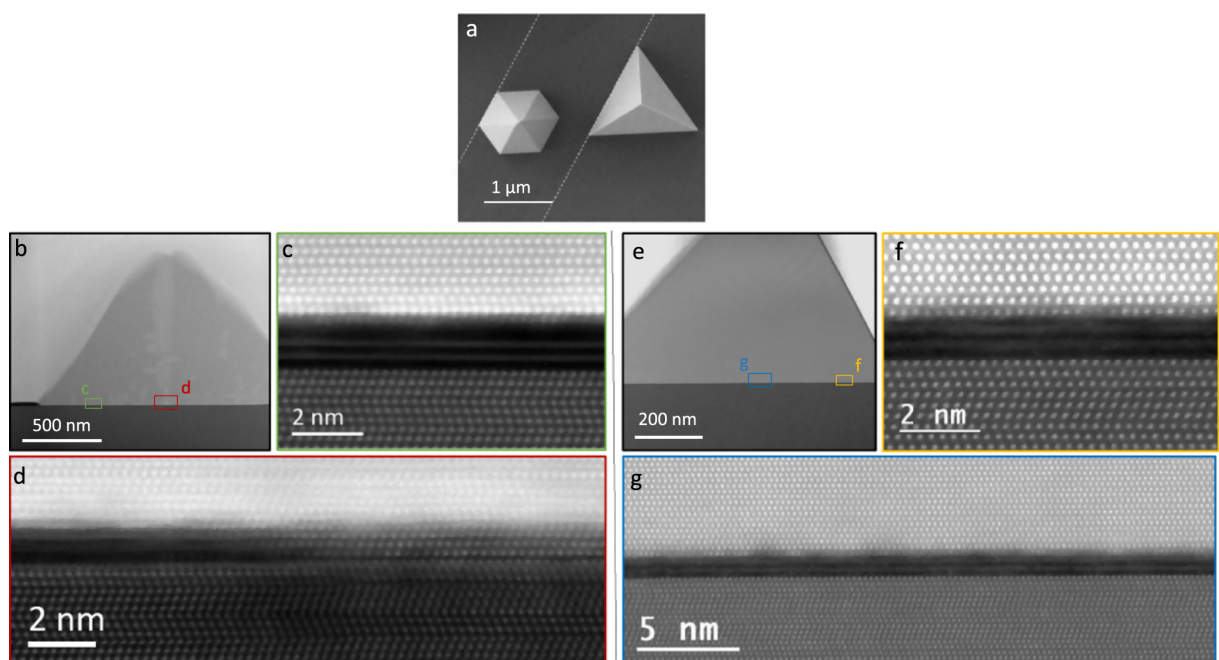


Figure I.17 : (a) Image MEB en vue plane de deux îlots de GaN déposés sur graphène/SiC. (b-g) Images STEM à différents grossissements de l'interface GaN/graphène/SiC d'un îlot de GaN (b-d) à base hexagonale et (e-g) à base triangulaire. Les images c-d et f-g correspondent aux zones indiquées respectivement sur les images b et e [153].

Chapitre II

Propriétés, croissance et caractérisation du graphène

Bien que le graphène possède des propriétés physiques remarquables, l'objet de cette thèse repose sur le caractère bidimensionnel de celui-ci. Son utilisation, au même titre que d'autres matériaux bidimensionnels, comme substrat pour la croissance de matériaux relaxés nécessite une connaissance de ces propriétés et des moyens de caractérisation qui lui sont propres. Ce chapitre présente dans un premier temps une description de la structure du graphène et un aperçu des propriétés singulières qui en découlent. Par la suite, une description des différentes méthodes de synthèse du graphène et les morphologies associées permet d'expliquer le choix de graphène utilisé pour ce travail. Ensuite, une présentation de la caractérisation par spectroscopie Raman du graphène met en évidence les informations pouvant être déduites par cette technique. Enfin, une description du procédé de croissance propre au graphène utilisé dans ce travail de thèse ainsi que sa caractérisation sont fournis.

1 Structure et propriétés

1.1 Court historique et structure cristallographique

Le terme graphène désigne une couche monoatomique d'atomes de carbone arrangés selon un réseau hexagonal, formant ainsi un matériau bidimensionnel. C'est d'abord en 1947 que P.R. Wallace [160] s'intéresse à l'étude des propriétés électroniques d'une couche monoatomique de carbone dans la structure graphite, considérant que la conduction dans le graphite n'a lieu qu'au sein de chaque feuillet individuellement (et non pas d'un feuillet à l'autre), du fait de la grande distance entre chaque feuillet ($3,37 \text{ \AA}$) en comparaison de celle entre chaque atome d'un même feuillet ($1,42 \text{ \AA}$). La première synthèse de graphène peut être attribuée à Van Bommel et al. en 1975 [161], qui ont synthétisé une telle couche par sublimation sélective de carbure de silicium (SiC) sous vide, entraînant la formation d'une monocouche atomique de carbone en surface. L'étude ne rapporte toutefois aucune propriété spécifique de cette nouvelle surface et se concentre sur la formation et la structure de la couche. Il aura fallu attendre 2004 pour assister à la première isolation de graphène, par exfoliation répétée de carbone pyrolytique hautement

ordonné (HOPG, de l'anglais *highly oriented pyrolytic graphite*) sur substrat de silicium oxydé en surface, et sa caractérisation électrique et électronique par Novoselov et Geim [162], leur valant le prix Nobel de physique en 2010. Au cours de cette même année 2004, le graphène fut aussi synthétisé sur carbure de silicium (SiC) par graphitisation (cf. II.2.3) tout en démontrant déjà quelques propriétés électroniques prometteuses [163].

Le graphène consiste en l'arrangement bidimensionnel d'atomes de carbone selon un réseau hexagonal illustré en figure II.1.a. La maille primitive du graphène est composée de deux sous réseaux d'atomes de carbone non équivalents notés A et B avec une distance interatomique a_{C-C} de 1,42 Å. Elle est ainsi définie par les vecteurs a_1 et a_2 de la manière suivante :

$$a_1 = \frac{a_{C-C}}{2} \cdot (3, \sqrt{3}); \quad a_2 = \frac{a_{C-C}}{2} \cdot (3, -\sqrt{3}) \quad (1.1)$$

Le paramètre de maille a vaut donc 2,46 Å [164]. La première zone de Brillouin associée à cette structure est présentée en figure II.1.b. Dans les structures graphitiques, les monocouches atomiques de carbone peuvent s'empiler selon différentes configurations possibles : l'empilement hexagonal AA, l'empilement Bernal AB, l'empilement rhomboédrique ABC [165] et l'empilement turbostratic correspondant à l'absence d'orientation dans le plan spécifique des couches [165]. L'empilement Bernal est le plus commun des trois et on le retrouve notamment dans le graphite. Dans cette configuration, chaque monocouche est tournée de 60° par rapport aux couches directement supérieures et inférieures. Lorsqu'il est question de graphène, un empilement d'un faible nombre de couches est considéré et dont la valeur est précisée (généralement inférieure à 10). Les dénominations monocouche, bicouche et multicouche sont ainsi utilisées.

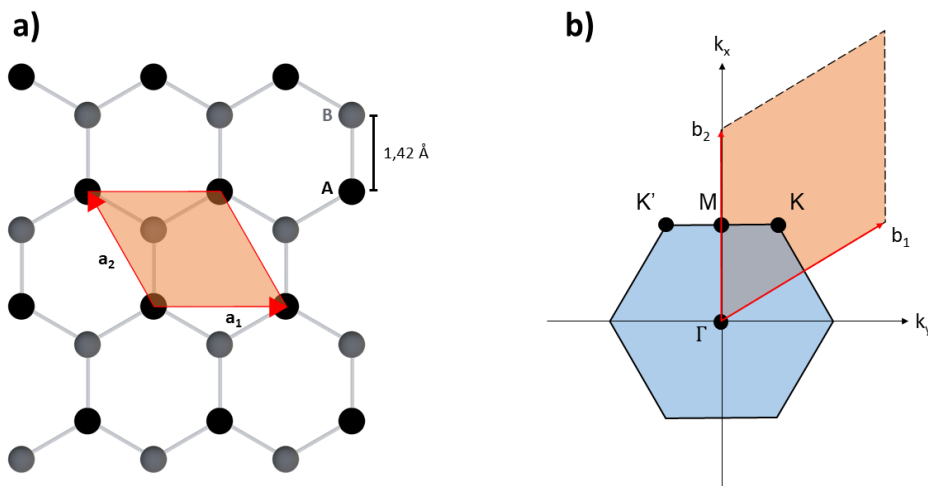


Figure II.1 : (a) Réseau hexagonal 2D du graphène constitué d'atomes de carbone non-équivalents A et B. La maille élémentaire est représentée en orange. (b) Première zone de Brillouin (en bleu) dans l'espace réciproque associée à la structure du graphène avec en son centre le point Γ , aux coins non-équivalents les points K et K' et le point M au centre de chaque face.

1.2 Propriétés singulières

Dans le cristal, chaque atome de carbone est lié à ses trois plus proches voisins par des liaisons σ dans le plan, du fait de l'hybridation sp^2 de leurs orbitales moléculaires. Le quatrième électron de valence de chaque atome forme des liaisons π délocalisées avec les autres quatrièmes électrons de valence voisins. Ces liaisons π , hors plan, sont à l'origine des propriétés de transport du graphène [166]. En effet, si l'on s'intéresse à la dispersion en énergie des bandes π et π^* , présentée en figure II.2.a, une coupe entre les points $K' \rightarrow \Gamma \rightarrow M \rightarrow K$ de la première zone de Brillouin met en évidence l'absence de bande interdite aux coins K et K' . Les deux bandes se rejoignent en ces points sans se recouvrir. La figure II.2.b permet de mettre en évidence des cônes de Dirac au voisinage des coins de la première zone de Brillouin, synonyme d'une distribution linéaire en énergie (et non parabolique comme c'est le cas pour la plupart des semi-conducteurs), ce qui correspond à une masse effective nulle des porteurs autour de ces positions. Cette masse nulle est la cause directe de la grande mobilité des charges dans le graphène, pouvant dépasser $200\,000\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [167, 168]. En plus de cette mobilité, il est possible d'observer dans le graphène d'autres propriétés particulières de conduction comme l'effet Hall quantique [169, 170] où la résistance de Hall d'une couche de graphène soumise à un fort champ magnétique suit des paliers quantifiés proportionnels à $\frac{h}{\nu e^2}$ avec e la charge élémentaire, h la constante de Planck et ν un nombre entier. Des phénomènes de supraconduction ont également été observés sur deux monocouches de graphène désorientées dans le plan d'environ $1,1^\circ$ [171, 172].

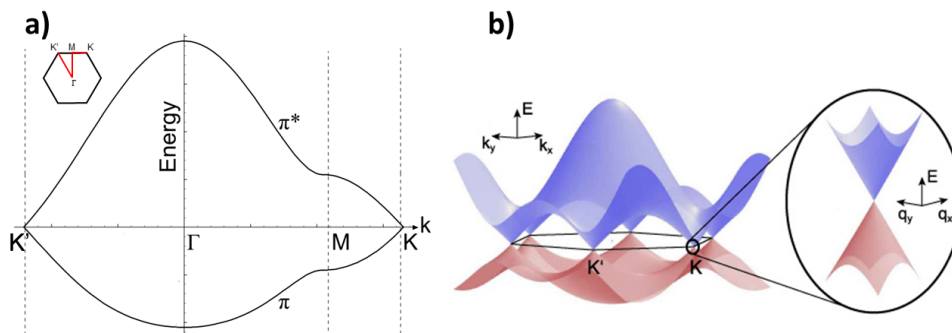


Figure II.2 : (a) Coupe de la dispersion en énergie dans l'espace réciproque des bandes π et π^* du graphène entre les points $K' \rightarrow \Gamma \rightarrow M \rightarrow K$ [173]. L'encart en haut à gauche symbolise le chemin dans la première zone de Brillouin associé à cette coupe. (b) Représentation en trois dimensions de la dispersion en énergie des bandes π et π^* dans l'espace réciproque. Un encart à droite montre un grandissement de cette dispersion en énergie au voisinage d'un coin de la première zone de Brillouin où l'on observe des cônes de Dirac [174].

Malgré les propriétés de conduction hors du commun du graphène, son absence de bande d'énergie interdite (dans les conditions standard) empêche son utilisation dans des dispositifs micro-électroniques tels que des transistors. Ainsi, de nombreuses voies ont été explorées dans le but d'induire cette bande interdite. Il a été démontré que la déformation du réseau hexagonal du graphène permet dans certains cas d'introduire une bande d'énergie interdite dans la structure de bande d'une monocouche et d'une bicouche de graphène [175, 176]. D'autre part, la structuration en motifs [177] ou bien nano-rubans [178, 179] des couches de graphène, présentés en figure

II.3.a-c, permet également de générer une bande interdite dans le graphène en fonction du dimensionnement de ces structures et de leurs terminaisons latérales [180, 181]. Une modification chimique dans le réseau du graphène est aussi susceptible d'induire un phénomène similaire lors de l'introduction d'hétéroatomes tel que l'hydrogène [182, 183] ou de molécules [184, 185] en surface du matériau bidimensionnel. Enfin, une dernière approche pour modifier la structure de bande du graphène consiste en la polarisation transversale d'une bicouche de graphène [186, 187] dans le but d'obtenir une énergie de bande interdite dont la valeur dépend de l'amplitude de la polarisation. Une représentation schématique de l'ouverture d'une bande d'énergie interdite dans la structure électronique du graphène est mise en évidence en figure II.3.d-f dans le cas de nano-rubans et d'une bicouche de graphène.

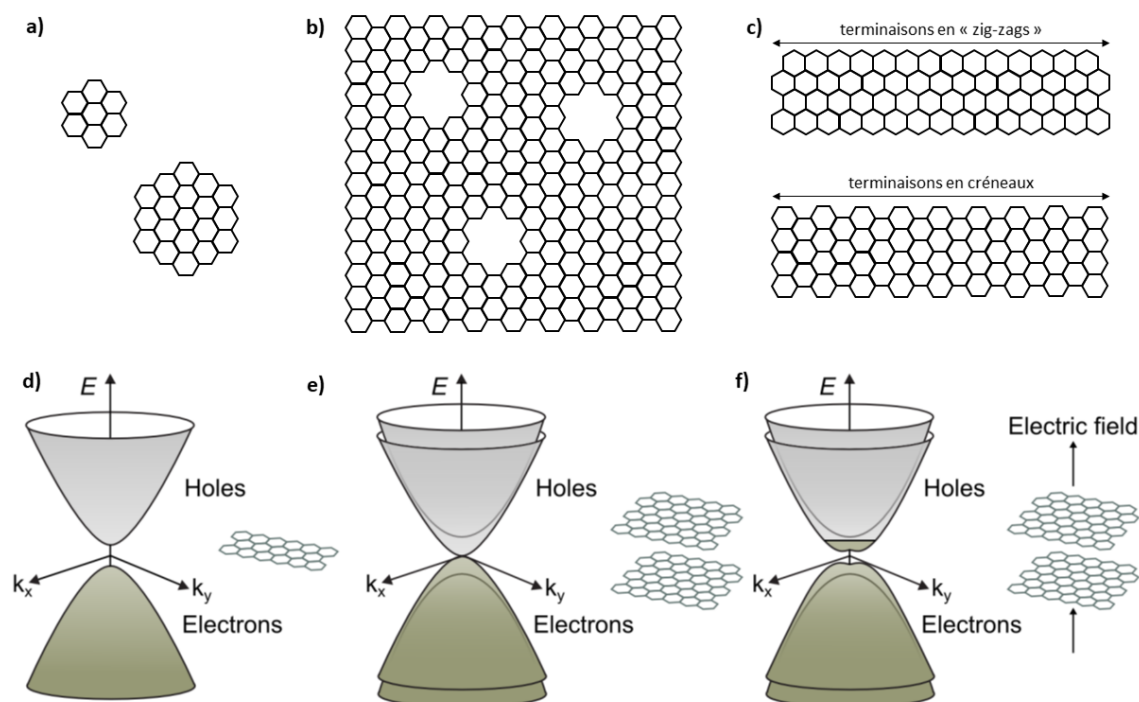


Figure II.3 : Représentation schématique de la structuration de graphène sous forme (a) de nano-îlots, (b) maillage percé et (c) nano-rubans avec deux configuration de terminaisons latérales (« zig-zag » et créniaux). Représentation schématique de la structure de bande du graphène au voisinage des points K et K' pour (d) un nano-ruban, un empilement de deux couches (e) non-polarisées et (f) polarisées [188].

Outre ses propriétés électroniques, le graphène possède aussi de remarquables propriétés physiques telles qu'une transparence optique d'environ 98 % dans toute la gamme visible [189], ainsi qu'une conductivité thermique pouvant atteindre $5000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [190] et une grande perméabilité à des gaz tels que l'air, l'argon et l'hélium [191]. Les propriétés mécaniques du graphène suspendu au-dessus d'une cavité ont pu être étudiées par indentation à l'aide d'une pointe de microscope à force atomique (AFM) et ont révélé un module d'Young d'environ 1 TPa avec une limite à la rupture du film de 130 GPa [192]. De surcroît, une dernière propriété singulière du

graphène réside dans son coefficient d'expansion thermique négatif [193, 194] (de même que le graphite) a contrario de la grande majorité des autres matériaux. Le graphène a donc tendance à se contracter lors d'une montée en température, et ce jusqu'à au moins 500 °C.

1.3 Applications potentielles liées à l'utilisation de graphène

De par ses propriétés singulières, le graphène suscite un fort engouement dans un large éventail de domaines applicatifs. Une des premières applications envisagées est la réalisation de transistors grâce aux fortes mobilités des charges atteignables dans le graphène [195]. Ajoutées à sa grande conduction électrique, la conductivité thermique et la transparence optique font du graphène un candidat idéal comme électrode transparente [196] pour des cellules photovoltaïques [197], des LEDs organiques [198] ou inorganiques [199] ou bien pour des super-condensateurs [200]. Son utilisation est aussi prometteuse dans le domaine du stockage de l'énergie au sein de batteries [201]. D'autre part, la manifestation de l'effet Hall quantique dans le graphène permet de l'envisager comme étalon de résistance électrique [202] utilisable à des champs magnétiques plus faibles qu'actuellement avec des dispositifs à base de GaAs. Les propriétés électroniques du graphène étant très sensibles à son environnement, il trouve de nombreuses applications dans le domaine de la santé pour la détection de molécules [203] et de gaz [204] ainsi que de bactéries [205]. Enfin, il peut être envisagé d'utiliser le graphène pour la conversion d'énergie de différentes formes possibles (électrique, thermique, chimique, etc) comme actionneur mécanique ou pour la génération de courant [206].

2 Méthodes de synthèse et morphologies associées

2.1 Exfoliation

L'exfoliation de matériaux lamellaires s'avère être la technique la plus simple à mettre en œuvre pour la production de matériaux 2D [207]. Cette exfoliation peut se faire de différentes manières, la plus simple étant l'exfoliation successive par ruban adhésif d'un matériau suivie d'un report sur un substrat hôte. L'exfoliation de graphite pyrolytique hautement ordonné (HOPG) a permis en 2004 la première isolation et la caractérisation d'une monocouche de graphène [162]. Cette exfoliation mécanique peut aussi se faire par micro-clivage à l'aide d'une lame ultrafine ou par broyage à billes [208]. Elle peut aussi être réalisée en milieu liquide [209] en utilisant un solvant organique tel que la N-Méthyl-2-pyrrolidone [210]. Bien que peu coûteuse et industrialisable [208], la synthèse de graphène par exfoliation ne permet l'obtention que de fragments de graphène de l'ordre de la dizaine ou la centaine de micromètres au plus. Ce procédé convient donc parfaitement à la mise œuvre d'études théoriques, par exemple l'étude de l'influence du substrat hôte sur le graphène [211] ou bien la preuve de concept de dispositifs à base de graphène [212] ou encore la réalisation d'hétérostructures verticales mettant en jeu d'autres matériaux bidimensionnels [213, 214].

2.2 Réduction de graphène oxydé

L'oxydation du graphite en milieu fortement oxydant permet d'introduire des atomes d'oxygène entre chaque plan atomique de carbone du matériau. La distance entre chaque feuillet se voit donc significativement augmentée et permet une meilleure séparation dans un solvant. La réduction des feuillets de graphène oxydé se fait ensuite par réaction avec de l'hydrazine ou par recuit à haute température ($> 900\text{ °C}$) [215, 216]. Les couches résultant de ces procédés sont toutefois fortement défectueuses et présentent ainsi de moins bonnes propriétés de transport par exemple, aux alentours de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [217] c'est-à-dire deux ordres de grandeurs inférieurs en comparaison de graphène épitaxial ou exfolié.

2.3 Graphitisation du SiC

Dans le but de produire du graphène, il est aussi possible d'effectuer le recuit thermique d'un substrat de carbure de silicium (SiC), dont une représentation du polytype 6H est schématisée en figure II.4.a. Le recuit s'opère généralement à des températures comprises entre 1000 °C et 1600 °C sous vide [163] ou atmosphère contrôlée d'argon [218]. Dans ces conditions, les atomes de silicium vont se sublimer préférentiellement à ceux de carbone au niveau des bords de marche présents en surface du substrat. Cela a pour conséquence la formation en surface d'une couche riche en carbone (couche tampon, ou *buffer layer* en anglais) [219] après la sublimation de l'équivalent de trois bicouches Si-C [220, 221]. Cette couche s'avère être partiellement liée au reste du substrat avec un tiers de ces atomes formant des liaisons covalentes de type sp^3 avec le SiC. Les atomes de carbone constituant cette couche s'organisent selon une reconstruction de surface $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}) - R30^\circ$ désorientée de 30° par rapport au SiC [222]. L'augmentation de la durée du recuit poursuit le processus de sublimation permettant le "détachement" de la première couche de carbone obtenue grâce à la formation d'une nouvelle couche sous-jacente partiellement liée au substrat. La couche en surface est ainsi une couche de graphène ne formant aucune liaison dans une direction hors de son plan atomique. Le nombre de couches de graphène formées peut être contrôlé par la durée du recuit. L'épaisseur d'une bicouche d'atomes Si-C étant d'environ $0,25\text{ nm}$ et celle d'une couche atomique de carbone d'environ $0,35\text{ nm}$, la formation d'une nouvelle couche de graphène se fait donc par la formation locale d'une marche de $-0,4\text{ nm}$ ($0,25\text{ nm} \times 3 - 0,35\text{ nm}$) [223, 224]. Ces croissances se faisant à haute température, la formation de marches d'une hauteur de $n \times 0,25\text{ nm}$ (épaisseur d'une bicouche de SiC) par agglomération de marches atomiques voisines est observée du fait de la mobilité des atomes en bord de marches à ces températures [225]. La figure II.4.b-c met en évidence ces deux phénomènes avec des images en microscopie à effet tunnel (STM) de la surface de 6H-SiC après graphitisation. On peut y observer des hauteurs de marches de $0,25\text{ nm}$ et $0,75\text{ nm}$ entre les trois zones annotées G1 (représentant une couche de graphène formée localement), tandis que l'on observe des marches de $-0,4\text{ nm}$ entre les zones G1 et G2 (représentant deux couches de graphène formées localement).

La polarité de la face choisie pour le substrat influe grandement sur le déroulement de la graphitisation. En effet, la face de polarité silicium du SiC permet d'obtenir une graphitisation contrôlée avec une orientation des couches de carbone à 30° par rapport à l'orientation dans le plan du substrat. En revanche, sur la face de polarité carbone, il est difficile de contrôler

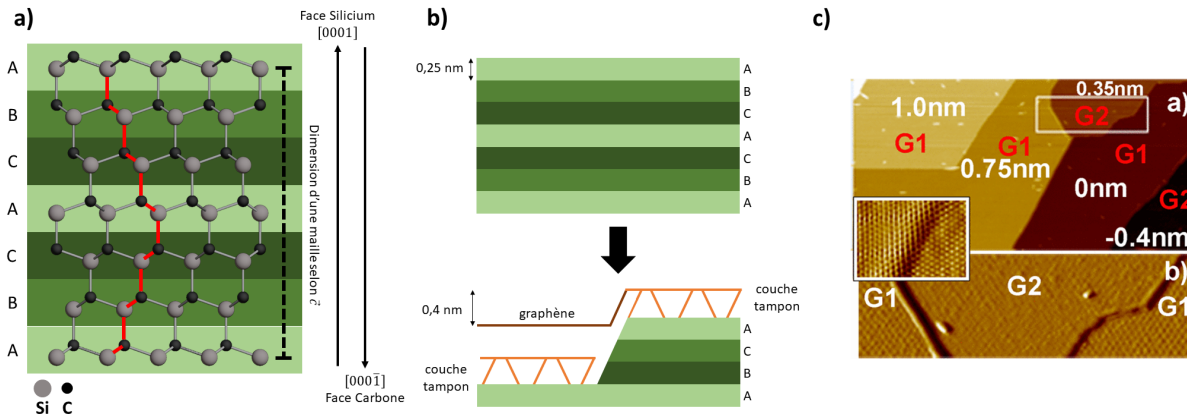


Figure II.4 : (a) Structure cristallographique du polytype 6H du SiC. Les différentes couches de couleurs notées A, B et C ainsi que les traits rouges mettent en évidence la séquence d'empilement dans le cristal. (b) Représentation schématique des différences de hauteur de marches générées en surface d'un échantillon lors de la synthèse de graphène sur SiC par sublimation du silicium. (c) Image STM de $250 \times 125 \text{ nm}^2$ (image annotée a) de la surface graphitisée de 6H-SiC montrant les différences de hauteurs relatives entre les marches. G1 et G2 indiquent respectivement des zones où une et deux couches de graphène sont formées. L'image annotée b présente une image à plus petite échelle de la zone encadrée sur l'image a. Un insert sur le côté gauche montre la continuité de la couche d'une marche à une autre [223].

précisément le nombre de couches de graphène synthétisées et leur orientation dans le plan par rapport au substrat [226, 227].

2.4 Croissance sur métaux

La croissance de graphène sur métaux s'opère principalement par dépôt en phase vapeur (CVD) et EJM. La CVD repose sur la décomposition thermique d'espèces gazeuses à la surface du substrat de croissance choisi, porté à la température désirée généralement entre $800 \text{ }^\circ\text{C}$ et $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ pour la croissance de graphène. Le précurseur utilisé est généralement un gaz organique tel que le méthane ou l'acétylène [228]. Le dépôt chimique en phase vapeur de graphène a été exploitée pour la croissance sur divers substrats métalliques tels que le cuivre, le nickel, le cobalt, le platine, le ruthénium, le palladium, l'iridium et d'autres [229]. Parmi ceux-là, le cuivre et le nickel se trouvent être les plus étudiés. Les mécanismes de croissance sur ces deux métaux diffèrent étant donné leur différence de limite de solubilité du carbone. En effet, la solubilité du carbone dans le nickel ($0,9 \text{ \%at}$ à $900 \text{ }^\circ\text{C}$ [230]) est bien plus importante que dans le cuivre ($< 0,001 \text{ \%at}$ à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ [231]). Dans le cas du nickel, les atomes de carbone provenant de la décomposition du précurseur peuvent être absorbés à haute température dans la couche de nickel où ils s'agrègeront proche de la surface et précipiteront ensuite en surface lors de la redescende en température [230]. Pour le cuivre, il n'y a pas d'absorption de carbone au sein du substrat, la croissance se fait progressivement par adsorption d'atomes de carbone en surface qui se lieront entre eux pour former un film. Les films de graphène obtenus sur métaux présentent une morphologie avec des plis, formés lors du refroidissement de l'échantillon du fait

de la différence de coefficient d'expansion thermique entre le graphène et le métal concerné [232]. La figure II.5 présente une image MEB et la cartographie Raman du pic D de la surface d'une couche de graphène déposée sur cuivre et reportée ensuite sur SiO_2/Si . Comme nous le verrons par la suite l'origine du pic D dans le graphène est associée à la présence de défauts dans le réseau cristallin du graphène (cf. section II.3.2). Ici, il est observé que l'apparition de ce pic se corrèle avec la position des plis observés sur l'image en microscopie électronique, démontrant leur caractère défectueux. D'autre part, la présence d'îlots, indiqués en bleu et vert, concorde avec des épaisseurs de graphène supérieures indiquant la non-homogénéité du dépôt.

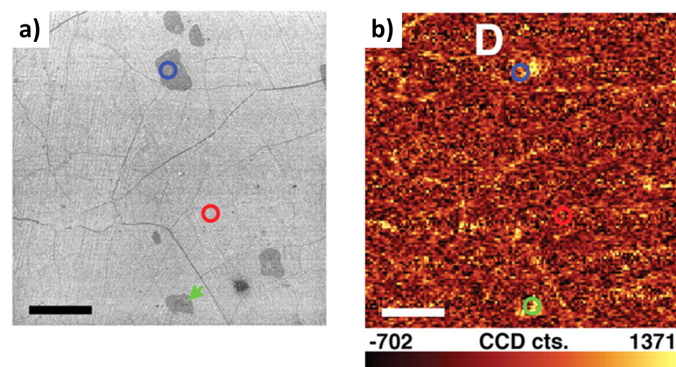


Figure II.5 : (a) Image MEB en vue plane de graphène déposé sur cuivre et reporté sur SiO_2/Si . Les zones indiquées en rouge, bleu et vert correspondent respectivement à des épaisseurs de 1, 2 et 3 couches atomiques de graphène. (b) Cartographie en spectroscopie Raman de l'intensité du pic D du graphène de la même zone qu'en (a) [232].

De son côté, la croissance en EJM s'opère sous ultra vide. La source de carbone est ici une source solide ultra pure qui, chauffée à haute température, émettra un flux d'atomes. De nos jours, la croissance de graphène par EJM a été démontrée sur quelques métaux tel que le Ni [233], le Cu [234], le Pt [235] et l'Au [235].

Dans de nombreux cas, la croissance sur métaux nécessite une étape supplémentaire de transfert sur un substrat non métallique lorsque l'on veut étudier les propriétés propres au graphène ou l'utiliser pour fabriquer un dispositif. Cela s'explique par l'influence significative du substrat métallique sur la structure de bande du graphène [236]. Ce transfert est possible sur substrats polymères [237, 238] et a notamment permit la démonstration d'un procédé de croissance-transfert continu sur rouleaux par CVD [239].

2.5 Croissance sur SiC et autres substrats semi-conducteurs et isolants

Pour éviter toute problématique de transfert post-croissance inhérente au dépôt sur métaux, il est particulièrement utile d'étudier la croissance de graphène par CVD sur des substrats semi-conducteurs ou isolants tels que le saphir [240], le SiO_2 [?], l'AlN [241] et d'autres [242]. Le substrat semi-conducteur démontrant les meilleurs résultats en terme de qualité cristalline du graphène déposé est actuellement le SiC [243] et plus particulièrement les polytypes hexagonaux 4H [244, 245] et 6H [246, 247]. Le précurseur le plus utilisé pour la croissance sur SiC est le

propane. De la même manière que pour la croissance par sublimation, l'utilisation de la face carbone du SiC conduit à une croissance moins contrôlée que la face silicium. La nature du mélange des gaz porteurs est cruciale pour le contrôle de la morphologie de l'échantillon synthétisé. Premièrement, l'utilisation d'hydrogène dans le mélange permet d'inhiber les phénomènes de sublimation du silicium que l'on observe lors des procédés de graphitisation du SiC [248]. D'autre part, le contrôle des conditions de croissance permet d'aboutir à différentes morphologies de graphène synthétisé [247]. La figure II.6.a montre un diagramme de phase de la synthèse de graphène au propane sous un mélange H₂ en fonction de la température et de la pression au sein du réacteur. Pour les conditions à plus basses températures (cercles et triangles bleus) on observe la formation de graphène de mauvaise qualité ou bien la reconstruction de surface du SiC. Pour des températures plus élevées, deux morphologies de graphène sont synthétisées en fonction de la pression. Le graphène noté $6\sqrt{3}$ (indiqué par des étoiles oranges) correspond à la formation à basse pression de graphène sur une couche tampon riche en carbone (reconstruction de surface $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}) - R30^\circ$). Le graphène noté IRD (pour *in-plane rotational disorder* en anglais) indiqué par les hexagones verts correspond à la formation de graphène sur la surface de SiC passivée par de l'hydrogène à plus haute pression. Ce type de croissance conduit à la formation de graphène désorienté dans le plan comme le montre le cliché de diffraction d'électrons lents (LEED) de la figure II.6.c où des arcs de cercle indiquent des orientations multiples dans la couche de graphène contrairement au graphène $6\sqrt{3}$ en figure II.6.b. L'état de surface diffère aussi entre les deux modes de croissance avec l'apparition de plis dans le graphène IRD en figure II.6.d tandis que l'autre morphologie apparaît plus lisse en figure II.6.e. Une représentation schématique des deux empilements respectifs est donnée en figure II.6.f. Enfin, lorsque la température est trop importante et la pression supérieure à 250 mbar, il n'y a plus de graphène, soit parce qu'il ne s'est pas formé, soit parce qu'il a été gravé par l'hydrogène lors de la descente en température après croissance.

La croissance de graphène a aussi été démontrée par EJM sur des substrats tel que le saphir [249], le mica [250], le Ge [251] et le SiC [252, 253].

3 La caractérisation du graphène par spectroscopie Raman

3.1 Principe de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de choix pour l'étude non destructive de matériaux massifs et en couches minces. Elle est particulièrement utilisée pour l'étude de matériaux bidimensionnels, du fait de sa facilité de mise en œuvre en condition atmosphérique et à température ambiante. Le principe de la spectroscopie Raman repose sur l'étude de la diffusion de la lumière par la matière avec laquelle elle interagit (figure II.7.a). La majeure partie de la lumière diffusée interagit de manière élastique avec la matière (sans changement de sa fréquence initiale notée ν_0), il n'y a donc pas de changement d'énergie ou de fréquence ($E_0 = h\nu_0$) entre les photons incidents et diffusés. On parle alors de diffusion de Rayleigh. En revanche, une partie de la lumière diffusée subit une modification de sa fréquence (notée $\Delta\nu$) à la suite d'interactions inélastiques. On parle ici de diffusion Raman. Deux cas peuvent se présenter. Dans le premier

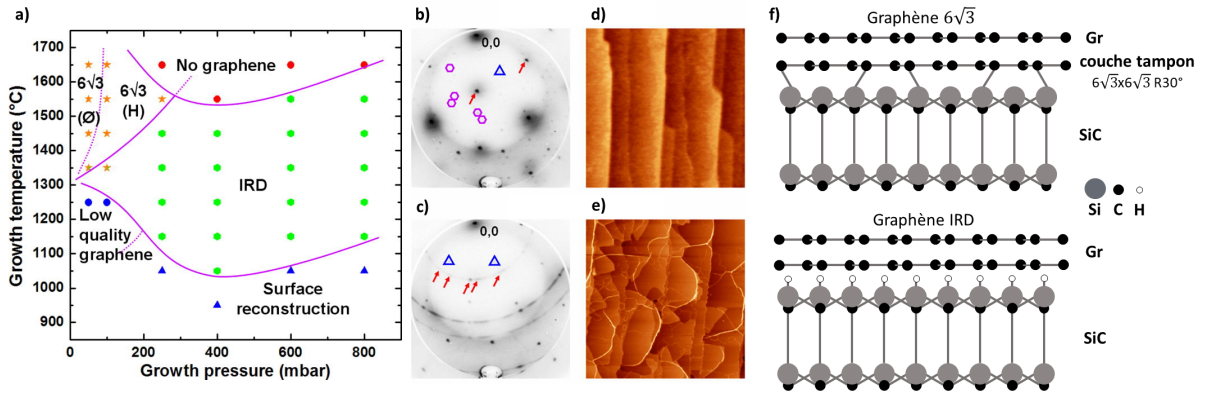


Figure II.6 : (a) Diagramme de phase de la croissance de graphène sur 6H-SiC par CVD au propane sous atmosphère H_2 en fonction de la pression et la température. (b-c) Clichés LEED de graphène sur SiC déposés respectivement à 1550 °C et 100 mbar, et 1350 °C et 800 mbar. Les triangles bleus correspondent au SiC, les flèches rouges au graphène et les hexagones violets à la reconstruction de surface $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}) - R30^\circ$ associée à la couche tampon. (d-e) Images AFM de la topographie associée aux échantillons de (b) et (c)[247]. (f) Représentations schématiques respectives des morphologies $6\sqrt{3}$ et IRD du graphène.

cas, une perte d'énergie du photon diffusé est observée. Cette perte d'énergie du rayonnement est compensée par la génération d'un phonon (vibration du réseau cristallin) correspondant à un niveau d'énergie vibratoire dans le matériau. Ce processus est appelé diffusion de Stokes. Dans l'autre cas, le photon diffusé possède une énergie supérieure à son énergie initiale suite à l'interaction avec un phonon du cristal. Cette fois, le processus est appelée anti-Stokes. En spectroscopie Raman, il convient donc de tracer l'intensité lumineuse diffusée en fonction du décalage en fréquence par rapport à la source d'excitation (généralement un laser) appelé déplacement Raman. On l'exprime habituellement en décalage de nombre d'onde $\Delta\bar{\nu}$ donné en cm^{-1} :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{E}{h \cdot c} \quad (3.1)$$

avec h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide, λ la longueur d'onde, ν la fréquence et E l'énergie. L'utilisation de nombre d'onde n'étant pas la plus courante en spectroscopie par rapport à la longueur d'onde et l'énergie, il est possible de passer d'une unité à une autre de la manière suivante :

$$\Delta\bar{\nu} [cm^{-1}] = \frac{10^7}{\lambda_0[nm]} - \frac{10^7}{\lambda_{diffusée}[nm]} = \frac{\pm\Delta\nu[Hz]}{c} \cdot 10^{-2} = \frac{(E_0 - E_{diffusée})[eV] \cdot e}{h \cdot c} \cdot 10^{-2} \quad (3.2)$$

avec e la charge élémentaire d'un électron, h la constante de Planck et c la vitesse de la lumière dans le vide. Les longueurs d'ondes et énergies annotées « 0 » ou « diffusée » correspondent respectivement au rayonnement incident et diffusé. Entre les crochets sont indiquées les unités des grandeurs en question.

Les énergies des phonons mis en jeu pour ces deux mécanismes de diffusion sont quantifiées

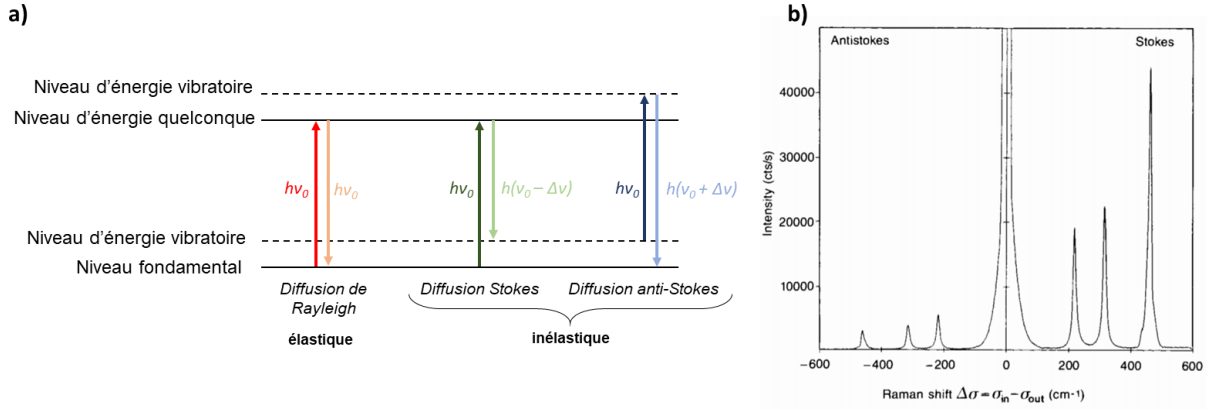


Figure II.7 : (a) Représentation schématique des processus de diffusion élastique et inélastique de la lumière. (b) Spectre de diffusion Raman présentant les signatures dues à la diffusion Stokes et anti-Stokes du tétrachlorométhane (CCl_4) [254].

et identiques pour un matériau donné. Un spectre typique de diffusion Raman fait apparaître des pics correspondant aux modes de vibration du réseau cristallin du matériau étudié. On observe donc un effet miroir entre les signatures par diffusion Stokes et anti-Stokes d'un échantillon donné comme indiqué en figure II.7.b. De manière générale, la diffusion Raman de la lumière reste peu probable et ne représente environ qu'un millionième de la lumière incidente totale [255]. La diffusion anti-Stokes est bien moins probable que la diffusion Stokes à température ambiante car elle nécessite la présence d'états vibratoires excités (i.e phonons) dans le matériau sondé. La signature due à la diffusion Stokes est par conséquent celle généralement étudiée. Il faut noter que l'augmentation de la température entraîne une intensification du phénomène de diffusion anti-Stokes. Le rapport d'intensité entre les deux mécanismes de diffusion I_S/I_{AS} en fonction de la température est proportionnel à $e^{1/k_B T}$ [254] et peut ainsi servir à mesurer la température de l'échantillon analysé [256, 257]. Avec l'utilisation de sources lumineuses de longueurs d'ondes comprises entre l'infrarouge et l'ultraviolet, les mécanismes de diffusion ne reposent pas sur des interactions directes entre photons et phonons, mais impliquent des excitations électroniques (formation de paires électron-trou) comme états intermédiaires du fait de la grande différence d'énergie d'excitation par rapport à celle des phonons [258]. Un électron de la bande de valence est donc excité et promu dans la bande de conduction par l'absorption d'un photon incident. Cet électron (ou le trou) est ensuite diffusé non-élastiquement par interaction avec un phonon puis se recombine avec le trou (ou l'électron) pour émettre un photon d'énergie différente à celle du photon incident. La quantité de mouvement d'un photon pouvant être considérée comme quasiment nulle du fait de sa masse nulle, les modes n'impliquant qu'un seul phonon ne sont actifs en spectroscopie Raman que si leur quantité de mouvement est elle aussi proche de zéro, satisfaisant ainsi la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement selon :

$$\begin{aligned} \nu_0 &= \nu_{diffusée} \pm \nu_{phonon} \\ k_0 &= k_{diffusée} \pm k_{phonon} \end{aligned} \quad (3.3)$$

avec ν_0 , $\nu_{diffusée}$, ν_{phonon} et k_0 , $k_{diffusée}$, k_{phonon} les fréquences et les quantités de mouvement

respectives du photon incident, du photon diffusé et du phonon responsable de la diffusion Stokes ou anti-Stokes en fonction du signe de « \pm ». On parle de règles fondamentales de sélection Raman. Un processus impliquant deux phonons de quantité de mouvement opposée satisfera toujours cette règle de sélection car la somme de leur quantité de mouvement sera toujours nulle. L'électron (ou le trou) pourra alors être diffusé deux fois ou bien l'électron et le trou seront diffusés une fois chacun avant de se recombiner.

3.2 Spectre caractéristique et modes de vibration du graphène

La première étude du graphène par spectroscopie Raman fut publiée en 2006 [259] alors que la technique était déjà largement utilisée pour caractériser les différentes formes allotropiques du carbone [260]. La figure II.8 indique les principaux modes Raman observés dans le graphène avec et sans défauts correspondant respectivement aux spectres inférieur et supérieur [261]. Deux pics dominant aux alentours de 1580 cm^{-1} et 2700 cm^{-1} dans le graphène sans défaut et sont dénommés respectivement G et 2D. Le spectre du graphène défectueux présente des modes vers 1350 cm^{-1} et 1620 cm^{-1} , dénommés D et D', attribués aux défauts.

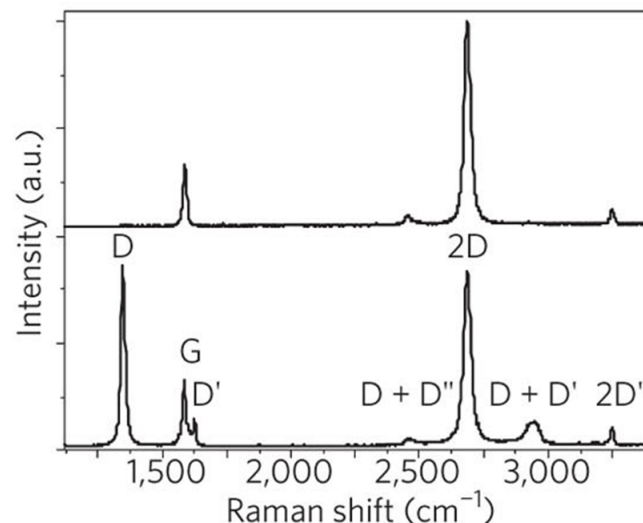


Figure II.8 : Spectre de diffusion Raman typique de graphène immaculé (spectre supérieur) et défectueux (spectre inférieur) [261].

La figure II.9 montre les mécanismes associés aux différents modes de vibration du graphène, représentés dans l'espace réel et réciproque. Le pic G, commun à toutes les espèces graphitiques, correspond à un unique phonon, E_{2g} , proche du centre Γ de la première zone de Brillouin ($k \approx 0$). Il correspond à la vibration en opposition de phase des sous-réseaux A et B du graphène. Cette vibration en opposition de phase des deux sous-réseaux correspond à une quantité de mouvement nulle qui respecte la règle de sélection rendant possible l'observation de ce mode en Raman. Le pic 2D provient de l'interaction entre deux phonons de quantité de mouvement opposée. Le pic D, lui, émane d'un phonon responsable de la vibration en « respiration » du réseau (expansion et contraction d'un hexagone de carbone), A_{1g} , et qui n'a pas une quantité de mouvement nulle. Il est ainsi activé par la présence d'un défaut dans le réseau du graphène qui permet la diffusion

de l'électron excité (ou du trou généré) agissant de la même manière qu'un second phonon ce qui permet de conserver la quantité de mouvement. Ce mécanisme de transition se produit entre deux cônes de Dirac en K et K' de la zone de Brillouin. Le processus responsable du pic D' nécessite aussi un défaut et est similaire à D. La transition se fait dans un même cône de Dirac dans ce cas. Les modes D + D'', D + D' et 2D' suivent des mécanismes analogues aux pics D et 2D [262]. Un mode à très faible déplacement Raman (30-40 cm⁻¹) renseigne sur le nombre de couches de graphène analysées [263]. Cependant, un si faible déplacement Raman correspond à une longueur d'onde proche de celle du laser et nécessite des éléments optiques particuliers, ce qui rend son observation souvent impossible sur la plupart des spectromètres. D'autre part, des modes à plus hautes fréquences [264] correspondant à des processus impliquant de multiples phonons existent mais ne seront pas étudiés ici. Les modes découlant d'un phénomène de double diffusion (D, 2D, etc) ont un caractère dispersif, c'est-à-dire que leur fréquence dépend de l'énergie d'excitation utilisée [261, 265]. En l'occurrence, leurs fréquences augmentent avec l'énergie d'excitation. En effet, le phonon associé au pic G possède toujours une quantité de mouvement nulle au voisinage de Γ comme il a été expliqué précédemment. Mais dans le cas des pics D et 2D, une augmentation de l'énergie d'excitation éloigne la transition électronique (associée à l'absorption d'un photon incident) du point K. On observe donc une augmentation de Δk , la différence de quantité de mouvement entre la transition électronique et le point K de la zone de Brillouin. La quantité de mouvement des phonons (k_{phonon}) impliqués dans le processus de diffusion Raman de ces pics est égale à Δk et augmente donc avec l'énergie d'excitation. Cette augmentation de la quantité de mouvement se traduit par une augmentation de la fréquence des phonons (ν_{phonon}) et donc par un décalage plus important en fréquence des pics Raman D et 2D issus de la diffusion inélastique par ces phonons [266, 267].

3.3 Evolution du spectre Raman avec les modifications dans le graphène

3.3.1 Influence du nombre de couches

L'empilement de plusieurs couches atomiques de graphène modifie le comportement électronique du matériau. Un changement de la signature Raman est alors observé. Ainsi, l'augmentation du nombre de couches élargit de façon notable le pic 2D et ceci dès la deuxième couche atomique. La figure II.10.a-e montre l'évolution du pic 2D en fonction du nombre de couches de graphène (de 1 à 4 monocouches), ainsi que ce même pic pour du graphite pyrolytique hautement ordonné (HOPG). Plusieurs contributions peuvent ainsi être utilisées pour décrire la forme du pic en fonction du nombre de couches. Pour deux couches de graphène, quatre contributions sont nécessaires pour expliquer l'allure du pic 2D. Cela s'explique très bien par la structure électronique d'une bicouche de graphène (cf. figure II.3) présentant des bandes doubles aux points K et K' de la zone de Brillouin. La figure II.10 décrit les quatre combinaisons de transitions possibles entre les couches de valence et de conduction et les phonons associés, expliquant ainsi le nombre de contributions nécessaires pour l'étude du pic. Le spectre Raman continue d'évoluer avec le nombre de couches jusqu'à ne plus être distinguable de la signature Raman obtenue pour du graphite pyrolytique [259]. La description du pic 2D avec le nombre de couches de graphène en figure II.10 correspond à un empilement Bernal (AB), le plus commun. Néanmoins, une mo-

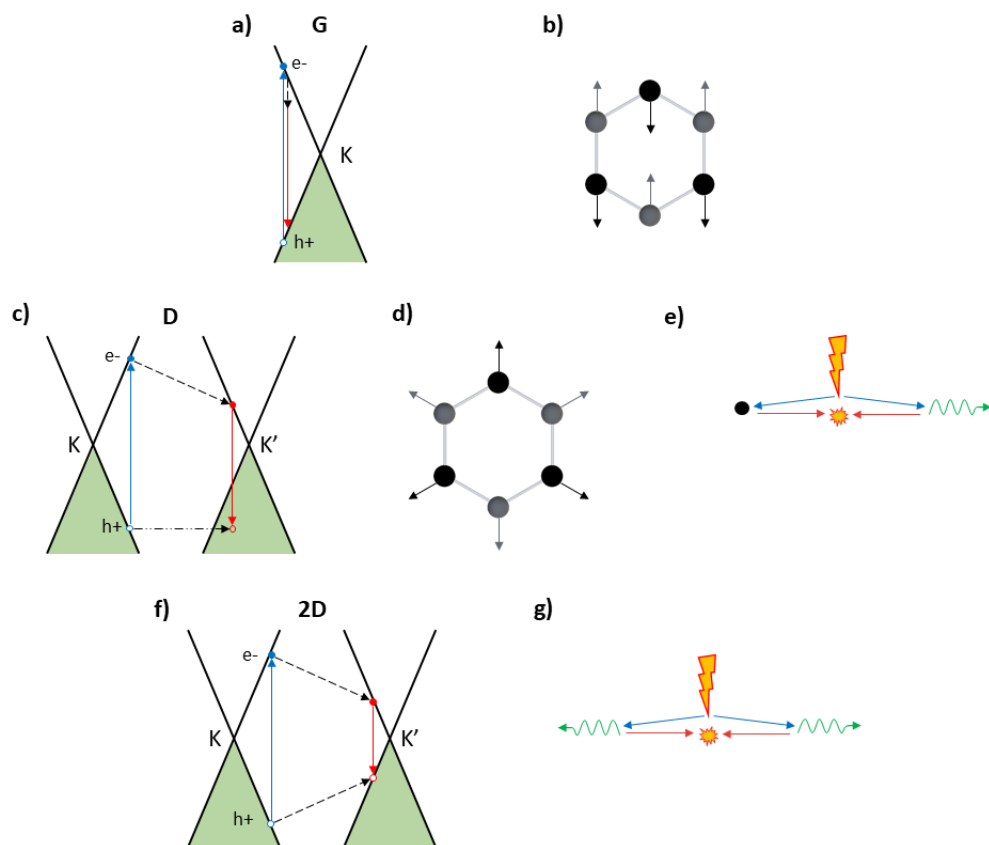


Figure II.9 : (a,c,f) Représentations schématiques des processus de diffusion Raman, respectivement des pics G, D et 2D montrant la dispersion électronique (traits noirs) et les états occupés (zones vertes) dans le graphène ainsi que l'absorption (flèches bleues) et l'émission (flèches rouges) de photons, l'émission de phonons (flèches pointillées « --- ») et la diffusion par des défauts (flèches pointillées « - - - - - ») [261]. (b,d) Représentation des modes de vibration du réseau du graphène associés aux pics (b) G et (d) D. (e,g) Représentation dans l'espace réel du processus de génération des phonons associés aux pics (e) D et (g) 2D [261]. L'éclair jaune représente l'absorption d'un photon générant une paire électron-trou diffusés dans des directions opposées (quantité de mouvement opposée) de l'espace (flèches bleues). Ces électrons et trous peuvent être diffusés (flèches rouges) lors de l'émission de phonons (flèches vertes) et/ou en interagissant avec un défaut (point noir) pour ensuite se recombiner de manière radiative (étincelle jaune) s'ils se rencontrent avec un quantité de mouvement opposée après s'être déplacés pendant la même durée.

dification dans le type d'empilement [268] ou bien dans l'orientation respective des différentes couches [269] modifie la signature du pic 2D, rendant le détail de l'analyse présentée ci-dessus caduque.

3.3.2 Influence du dopage et de la contrainte

D'autres facteurs peuvent influencer les propriétés électroniques du graphène et par conséquent sa réponse en spectroscopie Raman. Ainsi, il a pu être observé que la contrainte [270] et

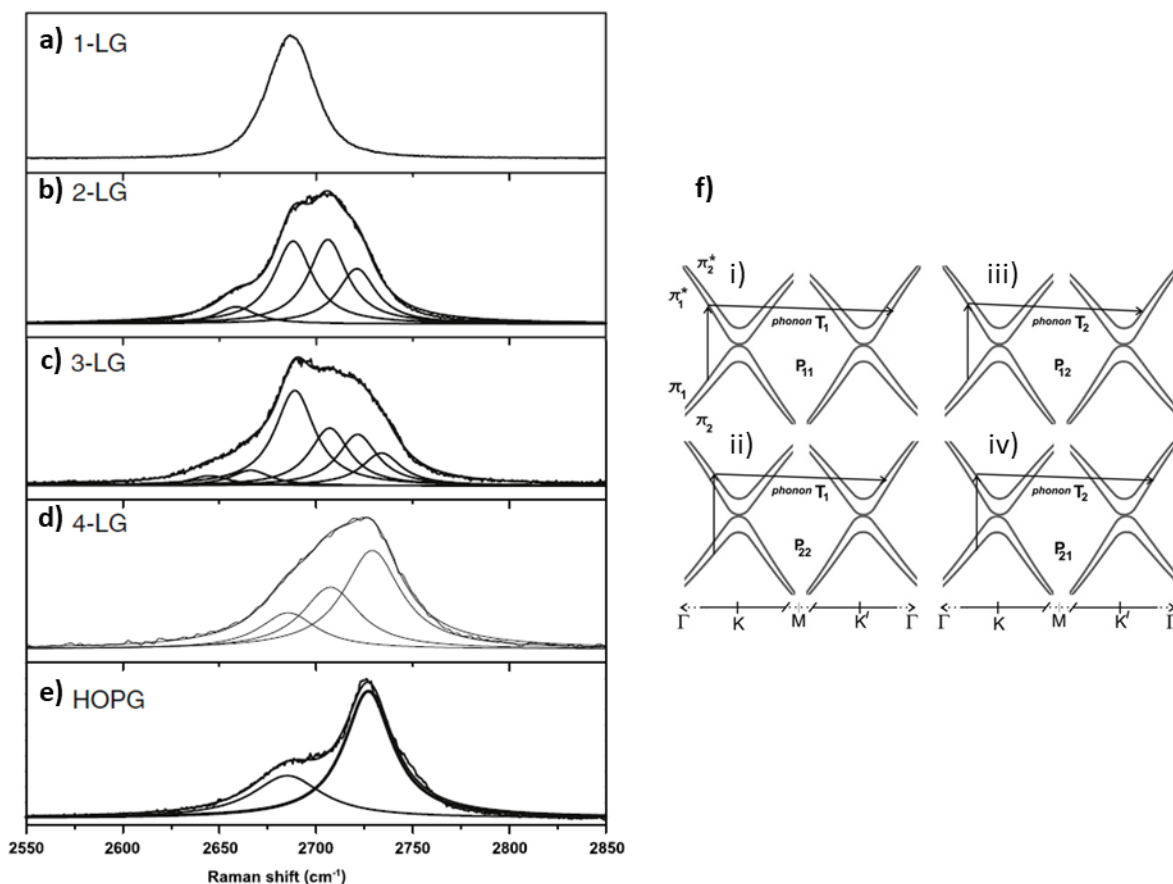


Figure II.10 : (a-e) Spectres de diffusion Raman du pic 2D (a-d) de graphène de 1 à 4 couches atomiques et (e) de graphite pyrolytique hautement ordonné (HOPG). (f) Représentations schématiques des mécanismes de transitions électroniques entre les points K et K' de la zone de Brillouin pour un empilement de deux couches atomiques de graphène [265].

le dopage [271–273] jouent un rôle dans les positions des pics G et 2D. Il n'est donc pas toujours évident de savoir quel paramètre est à l'origine du décalage des pics pour un échantillon donné. Ainsi, une méthodologie adaptée doit être mise en place afin de dissocier l'influence de la contrainte et du dopage. Dans ce but, il a été démontré qu'en traçant la dispersion de la position du pic 2D en fonction de celle du pic G pour une multitude de spectres, il est possible d'estimer le dopage et la contrainte (biaxiale) dans la couche de graphène étudiée [274]. La figure II.11 présente une telle construction graphique pour des nuages de points correspondant à plusieurs mesures sur différents types d'échantillons de graphène. Premièrement, un point de référence O (point vert) représentant la position du pic G et D pour du graphène libre de toute contrainte et non dopé est nécessaire. Il correspond ici aux coordonnées $\omega_G^0 = 1581,6 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega_{2D}^0 = 2676,9 \text{ cm}^{-1}$ mesurées sur une membrane de graphène suspendue. Ensuite, deux droites calculées empiriquement et attribuées à la contribution de la contrainte (pointillés noirs) et du dopage p (pointillés roses) passant par O sont disposées sur le graphique. L'encart permet de mettre en évidence le repère formé par les vecteurs e_T et e_H renseignant sur la valeur de la contrainte en tension et du dopage p d'un échantillon. Les positions des pics G et 2D correspondent aux coordonnées du

point P. Une contrainte en compression est donnée par $-e_T$. Dans le cas présenté ici, on remarque deux nuages de points correspondant à des mesures effectuées sur trois échantillons différents (points noirs, rouges et bleus) avant (points en +) et après (points en \times) recuit thermique. Avant recuit, le nuage de points est centré autour du point O avec une dispersion le long de la droite correspondant à des variations de contrainte. Après recuit, le nuage de points se retrouve translaté selon $-e_T$ indiquant une contrainte en compression et e_H indiquant un dopage p du graphène.

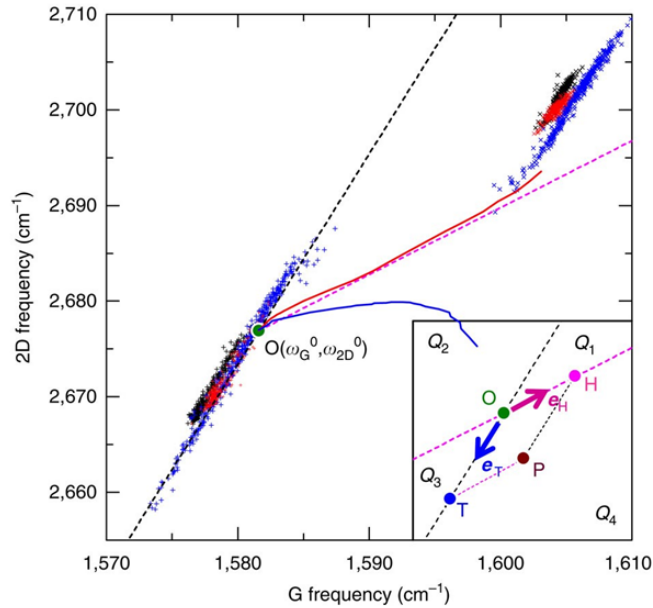


Figure II.11 : Dispersion de la position en spectroscopie Raman du pic 2D en fonction de celle du pic G pour trois échantillons de graphène (noir, bleu et rouge) avant (+) et après (\times) recuit [274]. Le point O (vert) correspond à la position des pics pour du graphène libre de toute contrainte et non dopé ayant pour coordonnées ω_G^0 et ω_{2D}^0 . Le trait en pointillés noirs correspond à l'influence de la contrainte biaxiale sur cette dispersion, tandis que le trait en pointillés magenta correspond à l'influence d'un dopage p. L'encart présente un agrandissement autour du point P, mettant en évidence la construction graphique à faire à l'aide de vecteurs pour dissocier l'effet de la contrainte (vecteur e_T) et celui du dopage p (vecteur e_H). Ainsi, la distance OH renseigne sur le taux de dopage p et OT sur la déformation du graphène. [274]

L'étude de l'influence de la contrainte, du dopage p et n sur la variation de la position du pic 2D en fonction de celle du pic G $\left(\frac{\Delta\omega_{2D}}{\Delta\omega_G}\right)$ a été réalisée dans la littérature et indique les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta\omega_{2D}}{\Delta\omega_G}\right)_{contrainte} &= 2,2 [274, 275] \\ \left(\frac{\Delta\omega_{2D}}{\Delta\omega_G}\right)_{dopage\ p} &= 0,55 [275, 276] \\ \left(\frac{\Delta\omega_{2D}}{\Delta\omega_G}\right)_{dopage\ n} &= 0,2 [276] \end{aligned}$$

Ces valeurs permettent uniquement de mettre en évidence de manière qualitative la tendance de l'évolution de $\frac{\Delta\omega_{2D}}{\Delta\omega_G}$. Pour remonter à des valeurs de contrainte quantifiées, il est nécessaire

d'utiliser les relations empiriques suivantes [277–279] :

$$\begin{aligned}\frac{\Delta\omega_{2D}}{\Delta\epsilon} &= 2\omega_{2D}^0 \cdot \gamma_{2D} = -128 \text{ à } -100 \text{ cm}^{-1}/\% \\ \frac{\Delta\omega_G}{\Delta\epsilon} &= 2\omega_G^0 \cdot \gamma_G = -57 \text{ cm}^{-1}/\%\end{aligned}$$

Avec $\Delta\epsilon$ la variation de la déformation et γ_G et γ_{2D} les paramètres de Grüneisen des pics G et 2D valant respectivement 1,8 et de 2,4 à 2,98. Dans le cas du dopage, la concentration des porteurs N (en cm^{-2}) est donnée par la relation empirique :

$$N = A \cdot \sqrt{(\Delta\omega_G)^2 + (\Delta\omega_{2D})^2} \quad (3.4)$$

avec $A = 4,4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour un dopage de type n et $A = -3,6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour un dopage de type p [276]. Enfin, il est aussi observé expérimentalement et prédit théoriquement [280] que le rapport d'intensité I_{2D}/I_G diminue avec le taux de dopage (indépendamment du type).

3.3.3 Influence des défauts

Les défauts dans le graphène peuvent être de nature ponctuelle, avec l'introduction d'hétéroatomes ou la présence de lacunes dans le réseau cristallin, ou bien linéaire, avec la formation de dislocations ou de joints de grains [281]. C'est tout d'abord par l'étude de graphite polycristallin [282] que l'influence des défauts a pu être corrélée à une modification du signal en spectroscopie Raman. Ainsi, il a été montré que le rapport de l'intensité du pic D sur celle du pic G (I_D/I_G) augmente avec la diminution de la taille des grains (L_a), ou en d'autres termes avec l'augmentation de la concentration de défauts linéaires dus aux joints de grains. Une relation linéaire a pu être établie grâce aux données présentées en figure II.12.a [283], selon l'équation suivante :

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{560}{E_l^4 \cdot L_a} = \frac{(2,4 \cdot 10^{-10}) \cdot \lambda_l^4}{L_a} \quad (3.5)$$

avec E_l l'énergie et λ_l la longueur d'onde du laser utilisé pour l'excitation et L_a la taille des grains donnée en nanomètres. Ce rapport d'intensité évolue de manière similaire avec la diminution de la distance moyenne entre les défauts ponctuels (L_D) présents dans le graphène, comme l'indique la figure II.12.b [284], jusqu'à saturation pour une distance de 3 nm. Pour des distances L_D inférieures, l'intensité de I_D/I_G chute brutalement. Pour comprendre ce phénomène, il faut revenir à l'origine du pic D observé dans le graphène. Comme évoqué précédemment, le phonon responsable du pic D correspond à la vibration en « respiration » d'un hexagone de six atomes de carbone, mais nécessite un défaut à proximité pour être activé. Pour des concentrations de défauts raisonnables, chaque zone défectueuse est indépendante des autres du fait de la distance qui les sépare. En revanche, lorsque la densité de défauts est trop importante, les zones défectueuses coalescent et il n'y a plus assez d'hexagones disponibles pour la vibration associée au phonon responsable du pic D [285, 286]. L'intensité de ce dernier ne peut alors que chuter. Le rapport I_D/I_G évolue selon la formule suivante en fonction de la distance moyenne entre les défauts [284, 287] :

$$\begin{aligned} \frac{I_D}{I_G} &= \frac{4,3 \cdot 10^3}{E_L^4 \cdot L_D^2} \text{ pour } L_D > 10 \text{ nm} \\ \frac{I_D}{I_G} &= \frac{5,4 \cdot 10^{-2}}{E_L^4 \cdot L_D^2} \text{ pour } L_D < 3 \text{ nm} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Enfin, de manière générale, les différents pics du graphène en spectroscopie Raman s'élargissent avec la concentration de défauts [288–290], ce qui peut déjà être un indicateur de la qualité du matériau. De manière générale, pour une couche de graphène considérée de bonne qualité cristalline, le pic G présente une largeur à mi-hauteur aux alentours de 20 cm^{-1} ou moins tandis que la largeur du pic 2D se trouvera autour de 40 cm^{-1} ou moins.

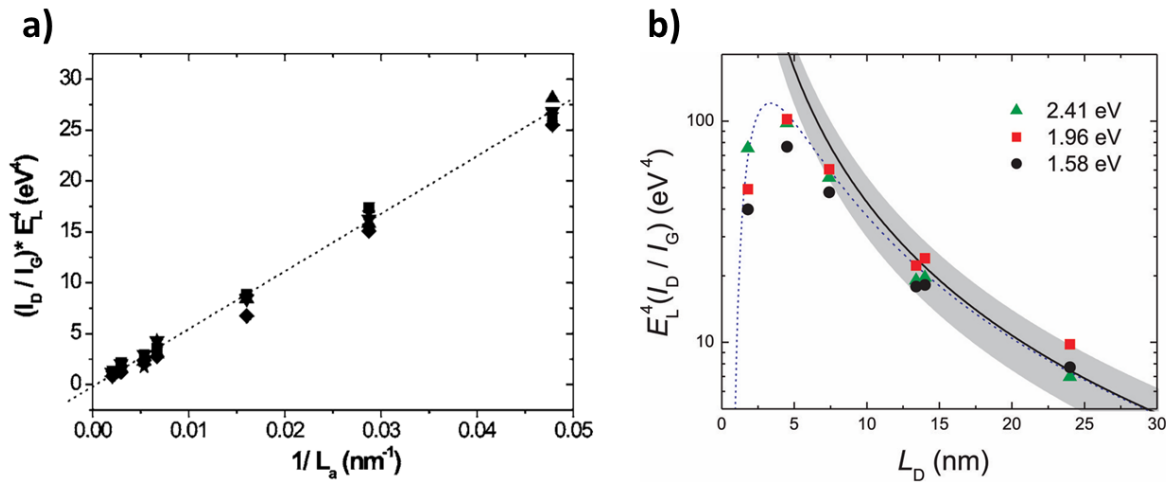


Figure II.12 : Evolution du rapport I_D/I_G (en prenant en compte la dépendance à l'énergie d'excitation selon un facteur E_L^4) en fonction (a) de la taille des grains (L_a) dans du graphite polycristallin [283] et (b) de la distance moyenne entre les défauts (L_D) dans du graphène [284]. En (a), les différentes formes en étoiles, carrés, losanges, triangles orientés vers le bas et le haut correspondent à des mesures faites à des énergies d'excitations respectives de 1,92, 2,18, 2,41, 2,54 et 2,71 eV.

3.4 Cas particulier du graphène sur SiC

3.4.1 Signature Raman du substrat de SiC

Lors de l'étude de graphène sur SiC par spectroscopie Raman, le signal provenant du substrat gêne l'observation et l'identification correcte de certains pics. En effet, la signature Raman du SiC est détectée à des fréquences inférieures à 1950 cm^{-1} . Les pics G et 2D du graphène se retrouvent ainsi au cœur d'un massif de pics qu'il est nécessaire de filtrer afin de pouvoir étudier en détail le graphène. Pour ce faire, une soustraction de la contribution due au substrat est mise en œuvre afin de s'affranchir de son influence sur le spectre de diffusion Raman global. La figure II.13 montre le spectre de diffusion Raman de graphène sur SiC avant et après soustraction du signal venant du substrat. Une mesure sur un substrat de SiC a été effectuée dans les mêmes conditions expérimentales afin d'être utilisée comme spectre de référence à retrancher au signal obtenu sur l'échantillon de graphène. Le spectre final révèle uniquement la présence des pics G

et 2D. Avant cette étape de soustraction, ces deux pics sont déjà visibles, mais il est difficile d'extraire précisément la position et la largeur du pic G. Enfin, la présence ou non d'un pic D n'est en général pas discernable avant soustraction du signal du substrat.

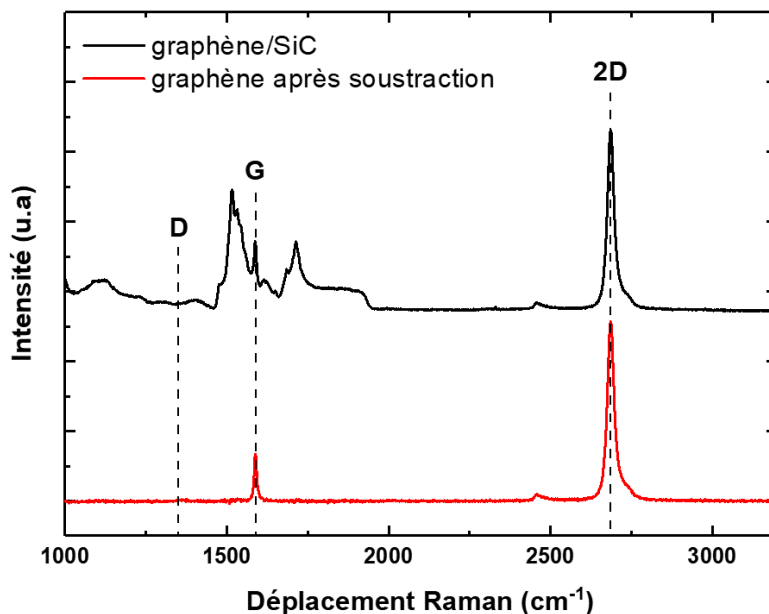


Figure II.13 : Spectres de diffusion Raman de graphène sur 6H-SiC pour une longueur d'onde d'excitation de 532 nm, avant (noir) et après (rouge) soustraction du signal du substrat.

3.4.2 Observation de la couche tampon

La spectroscopie du graphène sur SiC possède des spécificités associées à la présence de la couche tampon à l'interface entre le substrat et le graphène. Lors d'expériences de sublimation du SiC pour la synthèse de graphène, il est possible de contrôler le processus et d'arrêter ce dernier directement après avoir formé la reconstruction de surface $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}) - R30^\circ$ [291, 292]. Ainsi, il est possible de caractériser indépendamment par spectroscopie Raman la couche tampon seule mais aussi recouverte d'une couche de graphène [293–295]. La couche tampon seule présente un ensemble de deux massifs assez larges, centrés autour de 1360 cm^{-1} et 1580 cm^{-1} , comme l'indique la figure II.14.a-b. Le pic autour de 1360 cm^{-1} est associé à une seule contribution. Sa position pourrait laisser penser qu'il correspond au pic D des espèces graphitiques. En revanche, l'étude de sa position en fonction de la longueur d'onde d'excitation présentée en figure II.14.a (graphique de droite) ne démontre pas le caractère dispersif attendu pour le pic D, indiquant que sa nature est toute autre. La figure II.14.c montre le spectre Raman d'une monocouche de graphène au-dessus de la couche tampon sur SiC. Le signal dû à la couche tampon apparaît encore clairement sous forme de pics à 1360 cm^{-1} et sous la forme d'un épaulement à gauche du pic G entre 1500 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} . L'identification de la présence d'un pic D dû aux défauts dans le graphène est alors peu évidente, sa position coïncidant avec celle de la couche tampon.

Le dopage du graphène sur SiC peut être révélé par spectroscopie Raman [296, 297] notamment en utilisant la méthode décrite en section II.3.3.2 et peut être identifié comme étant de

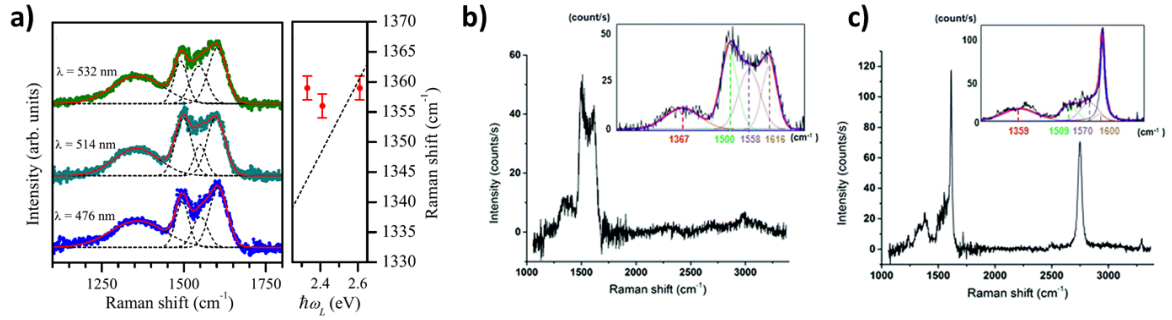


Figure II.14 : (a) Spectre de diffusion Raman de la couche tampon associée à la reconstruction de surface $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}) - R30^\circ$ sur SiC pour différentes longueurs d'onde d'excitation de 476, 514 et 532 nm (à gauche). Quatre contributions peuvent être attribuées à la présence de la couche tampon. Evolution du pic centré à 1355 cm^{-1} en fonction de l'énergie d'excitation utilisée (à droite) [293]. (b-c) Spectres de diffusion Raman de (b) la couche tampon et (c) d'une monocouche de graphène recouvrant la couche tampon sur SiC [294]. Les encarts présentent les fonctions gaussiennes ajustées avec les différentes contributions provenant de la couche tampon.

type n par spectroscopie photo-électronique résolue en angle (ARPES, de l'anglais *angle-resolved photoemission spectroscopy*) [298–301] ou mesures par effet Hall [302, 303]. Ce dopage s'explique par la présence d'états électroniques spécifiques à la couche tampon ayant un caractère donneur et entraînant un transfert de charges vers le graphène [304].

3.4.3 Découplage du graphène du substrat de SiC

La couche tampon entraînant une modification des propriétés électroniques du graphène, il est parfois souhaitable de découpler le graphène du substrat pour atténuer, voire supprimer cette influence. Pour ce faire, il est possible de forcer l'introduction d'atomes d'hydrogène [305, 306], d'oxygène [307, 308] ou bien de molécules organiques [309] à l'interface entre le SiC et la couche tampon. L'intercalation d'hydrogène est la méthode la plus courante pour passiver la surface de SiC et supprimer toutes les liaisons chimiques entre le substrat et la couche tampon. L'hydrogénation de la surface peut s'observer en spectroscopie infrarouge par l'étude de la vibration correspondant à la liaison Si-H à 2131 cm^{-1} [306]. Cette vibration peut aussi s'observer en spectroscopie Raman mais de manière moins sensible [310]. La couche tampon n'étant plus aucunement liée au substrat de SiC, elle devient donc une couche de graphène. Dans le cas où seulement la couche tampon était formée, on obtient donc une couche atomique de graphène découplée de l'influence du substrat [306, 310, 311]. Si une première couche de graphène était déjà présente au-dessus de la couche tampon, une bicouche de graphène est obtenue par intercalation [305, 312]. La figure II.15 montre un spectre Raman associé à une monocouche de graphène réalisée par intercalation d'hydrogène entre le SiC et la couche tampon. L'absence de pics entre 1350 cm^{-1} et 1580 cm^{-1} (hors pics D et G clairement identifiés) est synonyme d'absence de couche tampon à l'interface.

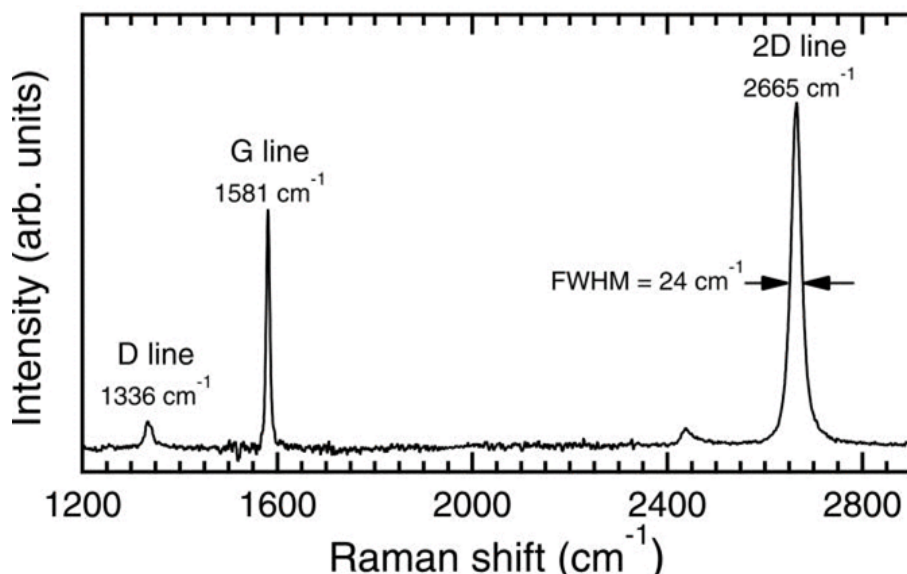


Figure II.15 : Spectre de diffusion Raman d'une monocouche de graphène sur SiC synthétisé par hydrogénation de l'interface entre la couche tampon initiale et le substrat [306].

Ce changement d'interface entre le graphène et le SiC induit un changement dans le dopage mesuré dans la couche 2D. Ainsi, le découplage du graphène atténue son dopage n initial [312], qui devient le plus souvent de type p [305, 306] à cause de la polarisation spontanée dans le substrat de SiC sous-jacent [304, 313]. La figure II.16 met en évidence la transformation par intercalation d'hydrogène de couches de graphène grâce à des mesures en ARPES. La figure II.16.a-e présente la dispersion électronique de la bande π de la couche tampon sans structure de bande distincte (a) et qui évolue vers la structure de bande d'une monocouche de graphène (b). Cette couche est légèrement dopée p, comme le montre le niveau de Fermi du graphène légèrement en dessous de l'énergie de Dirac E_D (correspondant à l'intersection des cônes de Dirac en K). Il n'est donc pas possible de visualiser entièrement le cône de Dirac formé par la bande de valence en figure II.16.b. Lors d'un recuit à 700 °C, la neutralité des charges dans le graphène est obtenue et l'énergie de Fermi E_F est égale à l'énergie de Dirac E_D . Il est alors possible d'observer la totalité du cône de Dirac provenant de la bande de valence en figure II.16.c. Avec l'augmentation de la température à 800 °C puis 900 °C la structure de bande s'évanouit progressivement jusqu'à disparaître complètement (figure II.16.d-e). Ceci démontre une réversibilité du procédé d'hydrogénation. Des observations similaires peuvent être faites dans le cas d'un empilement d'une monocouche de graphène sur une couche tampon présenté en figure II.16.f-j. La monocouche de graphène dopé n (figure II.16.f) se transforme en bicouche dopée p (figure II.16.g), faisant apparaître des doubles bandes dues aux deux monocouches de graphène. Le même type dopage p est constaté, puis son évolution vers un état de neutralité des charges est constaté à 700 °C en figure II.16.h. Enfin, après un recuit à 900 °C puis 1000 °C, l'échantillon retrouve sa structure de bande initiale. La figure II.16.k-m souligne la différence d'occupation des niveaux d'énergie des bandes au voisinage de K pour du graphène dopé p (k), non dopé (l) et dopé n (m). En ARPES, seuls les états en dessous du niveau de Fermi (E_F) peuvent être sondés, ce qui

explique la morphologie des dispersions électroniques décrites plus tôt.

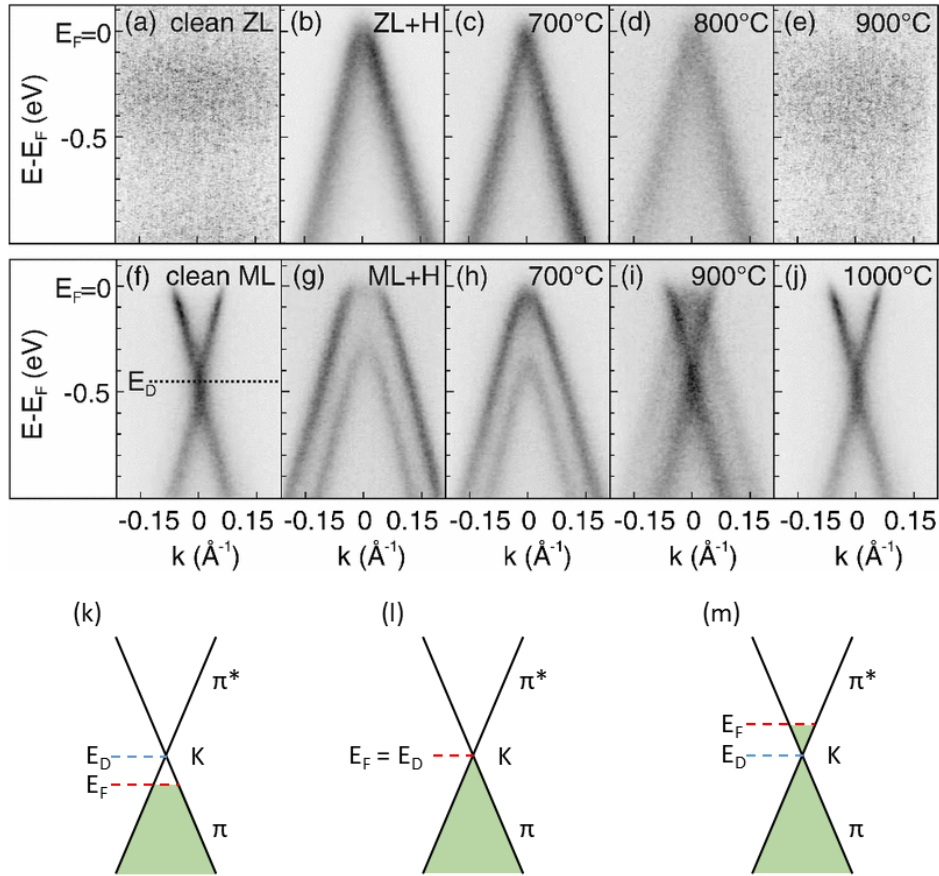


Figure II.16 : (a-j) Dispersion électronique de la bande π mesurée par spectroscopie photo-électronique résolue en angle (ARPES) (a-e) d'une couche tampon et (f-j) d'une monocouche de graphène sur couche tampon. (a,f) Échantillons dans leur configuration initiale. (b,g) Structures de bande après hydrogénation de l'interface. (c-e,h-j) Evolution de la structure de bande des échantillons lors de recuits à différentes températures [305]. (k-m) Représentation schématique de l'occupation des états électroniques dans la bande π et π^* pour une monocouche de graphène (k) dopé p, (l) non dopé et (m) dopé n. Seuls les états électroniques en-dessous de l'énergie de E_F peuvent être observés en ARPES.

3.5 Dégradation du graphène dans les conditions de croissance des nitrures d'éléments III

Lors de la croissance des nitrures d'éléments III, le graphène est soumis à des conditions thermiques et chimiques agressives. Comme il a été discuté précédemment (cf. section I.3.3), la croissance a tendance à générer des défauts dans le matériau 2D. Plus particulièrement, l'exposition du graphène à de l'ammoniac à haute température a été étudié, démontrant une augmentation de la contrainte ainsi qu'un dopage de type n dans la couche [158, 314]. La figure II.17 présente l'étude par spectroscopie Raman de l'état de la contrainte et du dopage du graphène reporté sur saphir avant et après recuit à 1200 °C sous H_2 , exposition à l'ammoniac à 1200 °C et

croissance de GaN à 1150 °C. La figure II.17.a montre la présence d'un pic de défauts D de faible intensité avant (spectre noir) et après recuit à 1200 °C (spectre violet) qui gagne légèrement en intensité après exposition à l'ammoniac (spectre orange) et aux conditions de croissance du GaN (spectre vert), comme le suggère la figure II.17.b. La figure II.17.c met en évidence l'évolution de la position du pic 2D en fonction de celle du pic G lors d'une cartographie par spectroscopie Raman, de la même manière qu'en section II.3.3. Le graphène initial (points noirs) présente un état de contrainte en compression accompagné d'un dopage p attribué à la présence de résidus de polyméthacrylate de méthyle utilisé pour le transfert du graphène sur le saphir. Un recuit à 1200 °C (points violets) semble efficacement éliminer ces résidus, permettant au graphène de revenir à un niveau de dopage quasiment nul. D'autre part, la contrainte en compression augmente légèrement. Enfin, après exposition à l'ammoniac à 1200 °C (points orange) et aux conditions de croissance de GaN (points verts) le graphène se retrouve dopé n avec une contrainte encore accrue. La figure II.17.d-g permet d'observer des indicateurs autres que la position des pics G et 2D qui vont aussi dans le sens d'un dopage n du graphène. En effet, la diminution du rapport d'intensité I_{2D}/I_G des pics G et 2D concorde avec une augmentation du taux de dopage, tandis que l'affinement du pic G et l'élargissement du pic 2D avec le dopage concordent avec d'autres résultats de la littérature [315]. Ce dopage n est expliqué par l'incorporation d'azote dans le réseau de graphène mis en évidence par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS, de l'anglais *X-ray photoelectrons spectroscopy*). L'étude de l'exposition du graphène à un plasma d'azote [316] ou d'ammoniac [317] conduit aux mêmes conclusions, à savoir, un dopage n de la couche 2D.

3.6 Conditions expérimentales de spectroscopie Raman pendant la thèse

Dans notre étude, un spectromètre Renishaw inVia a été utilisé pour toutes les mesures faites en spectroscopie Raman. Une longueur d'onde d'excitation de 532 nm a été utilisée, associée à un réseau de diffraction de 1800 tr.mm⁻¹. Le faisceau est focalisé sur la surface des échantillons à l'aide d'un objectif de microscope optique de grandissement x 100 pour une taille de faisceau de 0,7 µm sur la surface. La puissance laser utilisée pour les mesures varie de 20 mW à 100 mW pour des durées d'acquisition de 10 à 30 secondes.

4 Graphène utilisé pour la thèse

Dans ce travail de thèse, le graphène est synthétisé par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) au propane (C₃H₈) sous atmosphère mixte d'argon et de dihydrogène (H₂) dans un réacteur horizontal à 800 mbar (cf. Annexes.1). Le substrat utilisé est du carbure de silicium (SiC) de polytype 6H (cf. figure II.4) de 330 µm d'épaisseur et orienté selon l'axe [0001] avec un décalage angulaire inférieur à 0,2° fourni par la société TankeBlue. Chaque substrat de SiC utilisé est clivé en carrés d'environ 1 x 1 cm² qui constituent les échantillons sur lesquels est synthétisé le graphène. Le réacteur est chauffé par des résistances en graphite maintenues sous un faible flux d'Argon et d'H₂ de 1 slm (de l'anglais *standard litre per minute*, exprimé en L.min⁻¹). La croissance de graphène s'opère généralement entre 1450 °C et 1650 °C en fonction

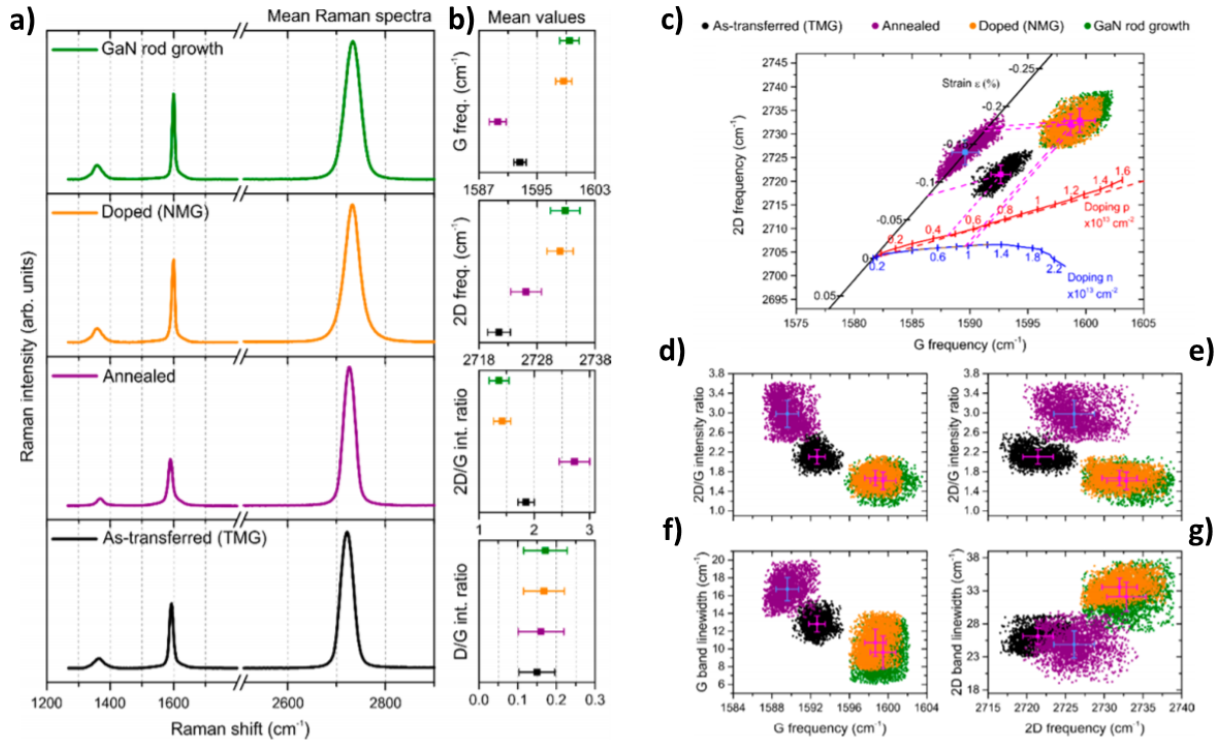


Figure II.17 : (a) Spectres moyens de diffusion Raman extraits de cartographies réalisées sur du graphène reporté sur saphir directement après transfert (noir), après recuit à 1200 °C sous H₂ (violet), après exposition à l’ammoniac (orange) et après croissance de GaN (vert). (b) Valeurs moyennes extraites des spectres en (a), avec de haut en bas respectivement la position du pic G, la position du pic 2D, le rapport d’intensité I_{2D}/I_G et le rapport d’intensité I_D/I_G. (c) Evolution de la position du pic 2D en fonction de celle du pic G, pour les quatre types d’échantillons présentés en (a), extraite des cartographies Raman. La droite noire indique la contribution de la contrainte sur la modification de la position relative des deux pics tandis que les courbes bleue et rouge correspondent aux contributions dues au dopage n et p. Evolution du rapport I_{2D}/I_G en fonction de (d) la position du pic G et (e) la position du pic 2D. Evolution (f) de la largeur à mi-hauteur du pic G en fonction de sa position et (g) de la largeur à mi-hauteur du pic 2D en fonction de sa position. [158]

des conditions. Le flux de propane est habituellement maintenu entre 5 à 10 sccm (de l’anglais *standard cubic centimeter per minute*, exprimé en cm³.min⁻¹). Le paramètre le plus important pour le contrôle de la morphologie et des propriétés du graphène est le rapport des flux d’argon et d’H₂ (exprimés en L.min⁻¹). L’augmentation du taux d’hydrogène dans le réacteur favorise l’intercalation d’hydrogène à l’interface entre le SiC et le graphène. Ainsi, la figure II.18 présente la caractérisation de trois échantillons constitués d’une monocouche de graphène synthétisés dans des conditions similaires excepté le taux d’hydrogène variable. Pour chaque échantillon, il est mis en évidence ici la morphologie de surface par AFM, la structure cristalline de l’empilement graphène/SiC observée en LEED et les spectres de diffusion Raman. Dans un premier temps, il est évident que les échantillons synthétisés en atmosphère pauvre en hydrogène, en figure II.18.a-b, présentent une morphologie lisse avec des marches provenant du substrat de SiC sous-jacent.

Ces marches suivent la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ du SiC et sont dues au faible décalage en angle du substrat par rapport à l'axe $[0001]$ lors de la découpe du monocristal massif de SiC. En revanche, l'échantillon obtenu sous une atmosphère à 100 % en H_2 possède une morphologie avec des plis (lignes plus claires sur la figure II.18.c). En LEED, on retrouve pour ce dernier échantillon un désordre rotationnel dans le plan indiqué par les arcs de cercles, dont un est mis en évidence en rouge sur la figure II.18.f. Dans le cas des deux autres échantillons, le cliché de diffraction LEED montre clairement la présence du graphène et la désorientation de son réseau de 30° par rapport à celui du SiC (figure II.18.d-e). Néanmoins, une différence notable apparaît entre les deux clichés au niveau des pics satellites situés autour des réflexions attribuées au graphène en particulier. Ces satellites sont la signature de la reconstruction de surface $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}) - R30^\circ$ due à la formation de la couche tampon en surface du SiC [221]. Tandis que ces tâches de diffraction sont clairement visibles pour l'échantillon synthétisé dans une atmosphère à 9 % d' H_2 , leur intensité est bien inférieure pour celui obtenu dans une atmosphère à 33 % d' H_2 . L'extinction de certains de ces satellites peut également être observée dans ce cas. Ceci indique une différence au niveau de la formation de la couche tampon qui n'est probablement pas complète avec un taux d'hydrogène de 33 %. Une hydrogénation partielle de l'interface est donc envisagée. Enfin, en spectroscopie Raman, la signature de la couche tampon est visible sur le spectre associé à l'échantillon synthétisé avec 9 % d' H_2 à des déplacements Raman compris entre 1250 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} comme le montre la figure II.18.g. A contrario, la contribution de celle-ci est absente pour les échantillons dont la croissance s'est déroulée sous atmosphère plus riche en hydrogène. L'observation d'un pic D pour l'échantillon synthétisé uniquement sous hydrogène est cohérente avec la présence de plis qui sont des zones défectueuses du réseau. L'absence de pic D clairement discernable pour les échantillons synthétisés sous atmosphère pauvre en H_2 ainsi que les faibles largeurs à mi-hauteur des pics G et 2D démontrent une bonne qualité cristalline du graphène déposé.

L'étude des différents pics du graphène est réalisée à l'aide d'une routine d'analyse codée sous Python (développée par Timotée Journot [318]). Celle-ci permet dans un premier temps de soustraire la contribution du substrat de SiC au signal initial pour ensuite ajuster les contributions des différents pics avec des fonctions lorentziennes. Tandis que pour les pics G et 2D cela fonctionne convenablement, pour la zone où l'on observe la signature due à la couche tampon et le pic D, l'ajustement est plus compliqué. En effet, il est difficile de prendre en compte de manière routinière la signature de cette couche tampon afin de découpler les contributions respectives de cette dernière et du pic D. Il a ainsi été choisi de n'utiliser qu'une fonction lorentzienne à ajuster au signal Raman dans cette zone. Pour un spectre Raman où la contribution de la couche tampon est observée sans qu'une contribution clairement identifiable du pic D le soit, la largeur à mi-hauteur de pic lorentzien ajusté est supérieure à 80 cm^{-1} . L'apparition d'un pic D sur un échantillon présentant la signature de la couche tampon tend à affiner la largeur à mi-hauteur du pic lorentzien ajusté dans cette gamme de fréquence. La figure II.19 met en évidence la différence dans l'ajustement des fonctions lorentziennes (courbes rouges) par rapport au spectre (courbes noires) en fonction de la présence d'un pic D ou non. Lorsqu'il n'y a pas de pic D, l'ajustement dans la zone de la couche tampon révèle un pic de largeur à mi-hauteur de 90 cm^{-1} à une position supérieur à 1365 cm^{-1} qui ne correspond pas au pic D (cf. figure II.14). En revanche, lorsqu'un pic

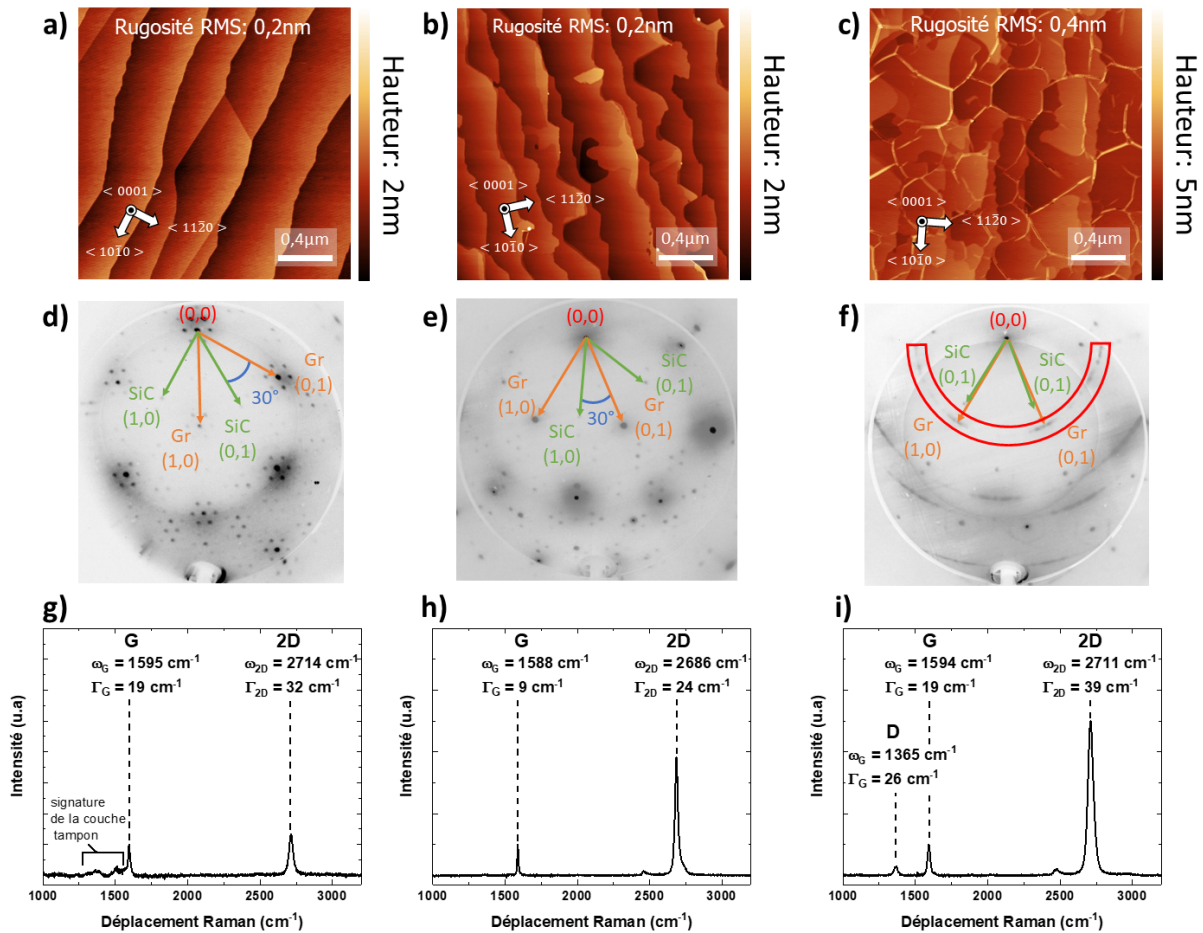


Figure II.18 : Images AFM de la topographie de surface d'échantillons de graphène synthétisés dans les conditions suivantes : (a) 1550 °C sous un flux de 10 sccm de propane (C_3H_8) et 1 slm d' H_2 pour 10 slm d'argon (9 % H_2 – 91 % Ar) pendant 15 minutes, (b) 1450 °C sous 10 sccm de C_3H_8 et 4 slm d' H_2 pour 8 slm d'argon (33 % H_2 - 67 % Ar) pendant 5 minutes et (c) 1450 °C sous 10 sccm de C_3H_8 et 12 slm d' H_2 (100 % H_2) pendant 5 minutes. Quelques artéfacts apparaissent le long de certaines lignes des images (bruit électronique présent sur l'appareil utilisé). Les flèches blanches sur chaque image indiquent l'orientation cristallographique du substrat de SiC. (d-f) Clichés LEED obtenus à 140 kV de tension d'accélération associés aux échantillons en a, b et c. (g-i) Spectres de diffusion Raman associés aux échantillon présentés en a, b et c pour une longueur d'onde d'excitation de 532 nm. L'intensité des spectres est normalisée en fonction de l'intensité du pic G qui apparaît donc égale pour les trois spectres. ω et Γ indique respectivement la position et la largeur à mi-hauteur des pics identifiés.

D se matérialise sur le spectre, l'ajustement de la fonction lorentzienne révèle un pic plus proche en fréquence de 1350 cm^{-1} (1357 cm^{-1} ici) pour une largeur à mi-hauteur plus faible (35 cm^{-1} ici) et cohérente avec la largeur d'un pic de diffusion Raman classique. Ainsi, la largeur à mi-hauteur de la fonction lorentzienne ajustée dans la zone entre 1300 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} est utilisée pour discriminer la présence d'un pic D sur une cartographie de plusieurs dizaines voire centaines de spectres (jusqu'à 900 spectres pour des cartographies de $14,5 \times 14,5\ \mu\text{m}^2$ avec un pas de mesure de $0,5\ \mu\text{m}$). Une largeur à mi-hauteur inférieure à 80 cm^{-1} sera considérée comme indiquant la

présence d'un pic D. Cette observation pourra être corrélée avec la position du pic ajusté devant se rapprocher des 1350 cm^{-1} . L'extraction sélective des spectres présentant ces caractéristiques pourra de plus permettre de vérifier qu'aucun artefact de mesure n'a causé l'affinement du pic.

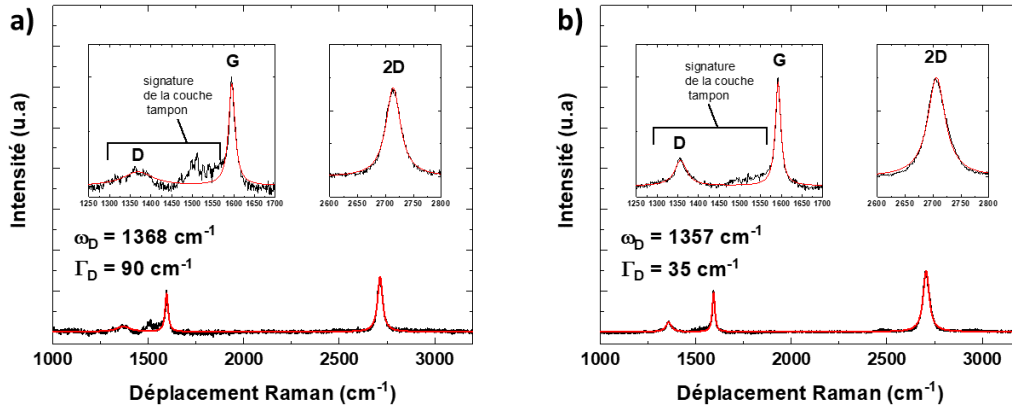


Figure II.19 : Spectres de diffusion Raman de graphène sur 6H-SiC présentant la signature de la couche tampon (a) sans et (b) avec la présence d'un pic D. Les courbes rouges indiquent l'ajustement du spectre réalisé à l'aide de trois fonctions lorentziennes pour les pics D (ou la couche tampon), G et 2D. Les encarts correspondent à un agrandissement des spectres aux niveaux des différents pics.

Dans notre cas, la durée de croissance ne semble pas jouer un rôle primordial dans le cas de la croissance à faible taux d'hydrogène (9% et 33%). Dès que la surface de l'échantillon est entièrement recouverte par le graphène, il n'y a pas de croissance additionnelle et donc pas d'augmentation de l'épaisseur de carbone déposée. En général, 5 à 15 minutes de croissance sont suffisantes pour arriver à ce stade auto limitant. Dans le cas de la croissance sous hydrogène pur, le nombre de couches de graphène déposé dépend du temps de croissance.

Les températures et la durée de croissance ainsi que le flux de propane ont pu varier légèrement dans le temps au cours de notre étude. Le réacteur n'étant pas uniquement dédié à la croissance de graphène, il a été nécessaire de réajuster les conditions de croissance d'une campagne à une autre. Enfin, il est à noter que les échantillons ne sont pas parfaitement homogènes. Il est possible d'observer par exemple des zones où une deuxième couche de graphène semble être présente localement. En AFM, la mesure de la différence de phase entre la pointe oscillante et l'élément piézoélectrique (responsable de l'oscillation de celle-ci) permet de réaliser des images (dites de phase) informant sur des différences de nature élastique de la surface (cf. Annexes.4). Sur la figure II.20.b, il peut être remarqué qu'une différence de contraste nette apparaît sur l'image de phase entre deux marches visibles sur l'image de topographie de surface en figure II.20.a. La différence de hauteur de marche mesurée le long du profil indiqué en vert est de 0,4 nm. Cette différence de hauteur pourrait concorder avec la sublimation locale de 3 couches de SiC supplémentaires (0,75 nm) amenant à la formation d'une nouvelle couche tampon (0,33 nm) et au découplage de la couche tampon initiale qui se transforme en une couche de graphène supplémentaire (cf. section II.2). Ceci reste une hypothèse qui n'a pas été étudiée en détail. Une observation similaire de variation de contraste peut être faite en MEB avec le détecteur interne à la colonne (dit *in-lens* en anglais). Ce détecteur étant sensible au travail de

sortie des électrons collectés, il permet d'identifier ces bicouches de graphène comme le montre la figure II.20.d où le contraste gris foncé indique ces zones d'intérêt [318]. Une cartographie en spectroscopie Raman du cadre rouge indiqué sur l'image MEB corrèle ce contraste avec un élargissement du pic 2D du graphène (figure II.20.e). L'extraction d'un spectre correspondant à un élargissement du pic 2D montre que ce dernier peut être corrélé à la présence des 4 contributions (fonctions lorentziennes), ce qui est attendu dans le cas d'une bicouche de graphène [265].

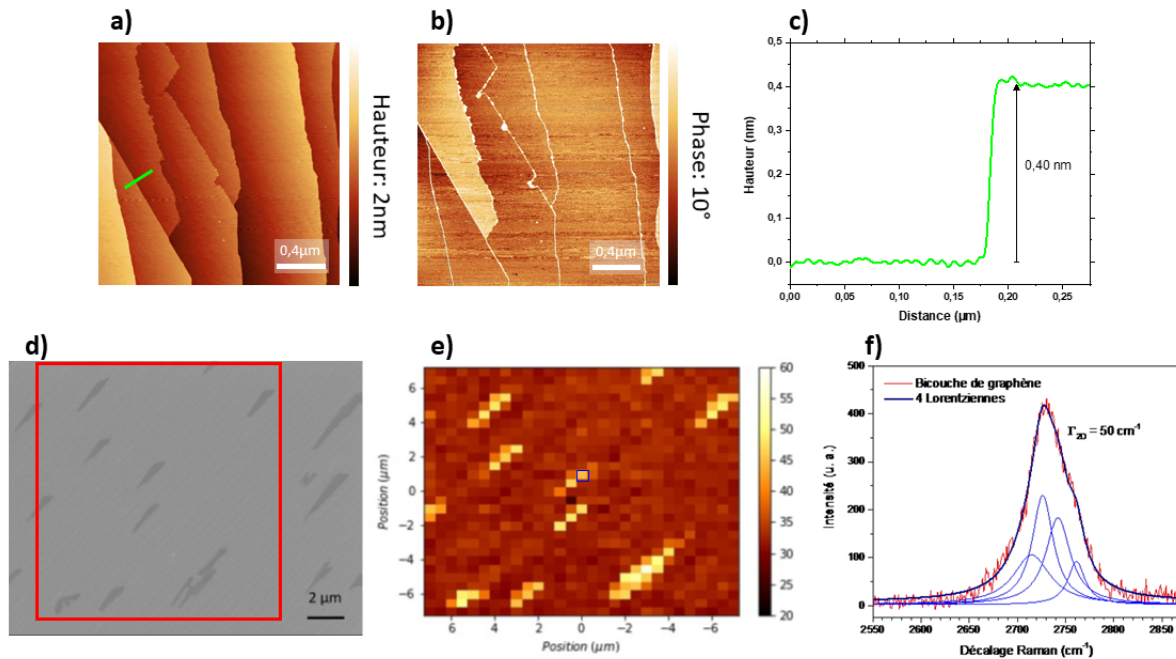


Figure II.20 : Images AFM (a) topographique et (b) de phase obtenues sur un échantillon de graphène synthétisé à $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous $10\text{ cm}^3\cdot\text{cm}^{-1}$ et 1 slm d' H_2 pour 10 slm d'argon ($9\% \text{ H}_2 - 91\% \text{ Ar}$) pendant 5 minutes. (c) Profil de hauteur le long de la ligne verte indiquée en (a). (d) Image MEB en vue plane obtenue avec le détecteur *in-lens* (dans la colonne) d'un échantillon de graphène déposé sur SiC. La différence de contraste indique une différence de travail de sortie des électrons. (e) Cartographie en spectroscopie Raman de la largeur à mi-hauteur du pic 2D du graphène effectuée dans la zone correspondant au cadre rouge en (d). L'échelle de couleur indique la largeur à mi-hauteur en cm^{-1} . (f) Spectre Raman correspondant au pixel encadré en bleu sur la cartographie en (e) démontrant la présence de 4 contributions lorentziennes participant au pic 2D, caractéristiques d'une bicouche de graphène [318].

Dans cette étude, le graphène utilisé pour l'étude de la croissance d'InGaN a été quasiment intégralement synthétisé avec un faible taux d'hydrogène. Il sera indiqué lorsque le graphène utilisé possède un désordre dans le plan dû à une croissance sous fort flux d' H_2 .

Chapitre III

Nucléation et croissance d'InGaN sur graphène en épitaxie par jets moléculaires

La première approche abordée pour l'étude de la nucléation et de la croissance d'InGaN sur graphène a été l'EJM (cf. Annexes.2) avec l'utilisation d'ammoniac (NH_3) comme précurseur d'azote. Il est attendu que le comportement de nucléation de l'alliage sur un matériau 2D tel que le graphène soit sensiblement différent de celui observé sur un substrat usuel tel que les couches de GaN sur saphir. Le but est ici d'obtenir une couche d'InGaN relaxée sur graphène tout en préservant la qualité de ce dernier. De plus, idéalement, une concentration élevée en indium est recherchée. L'étude de la nucléation a été réalisée en faisant varier la température du substrat afin d'identifier la gamme favorable à la croissance d'InGaN. Des mesures par spectroscopie Raman ont permis d'étudier la qualité du graphène après croissance afin de sonder d'éventuelles modifications dans ce dernier. Ensuite, la croissance d'un film mince a été menée à bien et ses propriétés structurales et optiques ont été analysées. Enfin, l'état de l'interface InGaN/graphène/SiC a été révélé par STEM et AFM. Les résultats présents dans ce chapitre ont fait l'objet d'une publication dans une revue à comité de lecture [319].

1 Nucléation d'InGaN sur graphène

1.1 Etude de la nucléation en fonction de la température

La nucléation par EJM de l'InGaN a été étudiée pour des températures de 515, 565, 615, 685 et 765 °C. Pour chaque croissance présentée dans cette section, un échantillon de graphène sur 6H-SiC synthétisé sous atmosphère pauvre en H_2 (i.e. avec la présence d'une couche tampon) a été exposé à un flux de gallium de $2,4 \cdot 10^{-7}$ Torr, d'indium de $7,0 \cdot 10^{-8}$ Torr et d'ammoniac de 500 sccm pendant une durée de 15 minutes. La figure III.1 présente la morphologie des îlots nucléés en fonction de la température de croissance ainsi que les clichés RHEED correspondant. Ces derniers affichent dans tous les cas des réseaux de points propres à la diffraction en transmission au travers d'îlots d'InGaN qui se forment selon un mode de croissance 3D. À basse

température (515 °C et 565 °C), la croissance donne lieu à l'accumulation de gouttelettes métalliques à la surface de l'échantillon attribuée à une mauvaise décomposition de l'ammoniac, observée en figure III.1.a. L'apport en espèces azotées pouvant réagir avec les atomes métalliques pour former l'alliage III-N est donc insuffisant et conduit à un excès de métal résiduel en surface de l'échantillon. D'autre part, le cliché RHEED associé indique la formation conjointe d'InGaN hexagonal et cubique de part l'observation des motifs de diffractions associés aux deux réseaux orientés respectivement selon la direction $[0001]$ et $[111]$ [320]. Pour pallier ces deux problématiques, l'augmentation de la température est la solution la plus simple. Néanmoins, une augmentation à trop haute température (765 °C) inhibe la croissance et réduit la taille des îlots formés (cf. III.1.c). À cette température, l'adsorption des différentes espèces à la surface du graphène est faible ce qui limite la vitesse de croissance. Le taux de nucléation s'avère en revanche élevé avec $1,4 \cdot 10^7$ îlots par mm^2 . Ainsi, une gamme de température restreinte entre 615 °C et 685 °C doit être utilisée afin de croître l'InGaN dans sa structure hexagonale avec un taux de nucléation et une vitesse de croissance raisonnable comme le montre la figure III.1.b,e. Le taux de nucléation est légèrement plus faible qu'à 765 °C avec $6,9 \cdot 10^6$ îlots par mm^2 .

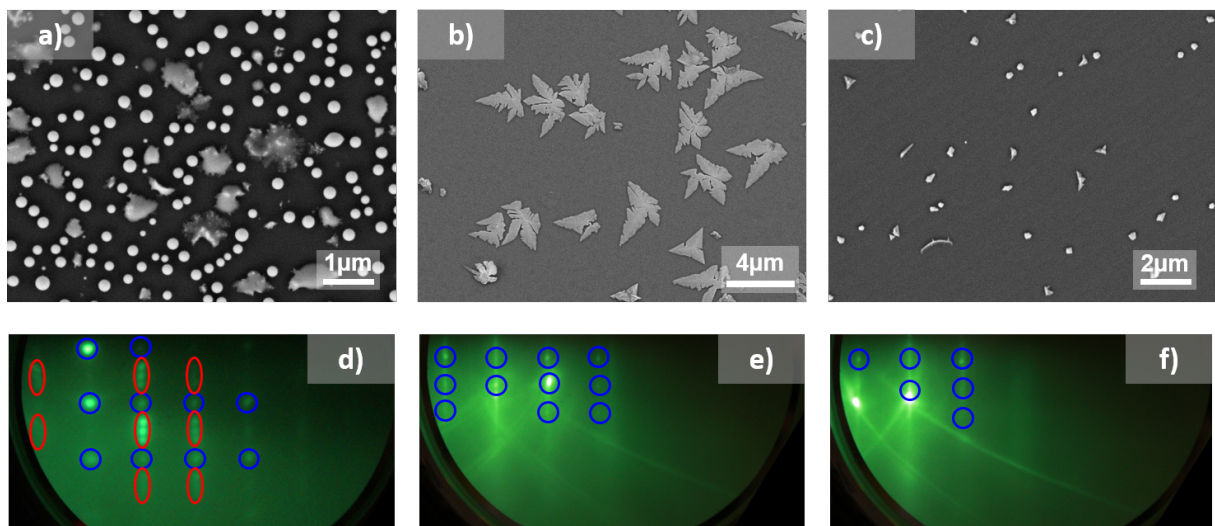


Figure III.1 : Images MEB en vue plane de la nucléation d'InGaN sur graphène sur 6H-SiC par épitaxie par jets moléculaires (EJM) pendant 15 minutes à (a) 515 °C, (b) 685 °C et (c) 765 °C. (d-f) Clichés de diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) associés aux échantillons observés en MEB selon une direction $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ du graphène. Les cercles bleus indiquent les tâches de diffractions associées à l'InGaN hexagonal et les formes ovales rouges indiquent celles pour l'InGaN cubique.

Ces îlots adoptent une forme quasi dendritique avec des branches plus ou moins compactes d'un îlot à l'autre. Ils mesurent de 2 à 4 μm environ dans leur plus grande longueur pour une épaisseur de 20 à 40 nm mesurée par AFM. Comme le montre la figure III.2, ils adoptent une forme en pointe avec une épaisseur plus importante au centre de l'îlot. L'aire et le volume que représentent les îlots d'InGaN observés sur l'image AFM (dimensions : $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m} = 1600 \mu\text{m}^2$) sont respectivement de $215 \mu\text{m}^2$ et $7,0 \mu\text{m}^3$. Dans la gamme de température de 615 à 685 °C et pour les flux de gallium, d'indium et d'ammoniac utilisés ici, la vitesse de croissance sur un

substrat de GaN serait d'environ $2,1 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$. Ceci correspondrait à un volume de matière de $50,4 \mu\text{m}^3$ sur cette image AFM. Le volume total des îlots d'InGaN déposés sur graphène ne correspond donc qu'à 14 % du volume de la couche qui aurait été crue sur GaN.

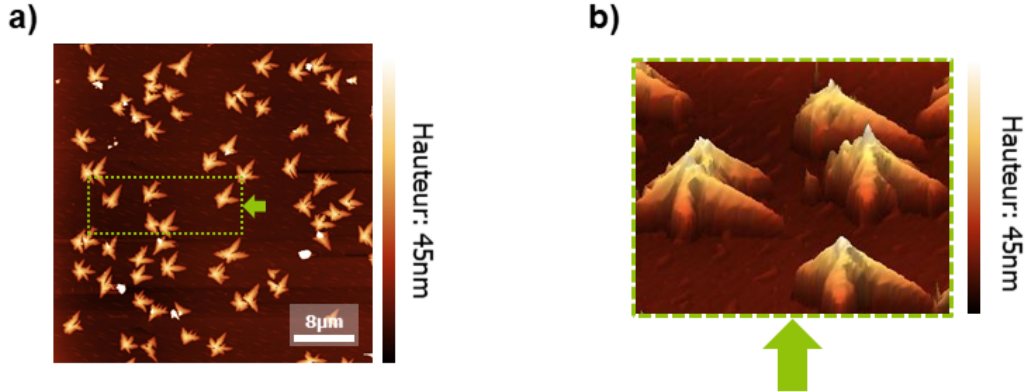


Figure III.2 : Image AFM topographique d'îlots d'InGaN déposés à 685 °C pendant 15 minutes sur graphène sur 6H-SiC. (b) Vue en 3D de la surface de l'échantillon observée en (a) indiquée par le cadre en pointillés verts. La flèche verte représente l'orientation de la prise de vue.

La morphologie des îlots d'InGaN s'avère semblable à la croissance de certains métaux sur des surfaces adoptant un empilement hexagonal compact entraînant la formation d'îlots dendritiques [321, 322]. Un modèle d'agrégation limitée par la diffusion (DLA, de l'anglais *diffusion-limited-aggregation*) a permis de modéliser la croissance d'îlots métalliques sur de telles surfaces notamment pour l'étude de la croissance de platine (Pt) sur Pt (111) [321]. Ce modèle, présenté en figure III.3.a, considère une trajectoire aléatoire des adatoms à la surface du substrat jusqu'à leur rencontre avec un îlot déjà existant. Les atomes sont incorporés en bordure de l'îlot tout en restant mobiles. Ils peuvent alors diffuser le long du contour de l'îlot par sauts successifs d'un site à l'autre (figure III.3.a.i). Les atomes peuvent ensuite s'agréger de manière irréversible au niveau d'une marche en bordure de l'îlot (ii et iii), en rencontrant un second adatome (iv) ou bien en se fixant à un coin de l'îlot (v). La figure III.3.b présente l'évolution de la morphologie d'un îlot selon ce modèle de diffusion en fonction du rapport h_e/I . Ici, h_e représente la probabilité de saut d'un atome d'un site à l'autre en bordure d'un îlot et I correspond à la probabilité d'agrégation irréversible de ce même atome à l'îlot. Une augmentation de ce rapport de la gauche vers la droite sur la figure est synonyme d'une augmentation de la mobilité des atomes. Pour des faibles mobilités, les îlots prennent la forme de fractales tandis qu'ils évoluent vers une morphologie plus compacte se rapprochant d'une forme triangulaire pour des mobilités plus élevées. L'observation en microscopie à effet tunnel (STM) d'îlots de Pt déposés sur Pt (111) à différentes températures rend compte de l'évolution de cette morphologie en fonction de la température comme le montre la figure III.3.c-f. Lors de la croissance d'InGaN sur graphène, il est attendu que les adatoms arrivant à la surface de l'échantillon ne forment pas de liaisons chimiques avec le substrat. Un mode de croissance régi par la diffusion semble cohérent avec la faible force d'interaction entre les adatoms et le substrat. Toutefois, il n'est pas possible de conclure quant à la nature réelle du mode de croissance qui prend place ici.

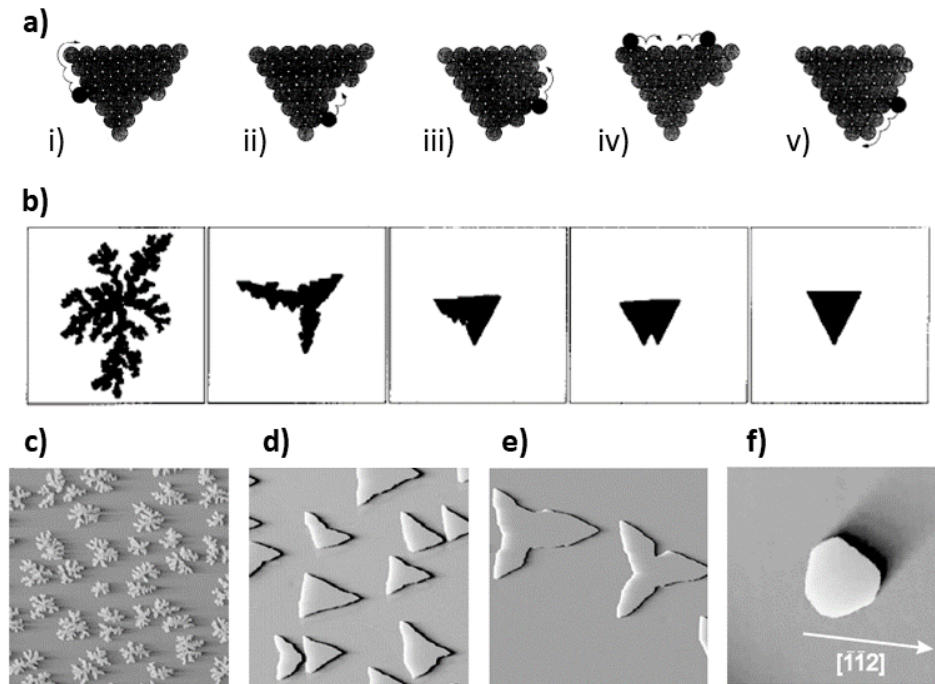


Figure III.3 : (a) Schémas de diffusions d'adatoms en périphérie d'un îlot déjà existant présentant (i) la diffusion autour de l'îlot, (ii) et (iii) l'agrégation d'atomes au niveau d'une marche dans le contour de l'îlot, (iv) la formation d'une nouvelle terrasse en bordure de l'îlot par la rencontre de deux atomes diffusant autour de ce dernier et (v) l'agrégation d'un atome au coin de l'îlot. Les flèches indiquent le parcours respectif des différents atomes. (b) Simulation numérique de la morphologie d'un îlot composé de 7500 atomes en fonction du rapport h_e/I entre la probabilité de saut d'un atome d'un site à l'autre en bordure de l'îlot (h_e) et sa probabilité d'agrégation à l'îlot (I). Le rapport h_e/I augmente de la gauche vers la droite ce qui correspond à une augmentation de la mobilité des atomes. [321] (c-f) Observations en microscopie à effet tunnel (STM) de la nucléation d'îlots de Pt sur Pt (111) à (c) 300 K, (d) 400 K, (e) 500 K et (f) 700 K. La dimension des images est de 156 nm x 156 nm [322].

La nucléation d'InGaN à 685 °C sur du graphène synthétisé uniquement sous hydrogène et présentant une morphologie de surface avec des plis présente un comportement différent. Après seulement 3 minutes de croissance, une plus grande densité de nucléation est observée en figure III.4.a. Il apparaît que la localisation de ces germes se situe essentiellement au niveau des plis du graphène comme le montre la figure III.4.b (où le contraste est ajusté de manière à faire ressortir la position des plis). La flèche rouge indique un pli sur lequel se trouvent plusieurs îlots. Ce comportement de croissance s'explique par la nature défectueuse des plis (cf. section II.2.4). La formation de liaisons chimiques au voisinage de ces plis est facilitée ce qui favorise la nucléation d'InGaN sur le graphène. Cette observation va à l'encontre de l'intérêt recherché en utilisant comme substrat un matériau 2D, prévenant la formation de liaisons chimiques avec le matériau épitaxié. Le graphène synthétisé sous hydrogène n'apparaît donc pas viable pour l'étude menée ici.

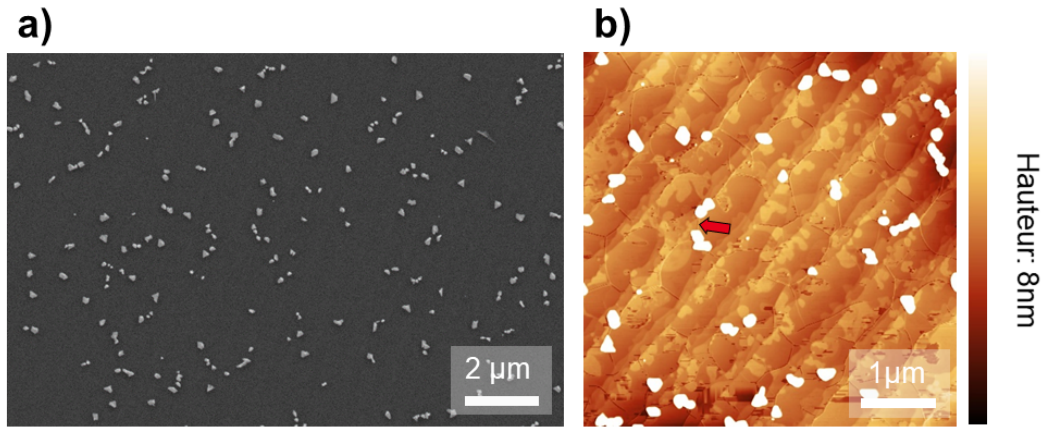


Figure III.4 : (a) Image MEB en vue plane d'îlots d'InGaN déposés à 685 °C pendant 3 minutes sur du graphène présentant des plis. (b) Image AFM topographique de ces mêmes îlots d'InGaN. L'échelle de hauteur de l'image est ajustée pour faire ressortir au mieux les plis dans le graphène. La flèche rouge indique un de ces plis pour exemple.

1.2 Propriétés du graphène après croissance

L'enjeu majeur de la croissance sur un matériau 2D est la préservation du réseau cristallin du matériau bidimensionnel servant de substrat. Toute dégradation conduisant à la formation de liaisons sp^3 entre le matériau 2D et le matériau épitaxié ou bien la formation de trous permettant la nucléation sur le substrat massif sous-jacent est à éviter. Il est ainsi indispensable d'étudier les propriétés du graphène après la nucléation d'InGaN en EJM. La nucléation d'InGaN entre 615 °C et 685 °C sur du graphène synthétisé sous atmosphère pauvre en hydrogène correspondant aux conditions de croissance les plus favorables, c'est le seul cas pour lequel la caractérisation a été approfondie. De ce fait, une cartographie en spectroscopie Raman de la surface d'un échantillon d'InGaN sur graphène déposé à 685 °C a été effectuée sur une dimension de $14,5 \times 14,5 \mu\text{m}^2$ avec un pas de $0,5 \mu\text{m}$ entre chaque spectre (30×30 spectres = 900 spectres au total). La figure III.5 met en évidence l'évolution de la position du pic G (ω_G) et du pic 2D (ω_{2D}) du graphène en fonction de la position sur l'échantillon dans la zone délimitée en rouge sur l'image MEB. Il apparaît indéniable qu'un décalage du pic G à plus haute fréquence est associé à la position d'un îlot d'InGaN par-dessus le graphène comme le démontre la figure III.5.b. En revanche, la position du pic 2D ne suit pas le même comportement que celle du pic G en fonction de la localisation sur l'échantillon (III.5.c).

La présence de l'alliage d'InGaN indique donc un changement local dans le graphène. Ce changement pourrait être dû à la formation de défauts par l'incorporation d'atomes d'azote dans le réseau du graphène par exemple. Cependant, la cartographie Raman de la largeur à mi-hauteur de la fonction lorentzienne ajustée aux alentours de 1350 cm^{-1} (non incluse ici) présente des valeurs toujours supérieures à 100 cm^{-1} . Comme il en a été discuté en section II.4, ces valeurs de largeurs à mi-hauteur sont trop importantes pour correspondre au pic D. Pour confirmer ceci, deux spectres Raman ont été extraits de cette cartographie en figure III.6.a. Ces deux spectres ne révèlent pas la présence d'un pic D que le graphène soit ou non recouvert d'un îlot d'InGaN.

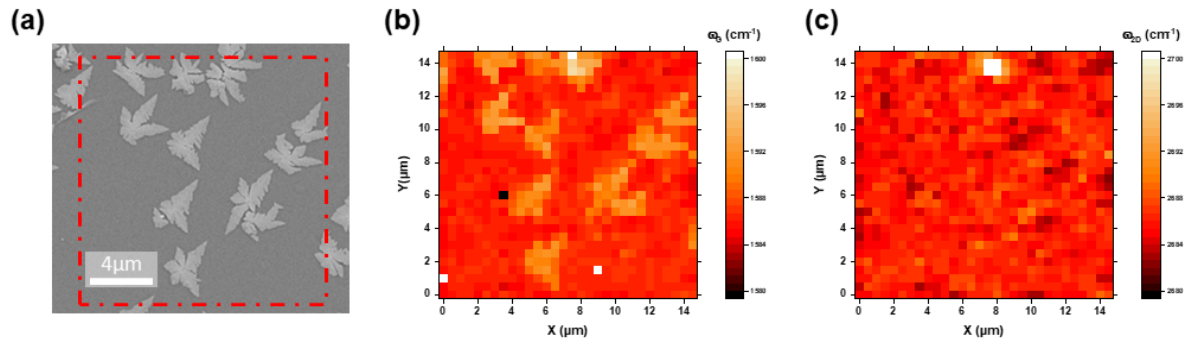


Figure III.5 : (a) Image MEB en vue plane d'îlots d'InGaN déposés à 685 °C pendant 15 minutes sur graphène sur 6H-SiC. Cartographies en spectroscopie Raman des positions du pic (b) G (ω_G) et (c) 2D (ω_{2D}) acquises dans la zone délimitée par le cadre en pointillés rouge en (a).

Il faut noter que le graphène utilisé ici a été synthétisé avec 33 % d'H₂ ce qui explique l'absence de signal Raman entre 1300 cm⁻¹ et 1600 cm⁻¹ habituellement attribué à la formation d'une couche tampon (cf. figure II.18.h). La routine de traitement des données de la cartographie cherche automatiquement à ajuster une fonction lorentzienne dans cette gamme de fréquence peu importe la présence ou non d'un pic. Les valeurs de largeur à mi-hauteur obtenues pour un pic entre 1300 et 1400 cm⁻¹ ne sont donc que le fruit de l'ajustement d'une fonction lorentzienne (d'intensité quasi nulle et de largeur à mi-hauteur très grande) au bruit de fond de chaque spectre. On peut également observer que les largeurs à mi-hauteur (LMH) des pics 2D et G sont similaires dans les zones sous un îlot ou à nu. La seule différence notable entre les deux spectres provient du décalage du pic G déjà observé sur la cartographie de la figure III.5.b. La nature des changements observés en spectroscopie Raman ne venant vraisemblablement pas de la formation de défauts, il faut alors se pencher sur l'influence de la contrainte et du dopage dans le graphène. En reportant sur un même graphique la position du pic 2D en fonction de celle du pic G, comme illustré en figure III.6.b, pour chaque spectre acquis pour la réalisation de la cartographie, il est possible d'étudier les contributions respectives de la contrainte (ligne noire) et du dopage n (ligne verte) et p (ligne bleue) sur le signal du graphène (cf. section II.3.3). Une telle représentation se fait en fonction d'un point de référence (losange rose) pour du graphène non contraint et non dopé situé ici à $\omega_G^0 = 1583 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega_{2D}^0 = 2678 \text{ cm}^{-1}$ [323]. Il est alors possible de remarquer que les nuages de points correspondant au graphène à nu (700 points rouges) et au graphène sous un îlot (200 points orange) possèdent des dispersions en fréquence différentes. Un décalage en fréquence significatif du pic G est observé pour le nuage de points orange alors que pour le pic 2D les positions respectives pour les deux nuages sont similaires. Cela correspond à l'observation faite directement sur les cartographies Raman de la figure III.5. Il est maintenant possible d'attribuer ce décalage en fréquence à un dopage du graphène car la position du pic G est plus sensible au dopage alors que celle du pic 2D est plus sensible à la contrainte. La dispersion des points attribués au graphène couvert d'InGaN semble suivre plus fidèlement la courbe représentant l'influence du dopage n (décalée pour plus de lisibilité, droite vert clair) sur le signal Raman. Un tel dopage peut être vraisemblablement attribué à un transfert de charges

par contact de l'alliage d'InGaN vers le graphène.

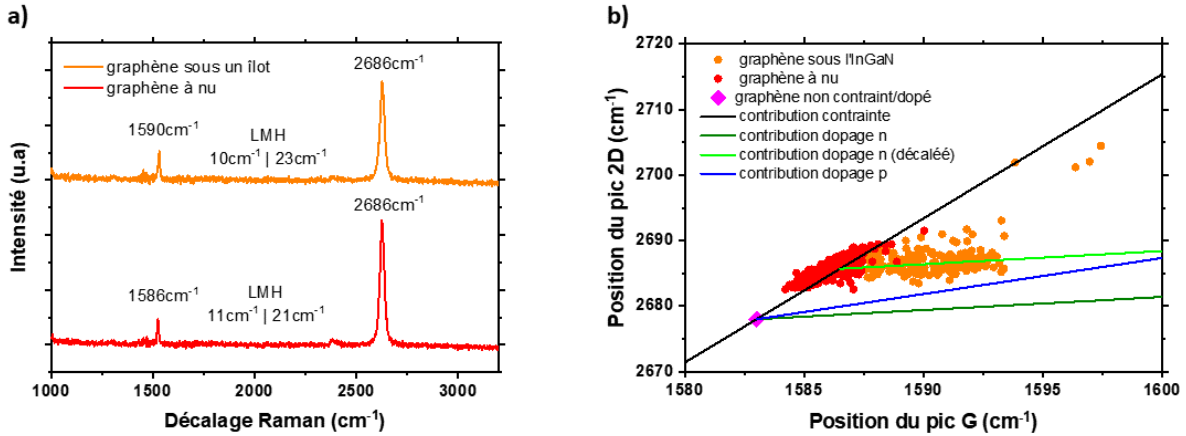


Figure III.6 : (a) Spectres de diffusion Raman de graphène à nu (rouge) et sous un îlot d'InGaN (orange). (b) Position du pic 2D en fonction de la position du pic G du graphène pour chaque spectre extrait des cartographies présentées en figure III.5.

Ce décalage en fréquence du pic G ne peut être attribué à un quelconque mécanisme de diffusion supplémentaire du signal Raman du graphène par l'alliage d'InGaN le recouvrant. En effet, si cela était le cas, un décalage en fréquence des pics provenant du substrat de SiC serait aussi constaté. Or, la figure III.7 présente les spectres de diffusion Raman du graphène de la figure III.6 avant soustraction de la contribution du SiC ainsi qu'un spectre acquis sur un substrat de SiC seul. Aucun changement dans le signal attribué au SiC n'est observable tandis qu'il est clair que le pic G du graphène est bien décalé en position entre les deux zones d'observation. Ainsi, la nucléation de l'InGaN sur graphène par EJM à 685 °C n'indique pas de dégradation apparente du matériau 2D et paraît favorable pour envisager la croissance d'un film d'InGaN sur graphène régit uniquement par des interactions faibles de type van der Waals.

2 Croissance d'un film d'InGaN

Dans le but d'étudier la croissance d'un film d'InGaN sur graphène, une température de croissance de 615 °C a été choisie car démontrant un comportement de nucléation similaire à celui observé à 685 °C et permettant potentiellement de maximiser l'incorporation d'indium dans le matériau grâce à une température légèrement plus basse. Les flux d'indium, de gallium et d'ammoniac restent identiques à ceux utilisés pour l'étude de la nucléation. À cette température, une croissance de 2 heures aboutit à la formation du film présenté en figure III.8. La couche n'est pas complètement coalescée comme le montre la présence de tranchées dessinant par endroit des bandes dans le matériau suivant la même orientation que les terrasses à la surface du substrat de SiC. Du fait de la faible énergie d'interaction entre l'InGaN et le graphène (abordée plus tard dans la section III.3.2), il est possible au moyen d'une bande de ruban adhésif de décoller une partie de la couche d'InGaN de la surface de l'échantillon et de déterminer l'épaisseur de celle-ci en mesurant par AFM la hauteur de marche formée entre le substrat et la surface de la couche. Avec cette méthode, une épaisseur d'environ 70 nm est mesurée. Cette valeur doit

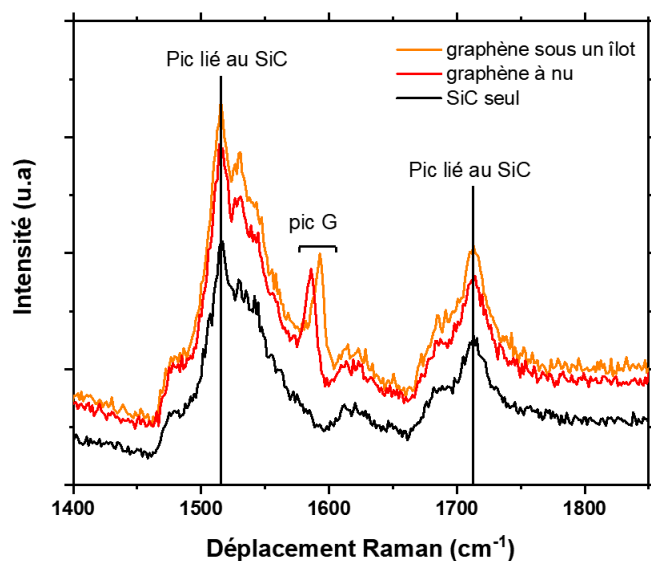


Figure III.7 : Spectres de diffusion Raman autour de la gamme de fréquence du pic G du graphène à nu (rouge) et sous un îlot (orange) avant soustraction du signal dû au substrat de SiC et spectre du SiC seul (noir).

être mise en perspective par rapport à la forte rugosité moyenne évaluée, elle aussi par AFM, à environ 30 nm. L'épaisseur attendue pour une croissance sur GaN dans les mêmes conditions est de 252 nm. L'épaisseur du film obtenu n'est donc que d'environ 28 % de la valeur attendue. Cette valeur est deux fois supérieure à celle obtenue lors de l'étude de la nucléation de l'InGaN sur graphène pour une croissance plus courte (cf. section III.1.1). Il est fortement probable que la vitesse de croissance de l'alliage augmente à mesure que la surface du graphène est recouverte. Les îlots d'InGaN déjà existants sont des sites préférentiels pour les adatoms migrants en surface du graphène. La vitesse de croissance est donc maximale lorsque la totalité de la surface du graphène est recouverte par de l'InGaN. D'autre part, l'étude du cliché de diffraction RHEED à la fin de la croissance révèle certaines particularités quant à l'orientation cristallographique du film. La figure III.8.b met en évidence selon une seule orientation de l'échantillon la présence de réflexions appartenant à plusieurs familles de plans distinctes. Les familles de plan $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$ et $\{21\bar{3}0\}$ indiquées respectivement en bleu foncé, vert et bleu clair sont identifiées. L'alliage possède donc plusieurs orientations cristallines différentes dans le plan de l'échantillon.

Pour approfondir l'étude des orientations cristallines présentes dans l'alliage, une cartographie de diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) a été effectuée (cf. Annexes.6.1). La figure III.9.a présente la cartographie de qualité de motif de diffraction renseignant sur l'intensité de diffraction du faisceau d'électrons en fonction de sa localisation spatiale sur l'échantillon. Un contraste clair indique une forte intensité (relative) de diffraction tandis qu'un contraste foncé voire noir indique peu ou pas de diffraction. Elle permet aussi d'identifier les différents grains en présence en mettant en évidence le contour de chacun d'eux en noir. Deux cartographies sont généralement acquises en EBSD permettant d'observer l'orientation cristalline relative, hors plan et dans le plan, des différents grains de l'échantillon. Celles-ci apparaissent en figure III.9.b-c. Il est facile d'observer des zones complètement désordonnées sur les deux cartographies indiquées

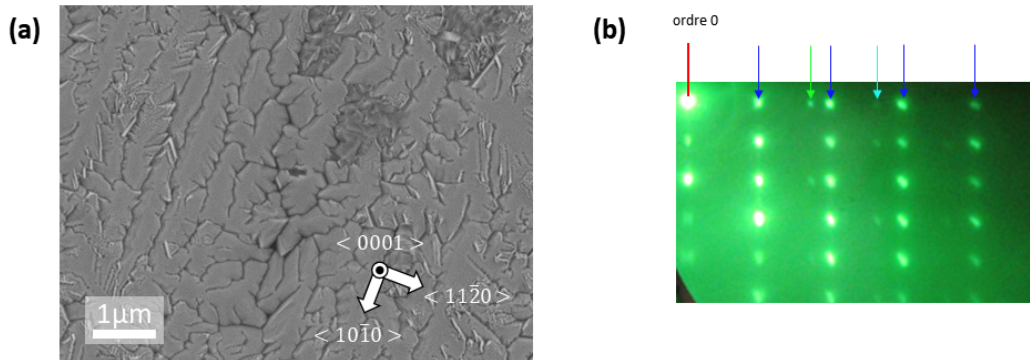


Figure III.8 : (a) Image MEB en vue plane d'un alliage d'InGaN déposé sur graphène sur 6H-SiC à 615 °C pendant 2 heures. Les flèches blanches indiquent l'orientation cristalline du substrat de SiC. (b) Cliché RHEED de l'alliage d'InGaN observé en (a) selon une direction $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ du graphène. Le trait rouge indique l'ordre 0 du faisceau électronique, les flèches bleues foncées, vertes et bleues claires indiquent les motifs de diffraction associés respectivement aux familles de plan $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$ et $\{21\bar{3}0\}$.

par la présence locale de multiples orientations cristallines détectées (tâches multicolores) et l'absence d'ordre cristallin local (tâches noires). Ces zones se corrèlent parfaitement avec celles de faible intensité de diffraction observées sur la figure III.9.a. Concernant la cartographie de l'orientation hors plan du film (figure III.9.b), mis à part les zones désordonnées, une seule orientation semble apparaître indiquant une croissance de l'InGaN selon la direction $[0001]$ (axe \vec{c}). En revanche, la cartographie de l'orientation dans le plan (figure III.9.c) démontre la présence de multiples orientations cristallines. Le contraste bleu foncé indique une orientation selon la direction $[10\bar{1}0]$, le bleu clair selon la direction $[21\bar{3}0]$ et le vert selon la direction $[11\bar{2}0]$ comme indiqué sur la figure III.9.e. Ces directions sont perpendiculaires aux plans de mêmes indices observés sur le cliché de diffraction RHEED vu précédemment. La figure met d'autre part en évidence l'orientation relative des différentes directions avec un décalage angulaire de 30° entre les directions $[10\bar{1}0]$ et $[11\bar{2}0]$, tandis qu'un angle de $10,9^\circ$ existe entre les directions $[11\bar{2}0]$ et $[21\bar{3}0]$ et un angle de $19,1^\circ$ entre les directions $[10\bar{1}0]$ et $[21\bar{3}0]$. La cartographie EBSD permet aussi d'extraire une estimation de la proportion de chaque orientation cristalline présente dans l'alliage en fonction de leur écart angulaire relatif. La figure III.9.f montre une telle distribution associée à la cartographie de l'orientation dans le plan de l'InGaN. Cette distribution démontre la présence d'une orientation majoritaire et de deux orientations minoritaires désorientées de $10,4^\circ$ et $20,2^\circ$ en valeur absolue. Il est aussi possible d'observer sur le graphique des orientations avec plus de 60° de décalage correspondant à des artefacts et qu'il faudrait décaler de -60° (du fait de la symétrie d'ordre 6 de la structure cristalline de l'InGaN) pour les prendre correctement en compte. L'orientation majoritaire correspond à la direction $[21\bar{3}0]$ observée sur la cartographie de la figure III.9.c tandis que la direction désorientée de $10,4^\circ$ correspond à la direction $[11\bar{2}0]$ et celle désorientée de $20,2^\circ$ à la direction $[10\bar{1}0]$. L'identification des différents grains par le logiciel de mesure est faite en prenant une tolérance de 1° . Ceci signifie que deux

l'axe normal à la surface de l'échantillon) pour un même plan incliné dans le SiC et l'InGaN a été réalisée. Ces mesures permettent de mettre en évidence le premier ordre de symétrie des réseaux hexagonaux des deux matériaux grâce à l'observation de six pics correspondant à la mise en condition de diffraction répétée des plans étudiés lors d'une rotation complète de l'échantillon. La figure III.10.a montre que les pics du SiC et de l'InGaN sont présents aux mêmes angles, indiquant une orientation dans le plan identique. Bien que plusieurs orientations cristallines soient mises en évidence par RHEED ou EBSD, ce n'est pas le cas ici. Seule l'orientation cristallographique majoritaire du film est donc observée. Cette orientation spécifique du film d'InGaN s'avère être en relation d'épitaxie avec le SiC avec un alignement dans le plan commun. Cette relation d'épitaxie est néanmoins partielle du fait de la coexistence de plusieurs orientations distinctes dans l'alliage. Concernant la qualité cristalline du matériau, une mesure en basculement selon l'angle ω pour le plan (0002) de l'InGaN démontre une largeur à mi-hauteur de 515 arcsec. Cette valeur est comparable à ce qui peut être observé dans la littérature pour la croissance de GaN sur graphène [324] mais reste néanmoins bien plus élevée que pour des couches de GaN obtenues sur substrat de saphir s'approchant des 250 arcsec [325]. Il faut noter que la croissance de GaN sur graphène s'approche de telles valeurs lors de l'utilisation d'un plasma d' N_2 avant croissance pour initier le dépôt au niveau de défauts dans le graphène [326].

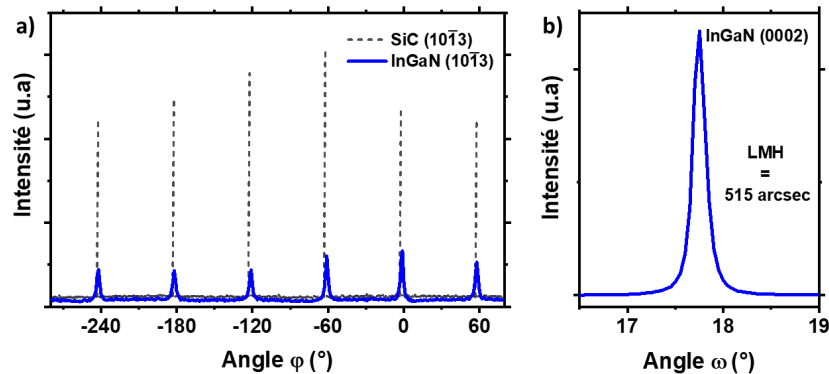


Figure III.10 : (a) Mesure de DRX selon l'angle φ pour les plans (10 $\bar{1}$ 3) du SiC et de l'InGaN. (b) Courbe de basculement (*rocking curve* en anglais) en DRX selon angle ω pour le plan (0002) de l'InGaN.

Enfin, il apparaît essentiel de connaître l'état de relaxation du film formé pour connaître plus précisément le rôle de la couche de graphène. Une cartographie de l'espace réciproque (RSM, de l'anglais *reciprocal space mapping*) sur un plan incliné de l'alliage, ici le plan (10 $\bar{1}$ 5) en figure III.11.a, permet de mesurer les paramètres de mailles a et c du matériau. La réflexion (10 $\bar{1}$ 5) du substrat de SiC est prise comme référence comparative. La position de la tâche de diffraction associée à l'alliage d'InGaN est située autour de $Q_x = 0,3619 \text{ \AA}^{-1}$ et $Q_z = 0,9630 \text{ \AA}^{-1}$. Cela correspond à des paramètres de mailles $a = 3,1904 \text{ \AA}$ et $c = 5,1921 \text{ \AA}$ propres à de l'InGaN à 1 % d'indium relaxé à 98 % sur SiC. Cela correspond à une déformation compressive du paramètre de maille de a de -0,06 % (cf. figure III.12.b).

Néanmoins, le plan (10 $\bar{1}$ 5) n'est pas idéal pour l'étude simultanée des paramètres de maille a et c . Cela provient de son angle d'inclinaison par rapport aux plans (00 $\bar{i}l$) de seulement 20,6°. La détermination du paramètre de maille c se fait avec une bonne précision grâce à la position

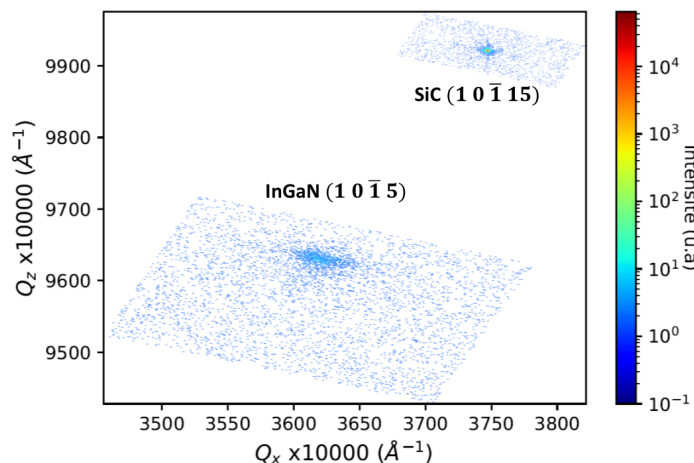


Figure III.11 : Cartographies RSM autour des réflexions $(10\bar{1}5)$ de l'InGaN et $(10\bar{1}15)$ du substrat de 6H-SiC. Les intensités sont normalisées en fonction de la durée d'acquisition.

de la réflexion associée à ce plan par diffraction. En revanche, la position de la réflexion est peu sensible au paramètre de maille a , ce qui limite la précision quant à la détermination de ce dernier. De plus, la taille de la tâche de diffraction observée sur la figure III.11 pour l'InGaN est très large. La détermination de la position centrale de la tâche utilisée pour calculer les paramètres de mailles de l'alliage est peu précise. Cela est mis en évidence en figure III.12.a où des limites de la tâche de diffraction sont délimités par quatre points de même que le centre de la tâche (étoile noire). À partir de la position de ces points, des valeurs de paramètres de mailles sont déduites et replacées par rapport aux valeur théorique de l'InGaN relaxé et contraint en tension et compression. La dispersion de la tâche de diffraction s'étend donc largement entre des valeurs correspondant à de la compression et de la tension. La détermination de la contrainte dans l'alliage par une simple cartographie de l'espace réciproque ne semble pas complètement adaptée.

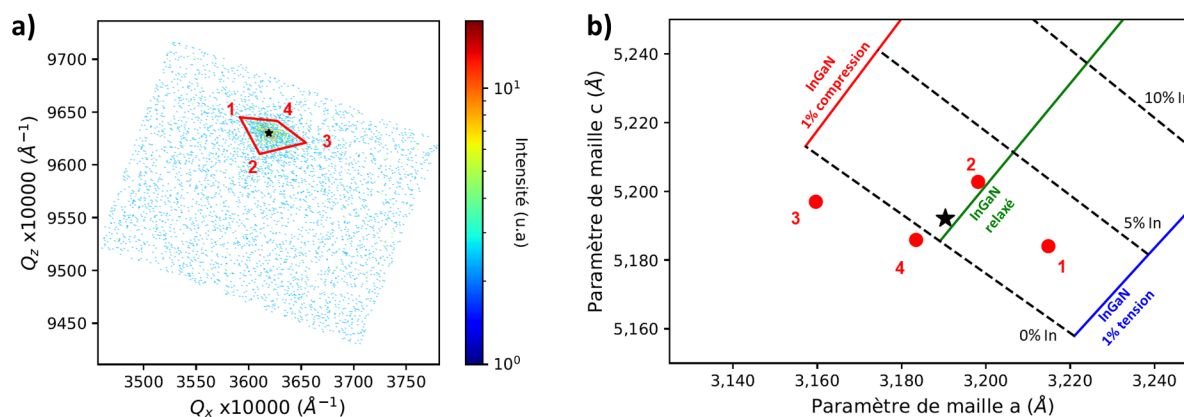


Figure III.12 : (a) Cartographie RSM de l'InGaN. L'étoile noire indique le centre de la tâche de diffraction. Le polygone rouge constitué par quatres points indique les limites de la tâche de diffraction. (b) Paramètres de mailles déterminés en fonction des coordonnées dans l'espace réciproque pour le centre (étoile noire) et les limites (point rouges) de la tâche de diffraction

Une autre approche possible concernant la détermination de la contrainte dans un film consiste en la mesure de la déformation de divers plan réticulaires en fonction de leur angle d'inclinaison Ψ (cf. Annexes.5). Pour cela, la mesure de la position selon l'angle 2θ des réflexions associées à ces plans permet de remonter à leur déformation par rapport à la valeur théorique qui leur est associée. En traçant les valeurs de déformations en fonction de $\sin^2(\Psi)$, une distribution de points linéaire doit être obtenue. Une régression linéaire de ces points permet de remonter à la valeur de la contrainte par la formule suivante :

$$\sigma = \frac{a}{S_{11} + S_{12} - 2S_{13}} \quad (2.1)$$

avec a le coefficient directeur de la régression linéaire, S_{11} , S_{12} et S_{13} les constantes mécaniques du matériau étudié, valant respectivement $3,09.10^{-6}$, $-9,96.10^{-7}$ et $-5,57.10^{-7}$ MPa $^{-1}$ ici pour du GaN.

L'appareillage de DRX utilisé ici possède une résolution angulaire inférieure à celui utilisé pour les mesures à haute résolution selon les angles ω , $2\theta - \omega$ et φ présentées dans les autres figures de cette thèse. Ce choix est expliqué par le caractère polycristallin des couches étudiées ici, qui conduit à une faible intensité de diffraction des plans asymétriques. Afin de pouvoir effectuer des mesures sur ces plans, il est nécessaire de gagner en intensité. Ce gain d'intensité se fait au détriment de la résolution instrumentale lors de la mesure. Le résultat de ces mesures pour la couche d'InGaN déposé sur graphène à 615 °C est présenté en figure III.13. On observe une courbe avec une pente positive en fonction de $\sin^2(\Psi)$ synonyme d'une contrainte en tension. La valeur de cette tension est estimée à +482 MPa (incertitude de mesure d'environ 6 %). Il est possible de remonter à la valeur des paramètres de maille a_0 et c_0 avant déformation valant 3,1944 Å et 5,1933 Å correspondant à de l'InGaN à 1,5 % d'In. Pour une telle contrainte, la déformation dans le plan de a vaut environ +0,1 %. La tension dans le film peut s'expliquer par la différence de coefficient de dilatation thermique entre l'InGaN à 1,5 % de $4,98.10^{-6}$ °C $^{-1}$ (avec $5,00.10^{-6}$ °C $^{-1}$ pour le GaN [327] et $4,13.10^{-6}$ °C $^{-1}$ pour l'In [328]) et le SiC ($4,76.10^{-6}$ °C $^{-1}$ [327]). Le coefficient de dilatation thermique de l'InGaN étant plus grand que celui du SiC, l'alliage sera en tension après refroidissement de la température de croissance à la température ambiante. En effet, la différence de coefficient de dilatation thermique entre les deux matériaux induit une déformation (ε_a) du paramètre de maille a de la couche, décrite par l'équation :

$$\varepsilon_a = -\Delta T \times (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (2.2)$$

avec ΔT la différence entre la température de croissance et la température ambiante, α_1 le coefficient de dilatation thermique du substrat (ou de la couche inférieure dans le cas d'un empilement de plusieurs couches, ici le SiC) et α_2 le coefficient de dilatation thermique de la couche supérieure (ici l'InGaN). À partir de cette valeur de déformation ε_a , il est possible de connaître la déformation du paramètre de maille c qui en résulte selon la formule :

$$\varepsilon_c = -D \times \varepsilon_a \quad (2.3)$$

sachant que D est donné par :

$$D = \frac{2C_{13}}{C_{33}} \quad (2.4)$$

avec C_{13} et C_{33} les constantes mécaniques de la couche supérieure. Pour le GaN, C_{13} et C_{33} valent respectivement 106 et 398 GPa tandis qu'elles valent 121 et 182 GPa pour l'InN. Les valeurs de ε_a et ε_c sont de +0,06 % et -0,038 % pour une croissance d'InGaN à 1,5 % d'In sur SiC à 615 °C avec $D=0,545$. Ces deux valeurs de déformations permettent de remonter à la contrainte (σ) dans le film grâce à :

$$\sigma = \frac{-E}{2} \times (\varepsilon_c - 2\varepsilon_a) \quad (2.5)$$

où E est le module d'Young de la couche supérieure. La valeur du module d'Young du GaN est de 290 GPa tandis qu'elle est de 145 GPa pour l'InN. La contrainte dans l'InGaN à 1,5 % en In pour de telles déformations est donc de +48 MPa. Le calcul est effectué ici avec le substrat de SiC bien que la couche d'InGaN repose sur le graphène car il paraît peu probable que le graphène (épaisseur d'une seule monocouche atomique) puisse imposer une contrainte à l'InGaN lors de la descente en température. La valeur théorique de contrainte de l'InGaN sur SiC calculée est bien plus faible que la valeur expérimentale obtenue par DRX. Il serait attendu que la contrainte que subit l'InGaN soit plus faible que la valeur théorique grâce au manque d'interactions fortes entre l'InGaN et le graphène qui ne transmettrait pas totalement la contrainte due à la dilation du SiC. De plus, si le SiC imposait une contrainte sur le paramètre de maille de l'InGaN lors de la croissance, cela conduirait à une contrainte en compression, ce qui diminuerait encore la valeur de tension observée. L'état de contrainte de l'InGaN n'est donc pas complètement expliqué.

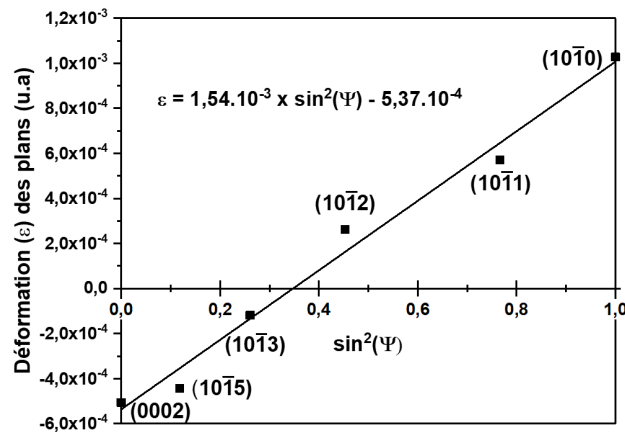


Figure III.13 : Déformation des plans ($h0il$) en fonction de $\sin^2(\Psi)$ pour le film d'InGaN.

Enfin, une concentration en indium équivalente à 2 % est estimée par des mesures de PL grâce à la valeur du bord de bande de 3,38 eV indiquée en figure III.14.b. Pour remonter à la concentration en indium à partir de cette valeur, deux paramètres sont à prendre en compte. Dans un premier temps, il est nécessaire d'y retrancher la valeur du décalage de Stoke (de l'anglais *Stoke shift*) propre à l'InGaN [329], qui correspond à l'écart entre la longueur d'onde d'émission du semi-conducteur et sa longueur d'onde d'absorption (valeur réelle de bande d'énergie interdite du matériau). Il est ensuite possible de remonter à la concentration en indium de l'alliage avec

l'équation 1.1 (cf. section I.1.2.1) en utilisant un paramètre de courbure de 0,35 eV [330]. De plus, l'alliage est considéré comme relaxé pour le calcul. Le spectre de PL révèle d'autre part une large bande autour de 2,8 eV liée à la présence de défauts dans l'InGaN.

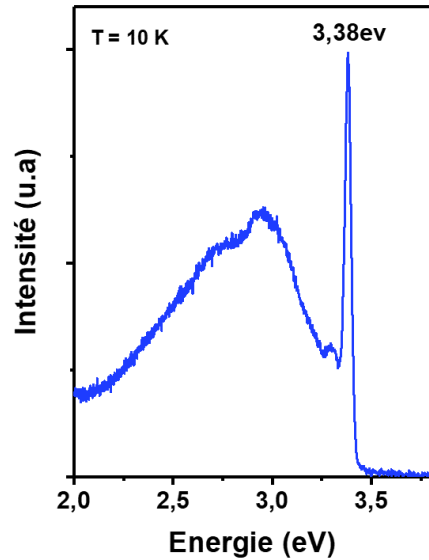


Figure III.14 : Spectre de PL de l'InGaN mesuré à 10 K avec une longueur d'onde d'excitation de 244 nm ($E = 5,08$ eV).

3 Etude de l'interface InGaN/graphène

3.1 Observation directe de l'interface

L'observation directe de l'interface entre différents matériaux permet de rendre compte de l'agencement de ces derniers les uns par rapport aux autres. La microscopie électronique en transmission est la technique d'analyse la plus adaptée pour observer les arrangements atomiques locaux au niveau des interfaces. La figure III.15.a présente une image en STEM (cf. 4.2.A.16) de l'interface entre l'InGaN, le graphène et le 6H-SiC pour une coupe transversale à travers un îlot d'InGaN épitaxié à 685 °C en EJM selon le plan $(11\bar{2}0)$ du substrat. Une seule couche de graphène (contraste clair) est observée comme l'indiquent les tirets orange de part et d'autre de l'image. Cette observation est en accord avec les conditions de croissance du graphène avec 33 % d' H_2 ainsi que les mesures Raman qui indiquent une monocouche de graphène et l'absence de la formation de la couche tampon de carbone à l'interface graphène/SiC. Une transformée de Fourier locale de l'image (a) dans la zone correspondant au SiC et à l'InGaN atteste de leurs orientations cristallines équivalentes dans la zone d'observation. En effet, l'indexation des transformées de Fourier réalisées sur l'InGaN et le SiC en figure III.15.b,c démontrent la présence des plans $\{000l\}$ parallèles à la surface ainsi que la présence de plans inclinés appartenant à la famille $\{10\bar{l}l\}$. Les images STEM confirment que la couche de graphène semble intacte après la nucléation de l'InGaN. L'orientation commune entre le germe d'InGaN observé et le substrat de SiC, déterminée grâce aux transformées de Fourier, donne une information locale mais ne rend pas compte de l'orientation de l'InGaN par rapport au SiC sur la totalité de l'échantillon.

L'observation de cette même interface pour le film d'InGaN epitaxié sur graphène à 615 °C n'a pas été possible à cause du décollement de la couche lors de la préparation de l'échantillon.

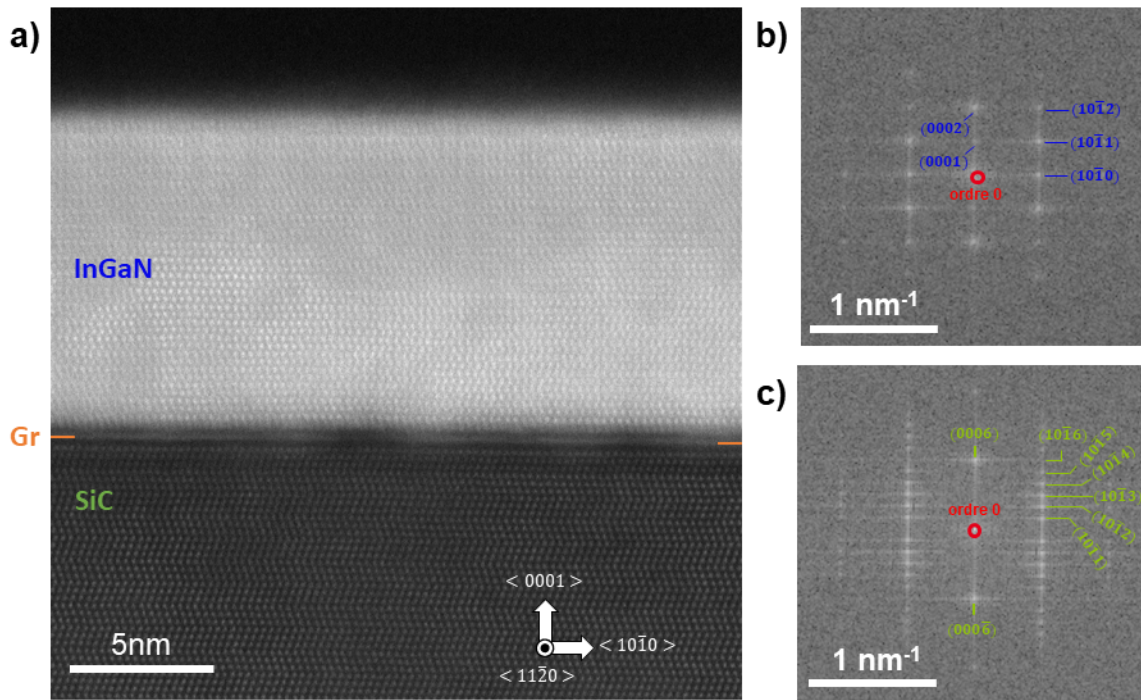


Figure III.15 : (a) Image STEM en champ sombre d'une coupe transversale à travers un îlot d'InGaN déposé à 685 °C sur graphène sur 6H-SiC. Le repère en flèches blanches indique l'orientation du SiC. Transformée de Fourier locale de l'image (a) dans la zone correspondant (b) à l'InGaN et (c) au 6H-SiC. Les plans cristallins sont indexés en bleu pour l'InGaN et en vert pour le SiC.

3.2 Mise en évidence de la faible énergie d'interaction

Une première mise en évidence de la faible énergie d'interaction entre l'InGaN et le graphène peut se faire de manière triviale par le décollement de la couche d'InGaN à l'aide de ruban adhésif. Pour ce faire, une bande de ruban adhésif est placée manuellement dans un coin de l'échantillon et une légère pression est appliquée afin d'obtenir une bonne adhésion avec l'échantillon et de chasser les bulles d'air. Le ruban adhésif est ensuite retiré progressivement par une de ses extrémités. Cette méthode a permis de mesurer par la suite l'épaisseur de la couche synthétisée en section III.2. L'étude du graphène par spectroscopie Raman avant et après croissance du film ainsi qu'après le décollement de ce dernier permet de sonder les caractéristique de celui-ci. La figure III.16 témoigne de l'évolution du spectre Raman du graphène à ces différents stades. Il apparaît tout d'abord évident que le graphène utilisé possède une signature légèrement différente de celui utilisé pour la nucléation d'îlots d'InGaN (cf. figure II.18.h). Ici, une contribution (entre 1300 et 1600 cm⁻¹) due à la formation d'une couche tampon à l'interface entre le graphène et le SiC est présente (courbe orange). Après croissance du film d'InGaN (courbe rouge), cette signature caractéristique de la couche tampon semble disparaître quasi entièrement. De plus, un élargissement notable du pic 2D, passant de 32 cm⁻¹ à 53 cm⁻¹ est visible. Aucun pic D aux

alentours de 1350 cm^{-1} n'est observé. L'élargissement du pic 2D peut donc être attribué à la transition vers une bicouche de graphène pendant la croissance, bien qu'il n'ait pas été possible d'ajuster correctement ce pic avec quatre fonctions lorentziennes caractéristiques d'une bicouche de graphène. Une hypothèse concernant ce changement dans le spectre Raman du graphène pourrait être le découplage de la couche tampon du substrat lors de la croissance (cf. section II.3.4.3) qui sera abordé prochainement concernant la nucléation d'InGaN par EPVOM (cf. section V.2). Après décollement du film d'InGaN (courbe brune), l'élargissement du pic 2D reste similaire mais il est possible d'observer la présence d'un pic D à 1349 cm^{-1} . De plus, un léger élargissement du pic G se dessine. Sa largeur à mi-hauteur passe de 15 cm^{-1} à 22 cm^{-1} . Ces distinctions démontrent la formation de défauts dans le réseau du graphène. Ceci peut s'expliquer par le procédé de décollement du film d'InGaN effectué manuellement sans précaution particulière portée quant à la pression et aux forces appliquées pour l'application de la bande de ruban adhésif et son retrait.

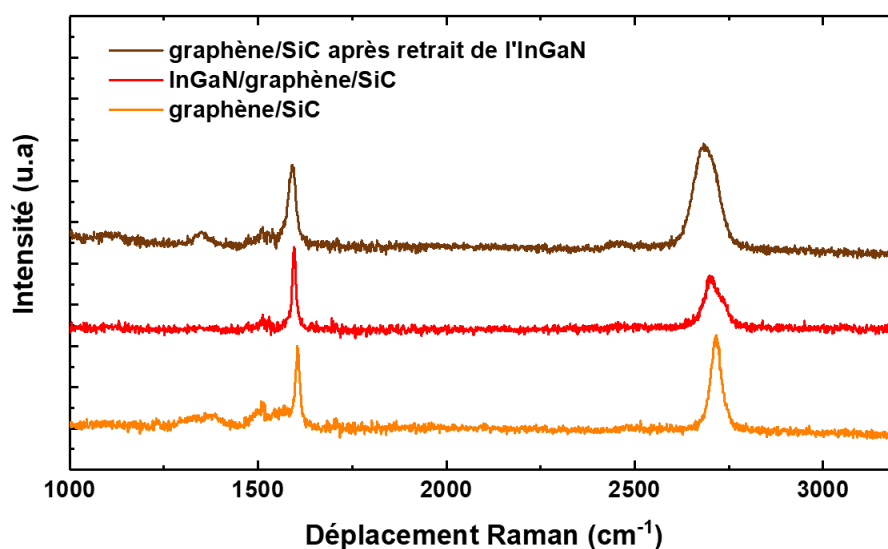


Figure III.16 : Spectres de diffusion Raman pour le graphène sur 6H-SiC avant croissance (orange), après croissance d'un film d'InGaN (rouge) et après décollement du film avec du ruban adhésif (brun). Les spectres sont normalisés par rapport à l'intensité du pic G.

La faible énergie d'interaction entre l'InGaN et le graphène peut aussi être visualisée par le déplacement d'îlots d'InGaN à la surface du graphène. Une telle expérience a été réalisée sur le même échantillon et dans la même zone qu'en figure III.5. Pour mener à bien celle-ci, un microscope à force atomique a été utilisé en mode contact pour balayer la surface de l'échantillon. Un contrôle de l'asservissement du levier soutenant la pointe (contrôlé par une tension qui lui est appliquée) a dû être mis en place. En effet, une force trop importante exercée sur la pointe AFM a pour conséquence d'endommager la surface en arrachant la couche de graphène. Une force trop faible laissera quant à elle la boucle d'asservissement du levier rehausser sa position verticale afin d'épouser la forme des îlots comme cela est habituellement recherché pour obtenir une image de la topographie de l'échantillon. Une valeur intermédiaire a été retenue par essais successifs

permettant de déplacer les îlots d'InGaN en surface de l'échantillon. Néanmoins, les pointes AFM utilisés lors de ces expériences sont des pointes usagées ne pouvant plus être utilisées pour faire de l'imagerie. L'asservissement à appliquer n'est donc pas le même d'une pointe à l'autre en fonction de son endommagement. Il n'apparaît pas pertinent de préciser ici les valeurs de tension appliquées car la reproductibilité de l'expérience ne dépend pas uniquement de cette tension. La figure III.17 présente les observations MEB de la surface de l'échantillon avant et après balayage par la pointe d'AFM accompagnées des cartographies en spectroscopie Raman associées. Les formes pointillées en figure III.17.a,b permettent de mettre en évidence la position initiale de trois îlots avant le balayage et leur absence ou changement de position après le balayage. Dans la zone correspondant à la partie gauche des images MEB, il peut être constaté après balayage que deux îlots d'InGaN ne sont plus présents tandis qu'un troisième a subi une rotation. Ces changements se retrouvent sur les cartographies Raman avant et après balayage où l'on peut voir que la position du pic G du graphène retrouve sa valeur initiale dans les zones où les deux îlots ont été déplacés. Concernant le troisième îlot ayant subi une rotation, la position du pic G a suivi cette même rotation. Le signal du graphène est donc toujours présent dans les zones où les îlots ont été déplacés. Ceci confirme la faible énergie d'interaction entre les îlots d'InGaN (qui peuvent être déplacés librement à la surface de l'échantillon) et le graphène. De plus, le retour à sa valeur nominale de la position du pic G après déplacement d'un îlot consolide l'hypothèse d'un dopage réversible du graphène par transfert de charges entre l'InGaN et le graphène. Il faut cependant noter que l'on retrouve au centre de l'image (b) la présence de débris d'îlots d'InGaN. Cette position correspond à la limite droite de la zone de balayage (tandis que la limite opposée est située hors de l'image) et tend à montrer une certaine fragilité des îlots qui se sont cassés lors du balayage. Les conditions expérimentales utilisées n'ont pas permis l'acquisition de données afin de remonter quantitativement aux forces mises en jeu lors du déplacement des îlots. Des tests de rayures à l'aide d'un micro-indenteur situé au coeur d'un MEB ont été effectués afin d'essayer de quantifier les forces s'opposant au déplacement d'un îlot en surface du graphène. Cependant, la dimension non adaptée de l'indenteur (rayon de courbure de plusieurs microns) et un manque de contrôle précis de la pression appliquée sur ce dernier n'ont pas permis de réaliser correctement ces tests.

La nucléation d'InGaN sur graphène a pu être démontrée par EJM dans une gamme de température restreinte. La préservation du film de graphène a été mise en évidence par spectroscopie Raman démontrant la capacité de l'EJM pour la croissance d'InGaN sur graphène. Ensuite, la croissance sur une plus longue durée a permis la réalisation d'un film d'InGaN couvrant la surface du graphène. Plusieurs orientations cristallines dans le plan sont observées par différentes techniques de diffraction. Une contrainte en tension est observée dans le film mais dont l'origine n'est pas encore complètement expliquée. Enfin, la faible énergie d'interaction entre le matériau III-N et le graphène est illustrée par le déplacement des îlots d'InGaN en utilisant un le microscope à force atomique en mode contact. De plus, des images par microscopie électronique en transmission certifient la conservation de la couche de graphène et apportent une observation directe de l'interface InGaN/graphène/SiC. La concentration en indium atteinte dans le film reste néanmoins faible du fait de l'incapacité de nucléer l'InGaN à plus basse température. Il apparaît alors nécessaire d'explorer d'autres approches de nucléation afin de permettre la croissance de

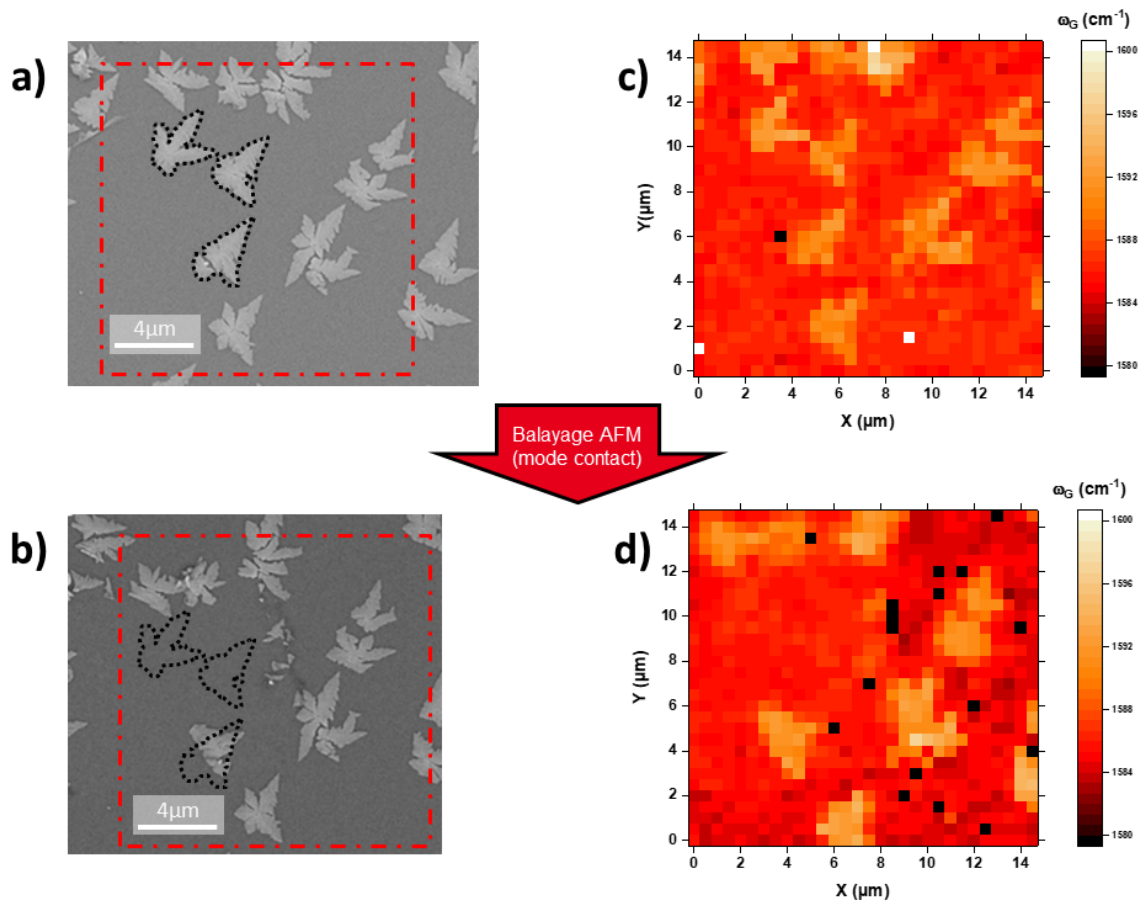


Figure III.17 : Images MEB en vue plane d'îlots d'InGaN (déposés à $685\text{ }^{\circ}\text{C}$ sur graphène sur 6H-SiC) (a) avant et (b) après balayage en microscopie à force atomique de la partie gauche de la zone observée. Cartographies en spectroscopie Raman de la position du pic G (ω_G) acquises dans les zones délimitées par les rectangles en pointillés rouges en (a) et (b).

l'alliage à basse température.

Chapitre IV

Croissance assistée d'InGaN en épitaxie par jets moléculaires

L'utilisation d'aluminium s'est révélée cruciale afin de faciliter la nucléation à basse température d'InGaN tout en inhibant la formation de gouttelettes métalliques en surface des échantillons. Une première approche visant à former des îlots d'AlN ou d'AlInGaN a permis de démontrer la croissance à basse température de films d'InGaN sur graphène. Les propriétés de ces films ont pu être étudiées par DRX et PL. Ensuite, la formation d'une couche mince d'AlN sur graphène d'épaisseur inférieure à 10 nm a été étudiée comme couche compliant pour la croissance d'InGaN. La caractérisation structurale par DRX de l'alliage résultant a permis de conclure sur l'intérêt de cette approche.

1 Nucléation assistée par îlots

Afin de faciliter la croissance d'InGaN à basse température (515 °C), la nucléation préalable d'îlots d'AlN à 765 °C et d'AlInGaN à 545 °C a été expérimentée. Celles-ci ont été mises en parallèle avec la croissance d'InGaN en deux étapes avec une nucléation à 615 °C (comme au chapitre III) puis la poursuite de la croissance à 545 °C. Les flux d'indium, de gallium et d'ammoniac utilisés sont identiques à ceux utilisés pour l'étude de la nucléation d'InGaN sur graphène du chapitre précédent. Le flux d'aluminium employé est de $9,2 \cdot 10^{-8}$ Torr. Le tableau IV.1 récapitule les trois différentes croissances étudiées ici.

La figure IV.1 présente l'observation en MEB après l'étape de pré-nucléation et après croissance du film d'InGaN à basse température pour les trois approches décrites précédemment. En (a), la surface de l'échantillon après la nucléation d'AlN à 765 °C pendant 10 secondes révèle la

Tableau IV.1 : Récapitulatif des différentes conditions de croissance utilisées.

Echantillon	Nucléation	Croissance
InGaN/AlInGaN	AlInGaN (515 °C)	InGaN (515 °C)
InGaN/AlN	AlN (765 °C)	InGaN (515 °C)
InGaN/InGaN	InGaN (615 °C)	InGaN (545 °C)

formation d'une densité d'îlots de deux ordres de grandeurs plus élevée qu'au chapitre précédent avec $2,9 \cdot 10^8$ îlots par mm^2 . La deuxième approche de nucléation alternative étudiée a été la croissance d'îlots d'AlInGaN à 515°C pendant une durée de 10 secondes. Cette nucléation donne lieu à la formation d'îlots avec une densité de $2,2 \cdot 10^8$ îlots par mm^2 . Ces îlots d'AlN et d'AlInGaN possèdent des épaisseurs inférieures à 5 nm, mesurées en AFM. Dans les deux cas, la croissance d'InGaN à 515°C est poursuivie pendant 2 heures et permet la synthèse de films coalescés sans formation de gouttelettes métalliques en surface présentés en (b) et (d). Ces deux approches semblent donc favorables pour la croissance d'InGaN à basse température en EJM. En comparaison, la croissance en deux étapes d'InGaN a été menée, avec une étape de nucléation à 615°C pendant 30 minutes enchaînée avec la croissance à 545°C pendant 2 heures. La première étape de nucléation à 615°C en (e) indique un taux de nucléation bien plus faible qu'au chapitre précédent bien que les flux utilisés soient identiques. Aucune explication n'a été trouvée pour justifier cette différence. La croissance à plus faible température entraîne l'obtention d'un film qui présente des aspérités sous formes de cratères à sa surface. Ceci pourrait être le résultat de l'accumulation de métal sous forme de gouttelettes ayant partiellement réagi avec le NH_3 lors de la croissance [331]. Cette croissance en deux étapes ne semble pas concluante pour permettre le dépôt d'InGaN sur graphène à basse température.

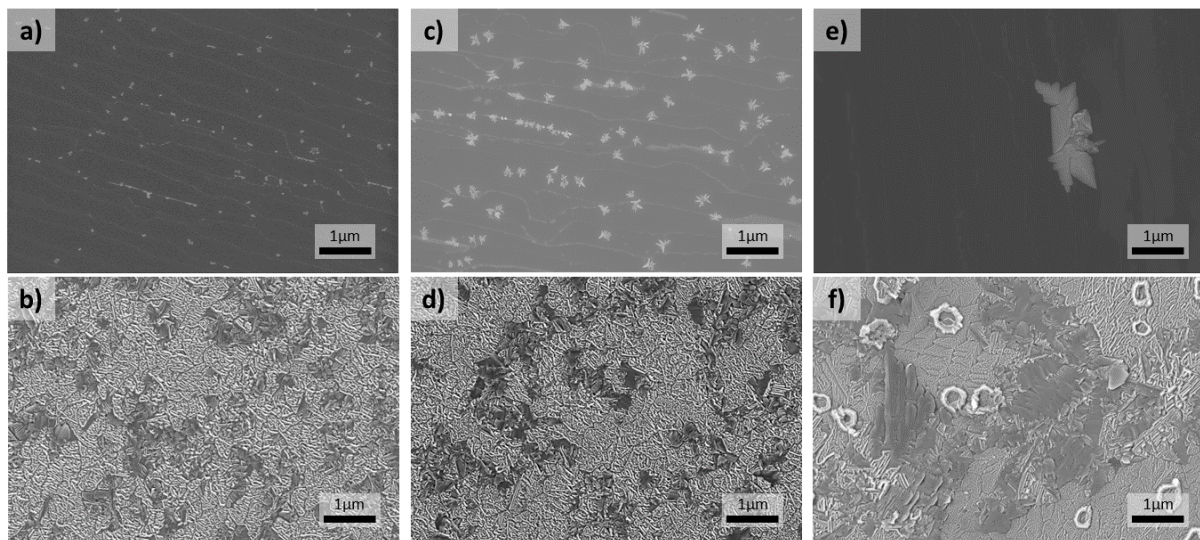


Figure IV.1 : Images MEB en vue plane : (a) nucléation d'îlots d'AlN à 765°C pendant 10 secondes et (b) croissance consécutive d'InGaN à 515°C pendant 2 heures, (c) nucléation d'AlInGaN à 515°C pendant 10 secondes et (d) croissance consécutive d'InGaN à 515°C pendant 2 heures, (e) nucléation d'InGaN à 615°C pendant 30 minutes et (f) croissance consécutive d'InGaN à 545°C .

Les nucléations d'AlInGaN à 515°C et d'InGaN à 615°C correspondent à des conditions de croissance légèrement moins agressives que celles pour lesquelles aucune dégradation du graphène n'a été observée au chapitre précédent (cf. III.1.2). En revanche, la nucléation d'AlN étudiée ici s'étant opérée à 765°C , il paraît essentiel de s'assurer de la préservation du graphène après la nucléation. La figure IV.2 présente les cartographies de diffusion Raman des pics 2D (en a) et D (en b) ainsi que des spectres individuels extraits de celle-ci aux positions indiquées en bleu et

vert. La cartographie de la largeur à mi-hauteur du pic 2D en (a) indique la présence de zones où un élargissement des pics est observé. Néanmoins, les positions de ces zones ne sont pas corrélées avec un éventuel élargissement conjoint du pic G qui a une largeur à mi-hauteur plus homogène sur toute la zone d'analyse (la cartographie n'est pas présentée ici). La cartographie de la largeur à mi-hauteur du pic centré aux alentours de 1350 cm^{-1} pour chaque spectre après ajustement avec une fonction lorentzienne ne révèle que 5 positions où cette largeur est inférieure à 80 cm^{-1} (figure IV.2). Pour rappel, cette valeur est utilisée comme seuil minimal pour déterminer si un spectre présente un pic D ou non (cf. section II.4). Les spectres aux alentours de $x=8,5$ et $9,5$ et $y=12,5$ à $13,5$ ayant une largeur à mi-hauteur du pic centré vers 1350 cm^{-1} inférieure à 80 cm^{-1} présentent effectivement un pic D, dont un exemple est donné sur la figure IV.2.c pour le point indiqué en bleu. En revanche, pour le point de la cartographie en $x=7,5\mu\text{m}$ et $y=11,5\mu\text{m}$ la faible largeur à mi-hauteur résulte d'un mauvais ajustement du spectre avec la fonction lorentzienne aux alentours de 1350 cm^{-1} à cause d'une ligne de base inclinée. Le spectre extrait de cette position et mis en évidence en figure IV.2.d après redressement de la ligne de base révèle cette fois une largeur à mi-hauteur dans la zone du pic D de 89 cm^{-1} . Le pic très intense à 2000 cm^{-1} correspond à l'absorption d'un rayon cosmique par le détecteur. Cet artefact est à l'origine d'un mauvais ajustement de la fonction lorentzienne aux alentours de 1350 cm^{-1} pour le spectre en $x=12,5\mu\text{m}$ et $y=0,5\mu\text{m}$ qui laisse faussement penser à la présence d'un pic à cette position. En définitive, seuls 3 points révèlent concrètement un pic D ce qui indique une très faible dégradation du graphène. De plus, la densité de ces zones dégradées est bien inférieure à la densité d'îlots d'AlN nucléés à 765°C . Les zones où la largeur à mi-hauteur du pic 2D est plus importante semblent donc indiquer des bicouches de graphène comme cela a été observé en figure II.20. La faible dimension latérale des îlots en plus de leur faible épaisseur rend impossible leur observation en microscopie optique lors des mesures par diffusion Raman. Aucune corrélation entre la position du pic 2D en fonction de celle du pic G n'a pu être faite pour révéler un potentiel dopage du graphène de la même manière qu'au chapitre précédent.

La croissance d'InGaN directement sur graphène indique un état de tension de la couche. Les films synthétisés ici sont probablement dans un état de contrainte similaire. Une mesure en diffraction des rayons X selon l'angle 2θ pour la réflexion (0002) de l'InGaN mise en parallèle avec la réflexion (0006) du substrat de SiC permet d'estimer la concentration en indium des différents alliages tout en gardant à l'esprit que les valeurs obtenues sont sous-estimées (déformation de la maille selon \vec{c} négative). Ainsi, la figure IV.3.a montre les différents profils de diffractions pour les films obtenus avec une nucléation alternative et mis en comparaison avec l'alliage d'InGaN déposé directement à 615°C du chapitre précédent. La position à $34,530^\circ$ pour la réflexion (0002) de ce dernier correspond à une concentration de 1 % en In, cohérente avec une valeur réelle de 1,5 % pour une maille subissant +0,1 % de déformation dans le plan (cf. section III.2). Ensuite, la même réflexion pour l'alliage d'InGaN synthétisé à 615 puis 545°C se situe à $34,250^\circ$ qui équivaut à une concentration en indium d'environ 9 %. Enfin, à $34,121^\circ$ et $34,143^\circ$ apparaissent respectivement l'InGaN déposé après nucléation d'AlInGaN et l'InGaN déposé sur îlots d'AlN, correspondant à des taux d'indium de 12,5 % et 12 %. Une augmentation substantielle de la concentration en indium est observée grâce à la diminution de la température de croissance de l'alliage. Néanmoins, les courbes de basculement effectuées sur le même

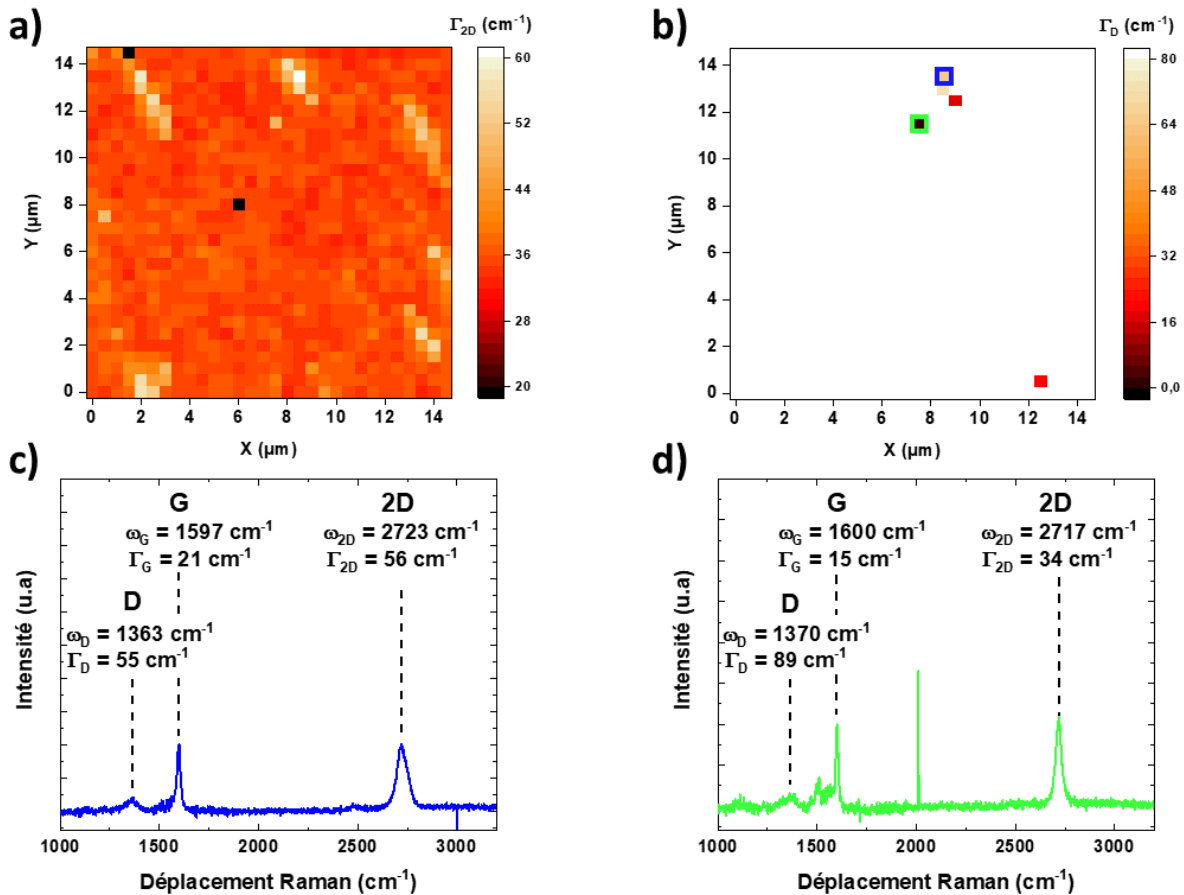


Figure IV.2 : Cartographies de diffusion Raman de la largeur à mi-hauteur (a) du pic 2D (Γ_{2D}) et (b) du pic D (Γ_D). Spectres de diffusion Raman extraits des cartographies en (a-b) aux positions (c) $x = 8,5 \mu\text{m}$; $y = 13,5 \mu\text{m}$ (indiqué en bleu en b) et (d) $x = 7,5 \mu\text{m}$; $y = 11,5 \mu\text{m}$ (indiqué en vert en b).

plan (0002) pour les trois différents films démontrent des largeurs à mi-hauteur de 850, 1343 et 1267 arcsec respectivement pour l'InGaN déposé à 545 °C, l'InGaN déposé sur AlInGaN et l'InGaN sur AlN. Ce fort élargissement des pics notamment pour la nucléation assistée avec l'utilisation d'aluminium indique une dégradation importante de la qualité cristalline des films. De plus, une mesure en rotation des échantillons autour de leur normale selon l'angle φ pour les conditions de diffraction des plans (103) ne révèle aucun pic dans le cas des couches avec la nucléation d'AlN ou d'AlInGaN. Cela indique la perte totale d'ordre cristallin dans le plan de l'échantillon. L'augmentation de la concentration en indium des alliages accompagnée d'une dégradation de leur qualité cristalline est observable en PL comme le montre la figure IV.3.b. Il est possible d'y observer le décalage de l'émission vers des plus faibles énergies des trois alliages étudiés dans ce chapitre par rapport à l'InGaN déposé à 615 °C. En revanche, l'émission semble dominée par des défauts rendant la détermination précise de l'émission du bord de bande impossible.

La croissance à plus basse température de l'InGaN sur le graphène est rendue possible grâce à ces méthodes de nucléation alternatives mais conduit à la formation de films de mauvaises qualités ne laissant pas envisager la croissance ultérieure de structure active pour la réalisation

de LEDs. Cependant, l'utilisation d'aluminium pour former de l'AlN ou de l'AlInGaN permet d'obtenir un taux de nucléation bien supérieur à la nucléation d'InGaN. La croissance d'un film d'AlN sur graphène semble plus favorable que celle d'InGaN.

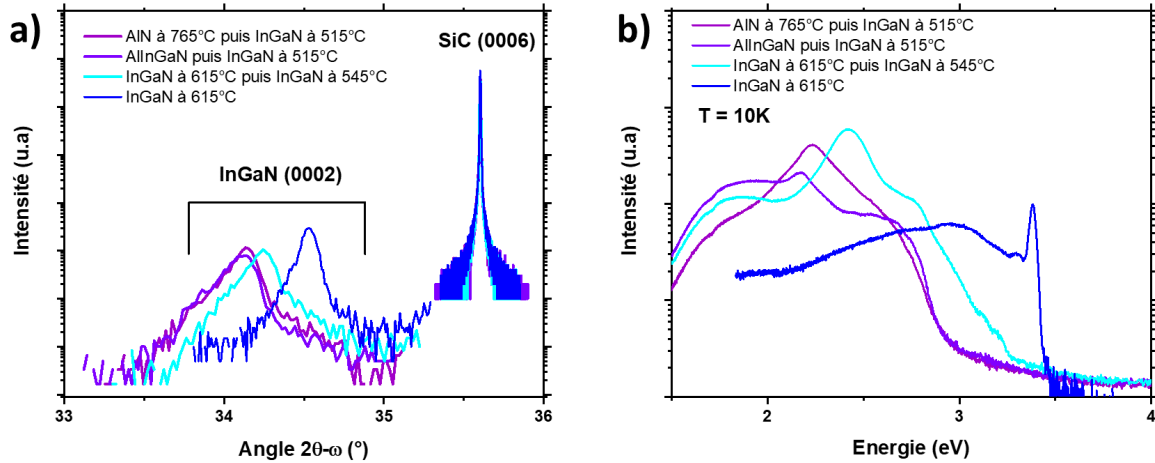


Figure IV.3 : (a) Mesure DRX selon l'angle 2θ pour les plans (0002) de l'InGaN et (0006) du 6H-SiC pour les croissances des différents films d'InGaN à basse et haute température. (b) Spectres PL des différents films d'InGaN déposés à basse et haute température.

2 Croissance sur AlN/graphène

Le chapitre précédent a mis en évidence la difficulté à nucléer efficacement l'InGaN directement sur graphène. En revanche, il apparaît que le dépôt d'AlN soit, lui, plus favorable. La croissance d'InGaN sur îlots d'AlN évoquée précédemment permet de croître l'alliage à plus basse température au prix d'une dégradation considérable de sa qualité cristalline avec une perte de l'ordre dans le plan. La croissance d'un film d'AlN couvrant la totalité de la surface de l'échantillon permettrait de faciliter la croissance d'InGaN par-dessus. De plus, si la couverture totale de l'échantillon est atteinte pour une faible épaisseur d'AlN, il est envisageable que ce film d'AlN serve de substrat compliant [332–334] capable de se déformer lors de la croissance d'InGaN par-dessus. En effet, l'AlN reposant directement sur la couche de graphène, il ne devrait pas être lié au SiC sous-jacent et donc libre de se déformer. Une représentation schématique de l'effet recherché est présentée en figure IV.4.

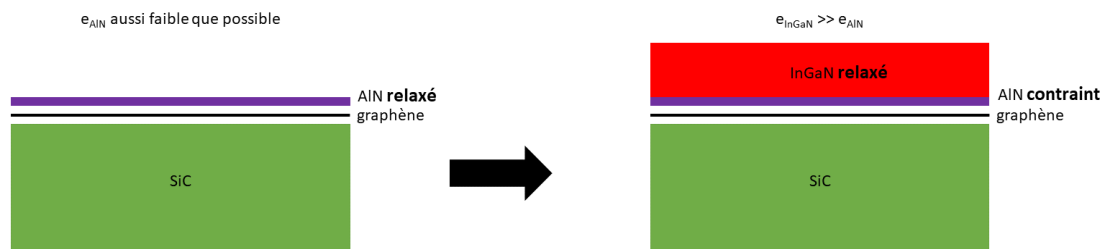


Figure IV.4 : Schéma de principe de la croissance d'InGaN sur AlN/graphène compliant.

2.1 Nucléation et croissance d'AlN

La croissance d'AlN sur graphène est opérée à 905 °C pour des flux de 500 sccm d'ammoniac et $1,4 \cdot 10^{-7}$ Torr d'aluminium. Plusieurs essais de 2 à 15 minutes de croissance ont été effectués. Cela a permis d'identifier l'instant correspondant à la couverture totale du substrat pour une épaisseur minimale d'AlN déposée. Les figures IV.5.a et b révèlent les clichés de diffraction observés en RHEED après respectivement 2 et 15 minutes de croissance d'AlN. Le cliché de diffraction indique ici un mode de croissance 2D selon la direction [0001] avec la présence de traits contrairement à la nucléation d'InGaN observée au chapitre III. Cependant, de la même manière que l'InGaN, le cliché RHEED démontre la présence de plusieurs orientations cristallines dans le plan de l'échantillon. En effet, les traits associés à la diffraction des familles de plans $\{10\bar{1}0\}$ (violet) et $\{11\bar{2}0\}$ (rose) sont observés selon une même orientation du graphène. Après 6 minutes de croissance, la nucléation donne lieu au dépôt d'une forte densité d'îlots dendritiques d'environ 5-6 nm d'épaisseur couvrant la quasi totalité de la surface (figure IV.5.c). Au centre de ces îlots se situent des aspérités d'épaisseur de 5 à 10 nm (de plus qu'un îlot). Après 15 minutes de croissance, la diffraction par le graphène n'est plus observable indiquant la couverture complète de l'échantillon ce qui se vérifie par AFM. La figure IV.5.d révèle la morphologie de surface du film où des joints de grains sont observables indiquant une mauvaise coalescence. L'épaisseur du film est estimée à 5 à 7 nm en mesurant par AFM la hauteur de marche entre le graphène et l'AlN, après avoir décollé de l'échantillon une partie de ce dernier. La rugosité moyenne mesurée de 3,6 nm est bien inférieure à celle mesurée sur un film d'InGaN. Néanmoins, comme lors de la nucléation, des aspérités sont toujours identifiables avec des hauteurs de 5 à 25 nm de plus que l'épaisseur de la couche. Dans ces conditions expérimentales, la vitesse de croissance de l'AlN sur un substrat de GaN serait de $3,5 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, ce qui conduirait à la formation d'un film de 52,5 nm d'épaisseur après 15 minutes de croissance. La valeur de l'épaisseur d'AlN obtenue sur graphène (5 à 7 nm) par rapport à celle-ci montre, de la même manière que pour l'InGaN, que la vitesse de croissance sur graphène est fortement limitée. La croissance de l'AlN se fait donc selon un mécanisme de croissance plus proche d'un mode 2D que l'InGaN avec une plus faible rugosité mais le matériau déposé possède, lui aussi, plusieurs orientations dans le plan.

Une cartographie Raman sur une aire de $14,5 \times 14,5 \mu\text{m}^2$ n'a révélé aucun pic D. La largeur à mi-hauteur moyenne du pic 2D reste inchangée (34 cm^{-1}) tandis que celle du pic G est de 34 cm^{-1} contre environ 20 cm^{-1} avant croissance. Une légère dégradation du graphène est envisageable mais n'est pas clairement identifiable ici. Enfin, une durée de croissance rallongée à 2 heures permet de former un film de 80 nm d'épaisseur avec une rugosité moyenne de 1,5 nm. La largeur à mi-hauteur de la réflexion (0002) en DRX selon l'angle ω pour ce film est de 360 arcsec, ce qui est nettement inférieur à celle de l'InGaN sur graphène (515 arcsec, cf. chapitre III.2) suggérant une meilleure qualité cristalline.

2.2 Croissance d'InGaN sur AlN

La croissance d'InGaN sur la couche fine d'AlN (5 à 7 nm d'épaisseur) sur graphène a été étudiée à deux températures de 695 °C et 555 °C pour des flux de gallium de $1,1 \cdot 10^{-7}$ Torr, d'indium de $5,0 \cdot 10^{-8}$ Torr et d'ammoniac de 500 sccm. La durée de chaque croissance est de 2

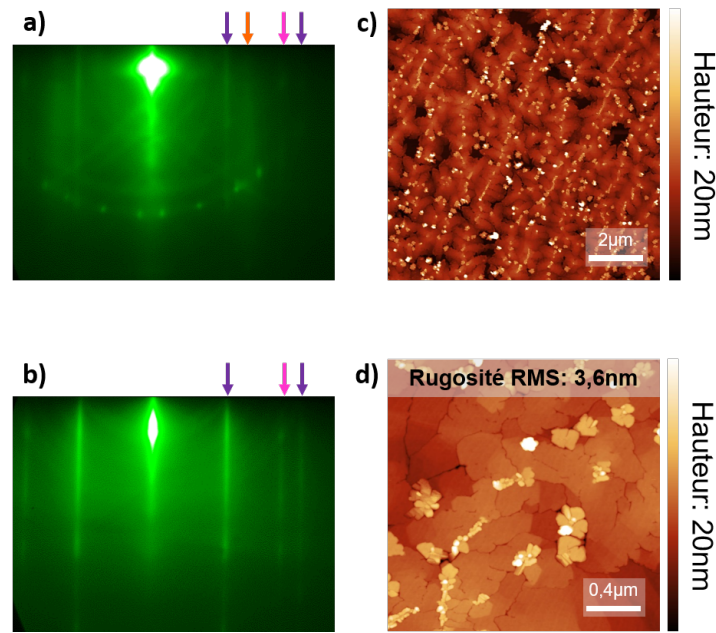


Figure IV.5 : Clichés RHEED lors de la croissance d'AlN sur graphène à 905 °C après (a) 2 minutes et (b) 15 minutes de croissance selon une direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ du graphène. La flèche orange indique la réflexion associée au plan $\{10\bar{1}0\}$ et les flèches violettes et roses indiquent respectivement les familles de plan $\{10\bar{1}0\}$ et $\{11\bar{2}0\}$. Images AFM topographiques de l'AlN sur graphène après (c) 6 minutes et (d) 15 minutes de croissance.

heures. Dans un premier temps, la croissance à plus haute température (695 °C) conduit à la formation d'un film non complètement coalescé comme cela peut être observé en figure IV.6.a où un exemple de zone non-coalescée est indiqué par une flèche rouge. Une flèche jaune révèle d'autre part la présence de creux à la surface du matériau, indiquant de possibles dislocations traversantes. Les clichés de diffraction RHEED de la figure IV.6.b-e mettent en évidence une rugosification progressive de la couche déposée avec l'observation des traits de diffraction de l'AlN remplacés par ceux de l'InGaN, qui se transforment progressivement en réseau de points. La rugosité moyenne du film après 2 heures de croissance n'est cependant que de 9 nm ce qui reste bien inférieure à la valeur reportée pour la croissance directe d'InGaN sur graphène. L'épaisseur totale du film est estimée à 160 nm par mesure AFM tandis que l'épaisseur attendue pour une croissance dans les mêmes conditions sur GaN serait de 144 nm (vitesse de croissance de $1,2 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$). La vitesse de croissance de l'InGaN sur AlN est, comme prévu, plus rapide que sur graphène. La largeur à mi-hauteur en DRX de la courbe de basculement selon l'angle ω du plan (0002) du film obtenu ici est équivalente à celle de l'InGaN déposé directement sur graphène (cf. section III.2) avec une valeur de 536 arcsec.

De plus, la caractérisation par DRX de ce film corrobore l'observation de multiples orientations dans le matériau faite en RHEED. En effet, une mesure DRX selon l'angle φ , présentée en figure IV.7.a, met en évidence la présence de plusieurs familles de pics se répétant tous les 60 °. L'orientation majoritaire de l'InGaN correspondant aux pics de plus forte intensité est désorientée de 30 ° par rapport au substrat de SiC. La faible épaisseur de la couche d'AlN (inférieure à

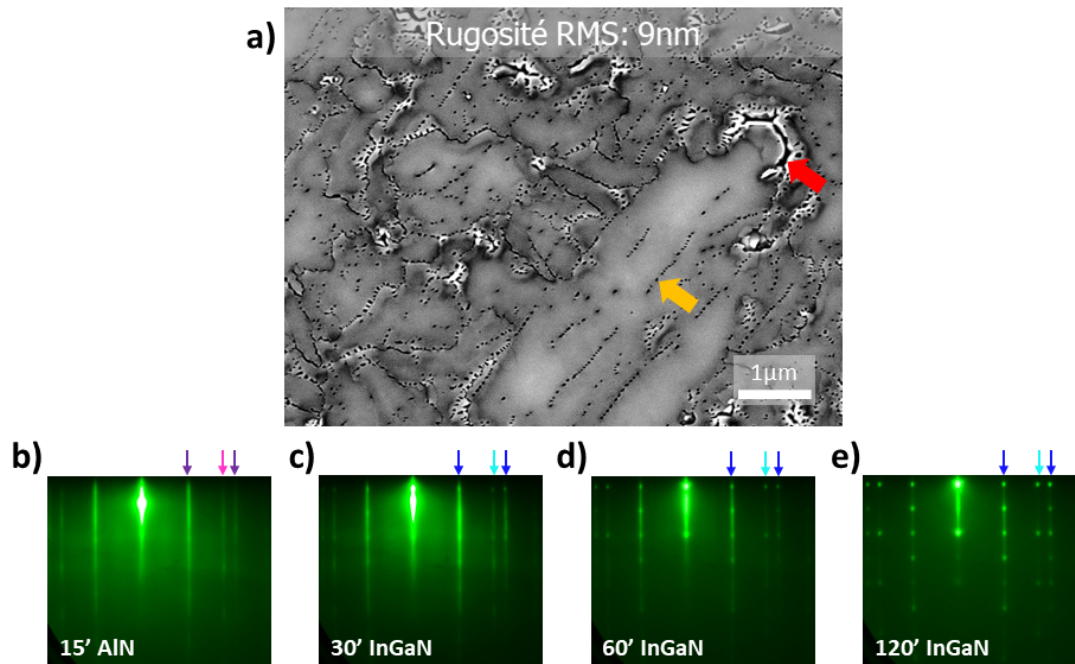


Figure IV.6 : (a) Image MEB en vue plane de la surface d'un film d'InGaN déposé sur AlN/graphène à 695 °C pendant 2 heures. La flèche rouge indique une zone non-coalescée du film tandis que la flèche jaune indique une dislocation traversante. (b-e) Clichés RHEED de la surface de l'échantillon à différents stades de la croissance selon une direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ du graphène. Les flèches violettes et roses indiquent respectivement les familles de plans $\{10\bar{1}0\}$ et $\{11\bar{2}0\}$ de l'AlN tandis que les flèches bleues foncées et bleues claires représentent les mêmes directions pour l'InGaN.

10 nm) ne permet pas de l'observer en DRX à haute résolution. Néanmoins, pour la couche de 80 nm d'AlN, une mesure DRX selon l'angle φ révèle cette fois un alignement dans le plan entre l'AlN et le substrat de SiC. Aucune explication concernant la désorientation entre l'InGaN et l'AlN/SiC n'a pu être trouvée. La mauvaise coalescence et les différentes orientations cristallines dans le film d'InGaN peuvent d'autre part être observées en STEM. La figure IV.7.b présente une image en coupe observée selon la direction $[11\bar{2}0]$ du SiC par cette technique avec le détecteur en champ sombre. Avec ce mode d'imagerie, le contraste observé est sensible à la diffraction des électrons par le matériau. Cette diffraction étant dépendante de l'orientation du cristal étudié, une différence de contraste rend compte d'une variation d'orientation du matériau. Ainsi, l'image présentée ici met en évidence trois grains d'InGaN d'orientations différentes indiquées par trois nuances de gris distinctes. Aucune transformée de Fourier effectuée sur ces grains n'a pu rendre compte de leurs orientations respectives. Au niveau des joints de grains, un fossé en forme de "v" est observé en surface de l'échantillon.

L'observation de l'interface InGaN/AlN/graphène/SiC selon la direction $[11\bar{2}0]$ du SiC par STEM en figure IV.8 démontre la conservation du graphène. L'image à fort grossissement en (b) indique la présence de deux couches atomiques de carbone à l'interface qui correspondent à la couche tampon et une monocouche de graphène. En s'intéressant à l'orientation locale de la couche d'InGaN et du substrat de SiC par transformée de Fourier, on retrouve une désorientation

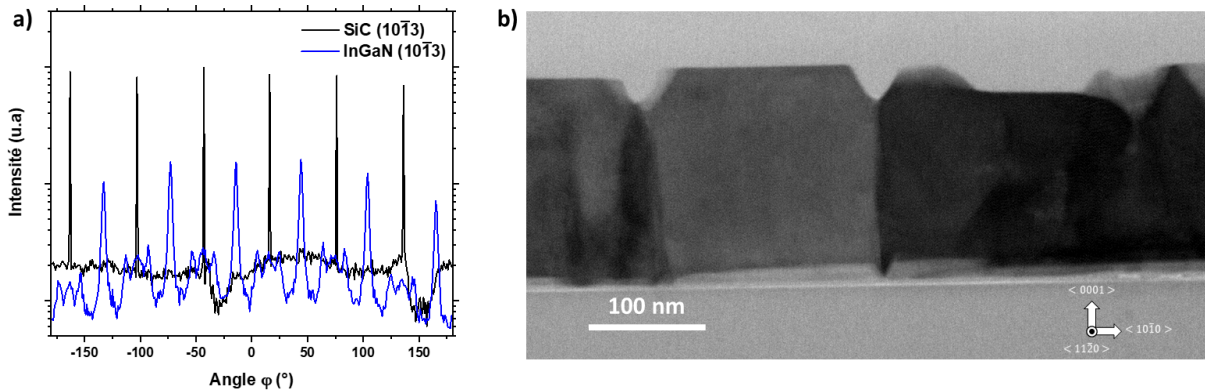


Figure IV.7 : Mesure de DRX selon l'angle φ pour les plans (10 $\bar{1}$ 3) du SiC et de l'InGaN. Image STEM en champ sombre en coupe d'InGaN sur AlN/graphène à faible grandissement. Le système de flèches indique l'orientation du substrat de SiC.

locale dans le plan de l'échantillon entre ces deux matériaux. Néanmoins, seules les tâches correspondant aux plans (0001) et (0002) parallèles à la surface de l'échantillon sont identifiables. Il n'est donc pas possible de connaître l'orientation dans le plan de la couche d'InGaN ici. D'autre part, une très mauvaise résolution d'image est obtenue sur la fine couche d'AlN où il n'est pas possible d'observer de rangées atomiques. Cela peut être dû à une désorientation du cristal telle, que l'AlN soit orienté selon une direction cristallographique quelconque au niveau de la zone d'observation. Néanmoins, la croissance de l'AlN se faisant selon l'axe \vec{c} comme l'InGaN, les rangées atomiques correspondant aux plans parallèles à la surface de l'échantillon devraient être visibles. Ce n'est pas le cas ici. Une autre explication pourrait être la dégradation de l'AlN due à un effet de charge au niveau de ce dernier qui est très isolant. L'acquisition d'images à fort grandissement de l'interface AlN/graphène/SiC s'est avérée complexe à cause de décalages progressif de l'image capturée lors du balayage du faisceau électronique. Ainsi, aucune transformée de Fourier n'a pu être effectuée sur la couche d'AlN.

Bien que la croissance d'InGaN sur AlN/graphène souffre de la même problématique que lors de la croissance directe sur graphène, il paraît intéressant de juger de la possibilité de croître l'InGaN à plus basse température sur ce nouveau substrat. La croissance dans les mêmes conditions de flux que précédemment pour une durée de 2 heures à cette fois été conduite à 555 °C afin d'incorporer une plus forte concentration en indium dans l'alliage. La figure IV.9.a présente l'observation MEB de la morphologie de surface du film obtenu. Une rugosification nette de la surface est constatée avec une rugosité moyenne du film de 20 nm mesurée par AFM. L'épaisseur du film, entre 160 et 170 nm, reste semblable à celle du film déposé à 695 °C. La dégradation de la qualité du film qu'évoque sa rugosification de surface se confirme par mesure DRX. En effet, la largeur à mi-hauteur de la courbe de basculement selon l'angle ω se voit considérablement augmenter pour atteindre 2280 arcsec. Néanmoins, une mesure selon l'angle φ montre que le film conserve une certaine orientation cristalline dans le plan. La croissance à basse température sur les îlots d'AlN et d'AlInGaN (cf. section IV.1) ne permettait pas cette observation. L'utilisation d'un film d'AlN pour la croissance d'InGaN s'avère bénéfique par rapport à cette problématique bien que la qualité du film d'InGaN résultant soit faible.

Enfin, la diminution de la température de croissance sans accumulation de métal en surface

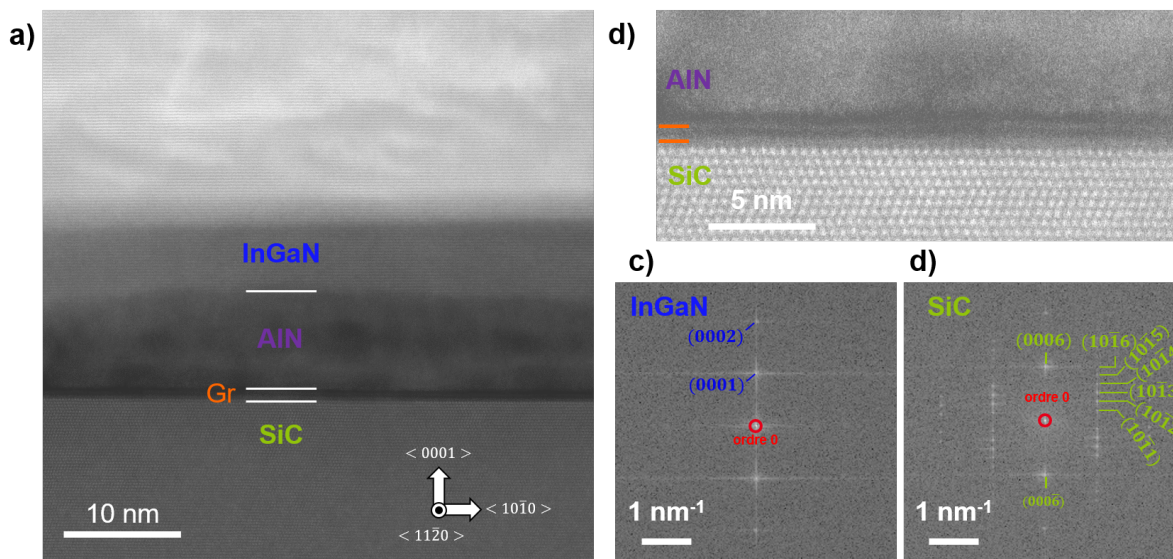


Figure IV.8 : (a-b) Images STEM en champ clair d'une coupe transversale à travers un film d'InGaN sur AlN/graphène à deux grandissements différents. Le système de flèche indique l'orientation du SiC. Les traits orange en (b) indiquent les couches de graphène. Transformée de Fourier locale au niveau (c) de l'InGaN et (d) du SiC.

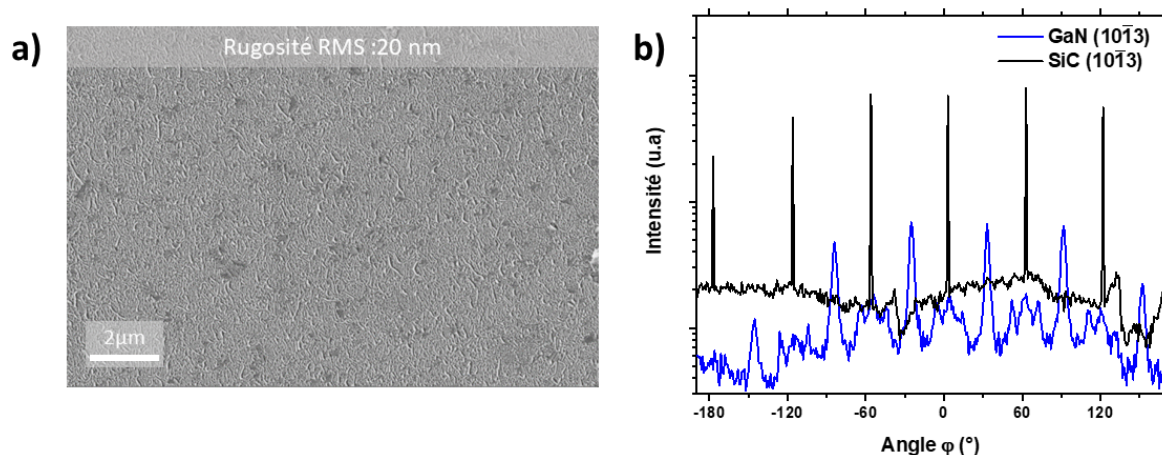


Figure IV.9 : (a) Image MEB en vue plane de la surface de l'alliage d'InGaN déposé à 555 °C sur AlN/graphène/SiC. (b) Mesure de DRX selon l'angle φ pour les plans (10 $\bar{1}$ 3) de l'InGaN et du substrat de SiC.

de l'échantillon permet une incorporation accrue de l'In dans l'alliage. Une mesure de PL en figure IV.10, sur les deux couches d'InGaN déposées sur AlN aux deux températures présentées précédemment confirme cela. En effet, on observe pour l'alliage déposé à 695 °C un bord de bande à environ 3,47 eV qui correspond à celui du GaN pur. La quantité d'In incorporée dans l'alliage est donc probablement très faible. Une large bande de défauts est observable à plus basse énergie à partir de 3,3 eV. Pour l'alliage synthétisé à plus basse température, l'émission est décalée sous forme d'une bande large centrée vers 2,5 eV. La largeur de la bande et la faible intensité d'émission indique une faible qualité du matériau comme cela a pu être observé auparavant par DRX.

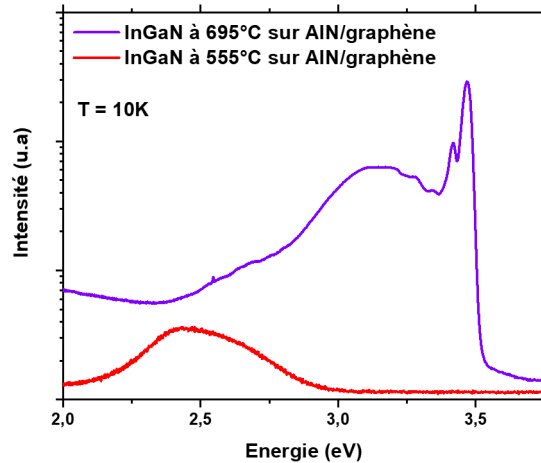


Figure IV.10 : Spectres PL de films d'InGaN déposés sur AlN à 695 et 555 °C.

2.3 État de contrainte des différentes couches de l'empilement

L'objectif visé avec la croissance d'InGaN sur une fine couche d'AlN sur graphène est l'obtention d'un film déposé à plus basse température que directement sur graphène. Bien que cela a pu être mis en évidence au chapitre précédent, il reste néanmoins crucial d'investiguer l'état de déformation des différentes couches afin d'en conclure quant à l'intérêt de cette approche concernant la problématique de contrainte dans l'InGaN. Dans un premier temps, l'état de contrainte de la couche d'AlN est déterminé par DRX. Pour cela, des mesures de la déformation des plans ($h0il$) selon une orientation de l'échantillon en utilisant la méthodologie $\sin^2(\Psi)$ (cf. Annexes.5) ont été effectuées sur les deux couches de 7 et 80 nm. Le résultat de ces séries de mesures est présenté en figure IV.11. L'angle selon lequel les plans atomiques concernés ne subissent aucune déformation est calculé à $35,67^\circ$ ce qui correspond à $\sin^2(\Psi) = 0,34$. Une régression linéaire de la déformation des plans en fonction de $\sin^2(\Psi)$ permet de conclure sur l'état de contrainte du film en utilisant l'équation 2.1 (cf. section III.2). Pour les deux couches d'AlN étudiées, une contrainte en tension est indiquée par la pente positive des régressions effectuées. Le coefficient directeur de cette pente renseigne directement sur la contrainte dans le matériau qui est estimée à $+920$ MPa pour la couche de 7 nm d'AlN tandis qu'elle est bien inférieure pour celle de 80 nm ($+370$ MPa). Les incertitudes de mesure concernant ces contraintes, estimées par rapport à la dispersion des valeurs de déformations pour les différents plans, sont d'environ 18 % et 12 % pour les couches de 7 et 80 nm respectivement. Les déformations (dans le plan) associées sont d'environ 0,18 % pour la couche de 7 nm et 0,073 % pour celle de 80 nm. La différence de contrainte dans les deux films peut tout d'abord provenir de leur différence d'épaisseur. Un film plus épais aura tendance à mieux relâcher la contrainte en se déformant plastiquement.

Afin d'expliquer l'origine de la contrainte dans ces couches minces, il convient tout d'abord de s'intéresser à la différence de coefficient de dilatation thermique entre l'AlN et le SiC. Cette différence de dilatation des deux cristaux donne naissance à une contrainte thermique résiduelle lors du refroidissement de l'échantillon de la température de croissance à la température ambiante. Pour une croissance à 905°C et des coefficients de dilatation thermique de $5,41 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [327] pour l'AlN et $4,76 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [327] pour le SiC tout en considérant un module d'Young pour l'AlN

de 329 GPa [335], la contrainte thermique résultante (en utilisant les équations 2.2 à 2.5 en section III.2) devrait être de +246 MPa, synonyme de contrainte tension. Cette valeur est proche de celle obtenue pour le film de 80 nm. Néanmoins, le film mince de 7 nm d'épaisseur révèle une contrainte nettement supérieure. Le paramètre de maille dans le plan de l'AlN ($a = 3,113 \text{ \AA}$) étant supérieur à celui du SiC ($a = 3,0806 \text{ \AA}$), la contrainte qui devrait être générée par la différence de paramètre de maille si l'AlN était déposé directement sur SiC serait de nature compressive. Cela ne peut donc en aucun cas expliquer les valeurs de tension observées ici. L'état de contrainte de l'AlN n'est donc pas encore complètement expliqué.

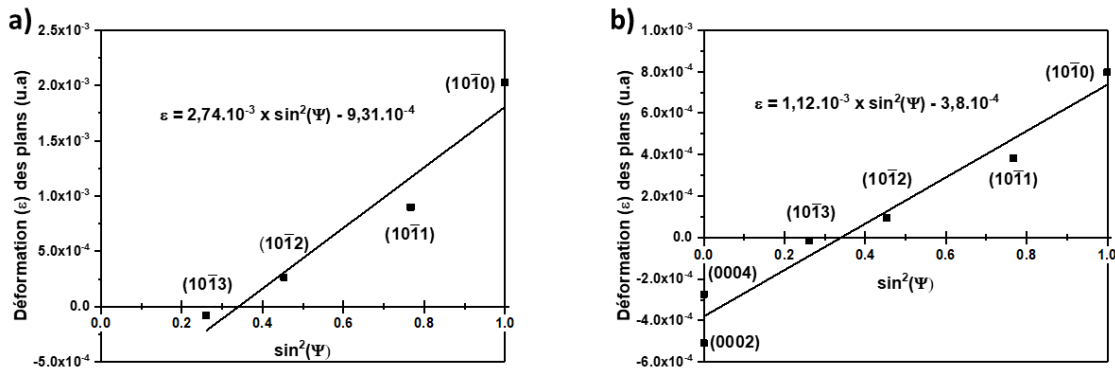


Figure IV.11 : Déformation des plans ($h0il$) en fonction de $\sin^2(\Psi)$ pour les couches d'AlN (a) de 7 nm et (b) 80 nm déposées sur graphène à 905 °C.

Après caractérisation de la contrainte dans le film d'AlN de 7 nm, il a été entrepris d'étudier la contrainte dans la couche d'InGaN déposée par-dessus à 695 °C, ainsi que la contrainte dans l'AlN dans cet empilement. Le but est de suivre l'évolution de la contrainte dans l'AlN avant et après croissance de l'InGaN ainsi que la contrainte dans ce dernier pour observer ou non le potentiel compliant de l'AlN. Une problématique est alors apparue quant à la détection des réflexions de la couche d'AlN. Lorsque déposé seul sur le graphène, il est possible d'observer les réflexions provenant de l'AlN avec une configuration basse résolution afin de maximiser l'intensité mesurée. Néanmoins, lors des mêmes mesures sur les échantillons d'InGaN sur AlN sur graphène, les réflexions de l'AlN ne sont plus observées. Des mesures dans le plan avec un rayonnement synchrotron ont été effectuées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) sur une couche d'InGaN déposée sur l'AlN sur graphène et sur une couche d'AlN sur graphène seule. La figure IV.12 présente des mesures de diffraction selon l'angle φ pour ces deux types de couches. Ici, l'angle φ est semblable à l'angle 2θ lors de mesures hors plan. La position des pics en φ renseigne donc directement sur les distances interréticulaires des plans observés. Pour la couche d'AlN sur graphène, deux réflexions associées à l'AlN et au SiC sont identifiables. En revanche, pour la couche d'InGaN sur AlN, uniquement des réflexions attribuées à l'InGaN et au SiC se distinguent. Plusieurs hypothèses sont alors possibles. Une inter-diffusion entre l'InGaN et l'AlN (7 nm d'épaisseur pour rappel) qui conduirait à la formation d'un composé mixte d'AlInGaN pourrait expliquer la disparition des réflexions liées à l'AlN. Néanmoins, une réflexion à une position intermédiaire entre celle de l'InGaN et de l'AlN devrait être observée. De plus, il est peu probable que ce genre de phénomène se produise sachant que l'AlN a été utilisé pour limiter la diffusion d'In de l'InGaN vers le GaN dans des structures à boîtes quantiques InGaN/GaN

[336]. La deuxième hypothèse est que l'AlN et l'InGaN ont adopté le même paramètre de maille dans le plan. La position du pic d'InGaN observé étant différente de celle de l'AlN, le paramètre de maille pris par les deux matériaux est donc différent de celui théorique de l'AlN. Cela peut donc indiquer un effet compliant de l'AlN qui se serait déformé lors de la croissance de l'InGaN par-dessus. Une mesure de DRX sur un plan incliné avec le rayonnement synchrotron aurait pu permettre de confirmer indiscutablement cette hypothèse mais n'a pas été possible par faute de temps. Il apparaît néanmoins crucial d'analyser l'état de contrainte des couches d'InGaN sur AlN sur graphène pour confirmer cette hypothèse.

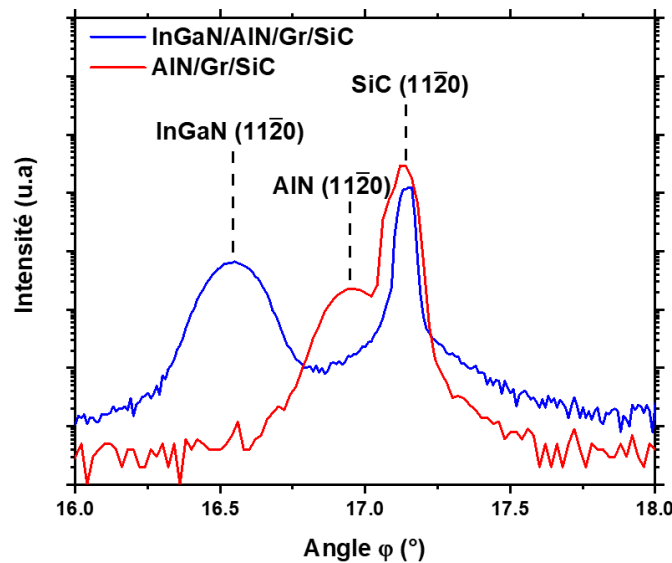


Figure IV.12 : Mesures DRX avec un rayonnement synchrotron ($E = 27$ keV soit une longueur d'onde de $0,4592$ Å) selon l'angle φ sur des couches d'AlN sur graphène et d'InGaN sur AlN sur graphène.

Dans cette optique, des mesures DRX de la déformation des plans ($h0il$) de l'InGaN en fonction de $\sin^2(\Psi)$ ont été conduites. La figure IV.13 présente le résultat de ces mesures sur la couche couche d'InGaN déposée à 695 °C. La valeur de $\sin^2(\Psi)$ pour laquelle la déformation des plans est nulle est de $0,35$ correspondant à un angle de $36,27$ °. La pente de cette courbe indique une contrainte en compression de -319 MPa dans la couche d'InGaN. L'alliage présente des paramètres de maille avant déformation ($a_0 = 3,1893$ Å, $c_0 = 5,1858$ Å) quasiment similaires à ceux du GaN (concentration en In négligeable). L'incorporation d'In dans l'alliage est négligeable. La déformation dans le plan du matériau est d'environ $-0,067\%$ ce qui conduit à un paramètre de maille a après déformation de $3,1872$ Å donc un paramètre de maille c de $5,1876$ Å.

En considérant un équilibre des forces entre la couche d'InGaN et celle d'AlN sous-jacente, il est possible d'écrire la relation suivante :

$$F_{AlN} + F_{InGaN} = 0 \quad (2.1)$$

sachant que :

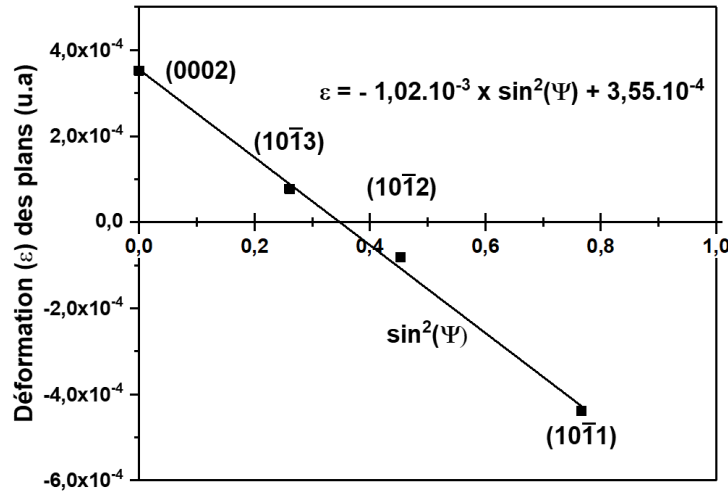


Figure IV.13 : Déformation des plans ($h0il$) en fonction de $\sin^2(\Psi)$ pour la couche d'InGaN déposée à 695 °C sur AlN sur graphène.

$$F = \sigma \cdot t \quad (2.2)$$

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \text{ (loi de Hooke)}$$

avec σ la contrainte dans la couche, t l'épaisseur de la couche, E le module d'Young et ε la déformation du matériau de la couche. La valeur de contrainte mesurée dans la couche d'InGaN (160 nm d'épaisseur) de -319 MPa permet de remonter à la déformation dans la couche d'AlN (5 à 7 nm d'épaisseur ; $E = 329$ GPa) de la manière suivante :

$$\varepsilon_{AlN} = \frac{-\sigma_{InGaN} \cdot t_{InGaN}}{E_{AlN} \cdot t_{AlN}} \quad (2.3)$$

Selon ce calcul, la déformation de l'AlN pour une épaisseur allant de 5 à 7 nm serait comprise entre 2,2 et 3,1 % ce qui induirait un paramètre de maille a après déformation allant de 3,182 à 3,210 Å (pour rappel $a_0(\text{AlN}) = 3,113$ Å). Ces valeurs de paramètres de mailles sont cohérentes avec le paramètre de maille mesuré pour l'InGaN de 3,1872 Å. L'hypothèse d'une déformation de l'AlN au même paramètre de maille que celui de l'InGaN est donc confortée par cette mesure de déformation. La couche d'AlN semble avoir un caractère compliant et se déforme sous l'effet de la croissance d'InGaN par-dessus. Les valeurs de déformation dans l'AlN comprises entre 2 et 3 % correspondraient à une contrainte située entre 7 et 10 GPa qui s'avère supérieure à la limite d'élasticité observée dans l'AlN [337, 338]. Ainsi, la croissance d'InGaN pourrait avoir déformé plastiquement l'AlN dégradant fortement sa qualité cristalline. De ce fait, même si l'AlN n'a pas forcément pris le même paramètre de maille dans le plan que l'InGaN (car cette hypothèse n'est pas totalement confirmée), l'AlN pourrait ne pas diffracter suffisamment le rayonnement lors des mesures DRX le rendant inobservable par cette technique. Ceci pourrait aussi expliquer l'impossibilité d'observer des rangées atomiques dans l'AlN par STEM (cf. figure IV.8).

En conclusion, la formation d'une fine couche d'AlN sur graphène est favorisée par rapport à la croissance d'InGaN. Cette couche peut ainsi servir pour la croissance d'InGaN à plus basse température tout en prévenant l'accumulation de gouttelettes métalliques observée pour

la croissance directement sur graphène. Le but recherché ici était d'utiliser la fine couche d'AlN comme substrat compliant se déformant avec l'InGaN lors de la croissance de ce dernier. Cet effet n'est pas complètement prouvé bien que des mesures DRX semblent indiquer que l'InGaN et l'AlN adoptent un paramètre de maille dans le plan identique qui est différent de celui théorique de l'AlN. La qualité des couches crues à basse température reste peu satisfaisante pour une concentration en In de 7%. Néanmoins, une telle concentration en indium serait suffisante afin de synthétiser une couche tampon d'InGaN pour la croissance d'une structure LEDs émettant dans le rouge par-dessus. Les différentes approches étudiées en EJM pour la croissance d'InGaN sur graphène ne permettent pas de croître l'alliage avec une qualité cristalline suffisante. Il convient donc de s'intéresser à une méthode de croissance différente pour la synthèse de l'InGaN.

Chapitre V

Nucléation et croissance d'InGaN en épitaxie en phase vapeur aux organométalliques

La croissance d'InGaN sur graphène par EJM a permis de démontrer la croissance de l'alliage sans endommagement du graphène mais ne permet pas l'incorporation de fortes concentrations d'In dans l'alliage. De plus, la qualité cristalline des couches décroît fortement avec l'augmentation de la concentration en In. Il est donc important d'étudier une autre approche quant à la croissance de l'InGaN afin d'atteindre les propriétés souhaitées. Ce chapitre présente, dans sa première partie, l'étude de la nucléation de GaN puis d'InGaN sur graphène par EPVOM (cf. Annexes.3) et les difficultés qui en découlent. Ensuite, un phénomène d'hydrogénation de l'interface graphène/SiC au cours de la croissance (déjà observé en section III.3.2) est mis en évidence et étudié par microscopie électronique par photo-émission (PEEM, de l'anglais *photoemission electron microscopy*). Une troisième partie du chapitre s'intéressera à la nucléation de l'InGaN après dégradation intentionnelle du graphène afin de promouvoir des sites de germination de l'InGaN. Enfin, le chapitre se conclut sur l'étude de la croissance d'InGaN sur graphène structuré par lithographie par faisceau d'électrons pour contrôler la densité et la localisation des sites de nucléation de l'alliage.

1 Etude de la nucléation de GaN sur la base de travaux précédents

Ce travail de thèse s'inscrit à la suite d'une autre thèse portant sur la croissance en EPVOM de GaN sur graphène [318]. La croissance d'îlots de GaN sur graphène/SiC ayant un alignement cristallographique commun dans le plan et sans endommagement du graphène [153] était l'un des principaux résultats de cette thèse. Un procédé en deux étapes initié par un recuit à 1070 °C sous NH₃ (600 mbar) suivi de la croissance de GaN à 980 °C (300 mbar) était préconisé pour la synthèse des îlots de GaN. Le flux de triméthylgallium (TMGa) utilisé est de 20 sccm pour un flux de NH₃ de 2700 sccm. La figure V.1 montre la morphologie de ces îlots sous forme de

pyramides à base triangulaire. Sur l'image MEB il est possible de voir que seulement deux îlots semblent légèrement désorientés par rapport aux autres. Contrairement à la figure I.17, une seule forme d'îlots triangulaires coexiste. Cette morphologie d'îlots correspond à une nucléation sans dégradation du graphène (contrairement à des germes de forme pyramidale à base hexagonale).

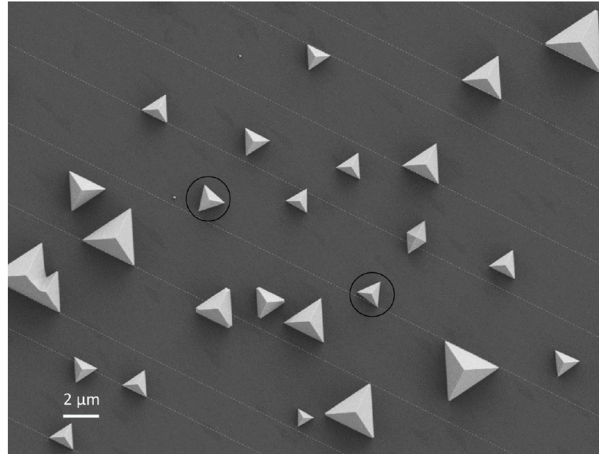


Figure V.1 : Image MEB en vue plane d'îlots de GaN déposés sur graphène/SiC à 980 °C après un recuit sous NH_3 à 1070 °C [153].

L'étude de la nucléation de GaN par EPVOM a été entamée sur la base du même procédé de croissance décrit ci-dessus, retenu comme point de départ pour cette thèse. Le procédé comporte un recuit sous NH_3 d'une durée de 25 minutes suivi d'une croissance de GaN d'une durée de 10 minutes. Le mélange de gaz porteurs est constitué de 10 % d' H_2 et 90 % de N_2 . Les températures du recuit et de la croissance ont été modifiées simultanément en étant toujours identiques. Ainsi, la nucléation de GaN a été investiguée pour un recuit sous NH_3 et une nucléation à des températures (T_c) allant de 925 °C à 1040 °C selon le procédé décrit en figure V.2.a. Il faut noter que chaque procédé de croissance démarre par un recuit pré-croissance sous N_2 à 800 °C pendant 5 minutes. Les figures V.2.b à g montrent la morphologie des îlots synthétisés aux différentes températures de recuit et croissance étudiées. Pour les échantillons synthétisés entre 925 et 1000 °C, deux tailles d'îlots se différencient. On retrouve des îlots pyramidaux à base triangulaire de quelques centaines de nanomètres de dimension latérale. Les autres îlots, de plusieurs microns de large, présentent une forme hexagonale ou semblent résulter de la coalescence de plusieurs germes donnant lieu à des géométries variées. Enfin, la croissance à 1040 °C (figure V.2.g) conduit à la formation d'îlots de formes légèrement différentes. Les îlots les plus volumineux ont la même morphologie qu'aux températures de croissance inférieures, tandis que les îlots de plus petites dimensions prennent également une forme hexagonale (irrégulière) ou bien pentagonale et trapézoïdale. La croissance à 900 °C (non présentée ici) donne lieu à la croissance d'îlots complètement désordonnés, aux formes et facettes irrégulières.

Comme mentionné précédemment, les îlots à base hexagonale sont synonymes d'une nucléation au niveau de défauts dans le graphène. Ces îlots prennent pied directement sur le substrat de SiC sous-jacent. Cela se vérifie par spectroscopie Raman en figure V.3.a,b où l'on retrouve l'apparition d'un pic D au niveau du bord d'un îlot de GaN en forme de pyramide à base hexago-

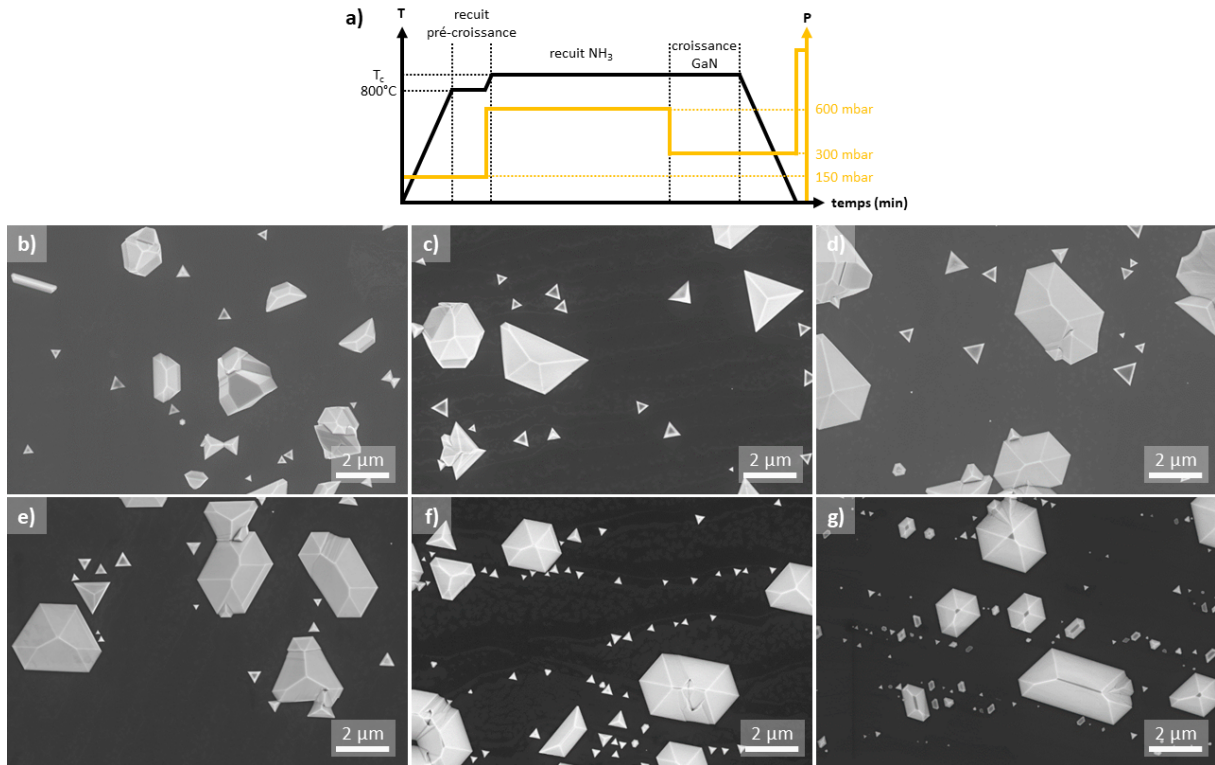


Figure V.2 : Description de la température et de la pression lors du procédé de croissance. Images MEB en vue plane d'îlots de GaN sur graphène/SiC après un recuit sous NH_3 et une croissance à (b) 925°C , (c) 937°C , (d) 950°C , (e) 970°C , (f) 1000°C et (g) 1040°C .

nale synthétisé à 1000°C (rose). Il est possible de faire l'ajustement de ce pic avec une fonction lorentzienne à 1357 cm^{-1} avec une largeur à mi-hauteur de 59 cm^{-1} (inférieure à la valeur seuil de 80 cm^{-1} , cf. section II.4). Dans une zone où il n'y a pas eu de croissance de GaN (rouge), l'ajustement du pic D avec une fonction lorentzienne conduit à une largeur à mi-hauteur de 137 cm^{-1} qui est attribuée à l'unique présence de la couche tampon. La signature de cette couche tampon est atténuée au bord de l'îlot de GaN. Enfin, au centre de l'îlot (orange), il est difficile d'ajuster le pic avec une fonction lorentzienne à cause de l'apparition d'une multitude de pics attribués à des modes de vibration de second ordre du GaN [339]. Néanmoins, un des modes de vibration du GaN centré à 1380 cm^{-1} semble présenter un léger épaulement vers 1350 cm^{-1} proche de la position théorique du pic D. De plus, un élargissement notable du pic 2D est observé au centre et au bord de l'îlot, par rapport à celui obtenu sur une zone sans îlot, avec une largeur à mi-hauteur supérieure à 50 cm^{-1} (contre 35 cm^{-1} pour le graphène à nu). Dans ces deux cas (au centre et bord de l'îlot), le pic 2D ne peut pas être ajusté avec 4 fonctions lorentziennes (cf. section II.3.3.1) confirmant le caractère defectueux du graphène. La nucléation d'îlots de GaN donnant lieu à la formation d'îlots "hexagonaux" pour toute la gamme de température entre 920 et 1040°C , il reste à savoir si la proportion d'îlots "triangulaires" varie avec la température. Pour cette analyse statistique, plusieurs séries d'images MEB en vue plane (de 25 à 36 images) ont été acquises pour chaque échantillon synthétisé entre 925 et 1000°C . Ensuite, à l'aide d'un script écrit sous Python, une analyse d'image routinière a été mise en œuvre afin d'identifier la forme

triangulaire ou hexagonale de chaque îlot sur chaque image. Pour chaque échantillon, le rapport du nombre d'îlots "triangulaires" sur le nombre d'îlots "hexagonaux" est moyenné pour chaque image de la série. La figure V.3.c montre l'évolution de ce rapport en fonction de la température de croissance. Il est cependant difficile de dégager une tendance claire notamment à cause de l'écart type de mesure important (barres d'erreurs sur le graphique) pour chaque série d'images.

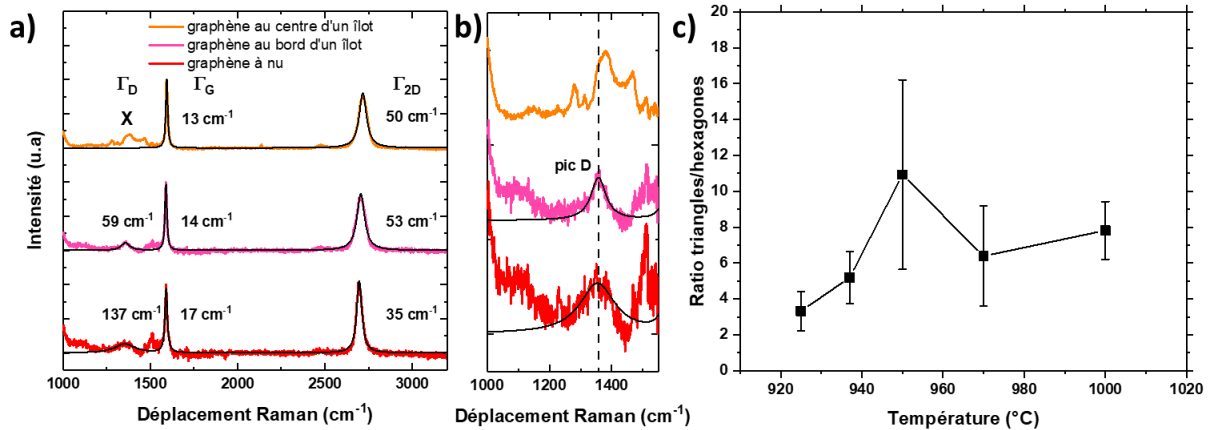


Figure V.3 : (a,b) Spectres de diffusion Raman du graphène après nucléation de GaN par EPVOM à 1000 °C. (c) Rapport entre le nombre d'îlots "triangulaires" et "hexagonaux" de GaN en fonction de la température de croissance.

La nucléation de GaN dans ces conditions ne permet donc pas de retrouver le même comportement que dans le travail de thèse précédent. La croissance conduit à un endommagement du graphène malgré la diminution de la température. Il convient donc d'essayer de diminuer la durée du recuit sous NH₃ pour ne pas dégrader le graphène avant la croissance. Ceci a été fait en diminuant le temps de recuit à 5 et 15 minutes (contrairement aux 25 minutes du procédé original). Les figures V.4.a-c mettent en évidence la morphologie des îlots de GaN en fonction du temps de recuit de 5 à 25 minutes. Les îlots adoptent les mêmes morphologies "hexagonales" et "triangulaires" pour les différents temps de recuit. Ce paramètre n'est donc pas suffisant pour éviter ou limiter la dégradation du graphène lors du procédé de croissance. Une autre approche fut l'augmentation du taux d'H₂ dans le mélange de gaz porteurs. La morphologie des îlots en figures V.4.d-f indique que ce paramètre ne semble pas d'avantage limiter la dégradation du graphène. En effet, pour un taux de 30 % d'H₂ (figure V.4.e), la coexistence des deux morphologies d'îlots ("triangulaires" et "hexagonaux") est constatée. Le taux de nucléation est également diminué avec l'augmentation du taux d'H₂. Ceci est en accord avec les phénomènes connus de gravures du GaN par l'H₂ [340? , 341].

Aucune des approches proposées ici ne semble convenir à la croissance du GaN sur graphène sans la dégradation de ce dernier. Compte tenu du délai de deux ans entre les deux thèses, il est possible que la qualité du graphène et les conditions de croissance de GaN requises pour obtenir les mêmes résultats soient sensiblement différentes. Aucune différence dans la qualité du graphène n'a pu être constatée sur la base de caractérisations routinières tel que l'AFM et la spectroscopie Raman. Une étude plus approfondie de la croissance de GaN afin d'en identifier les paramètres adéquats n'a pas été faite. N'ayant pu retrouver les conditions optimales de croissance

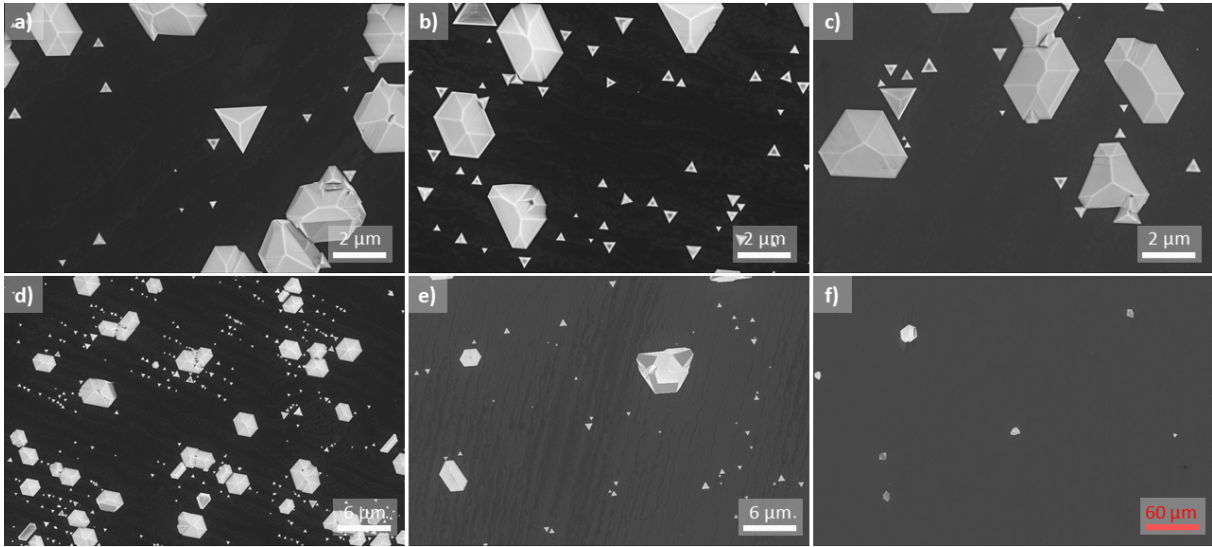


Figure V.4 : Images MEB en vue plane d'îlots de GaN déposés à 970 °C pendant 10 minutes après un recuit sous NH_3 à la même température d'une durée de (a) 5, (b) 15 et (c) 25 minutes. Images MEB d'îlots de GaN synthétisés à 1000 °C après un recuit sous NH_3 à la même température avec (d) 10, (e) 30 et (f) 50 % d' H_2 dans le mélange de gaz porteurs.

de GaN afin de les utiliser comme point de départ pour l'étude de la croissance d'InGaN, il a été choisi de s'intéresser directement à la nucléation de l'InGaN sur le graphène (abordée en section V.3). Par ailleurs, l'observation en spectroscopie Raman de la disparition du signal de la couche tampon après le processus de croissance EPVOM (et EJM) a conduit à l'étude de l'interface graphène/SiC (dans la section suivante) afin d'expliquer cette modification.

2 Hydrogénation de l'interface graphène/SiC lors de la croissance

La croissance de GaN et d'InGaN sur graphène par EPVOM ainsi que par EJM semble induire des modifications au niveau de l'interface graphène/SiC. En effet, une variation de contraste est observée en MEB sur le graphène après nucléation de GaN comme en témoigne les figures V.2.c,f. et V.4.c,e où des nuances de gris apparaissent dans le graphène. Un exemple plus clair est donné en figure V.5. Les nuances de gris plus claires indiquent un travail de sortie des électrons local plus faible (cf. Annexes.6.1). Ces nuances pourraient être confondues avec celles pouvant être observées directement après la synthèse du graphène et révélant une variation locale du nombre de couches de graphène (cf. figure II.20.d). Cependant, la densité de ces zones est ici bien plus importante. Elles ne peuvent raisonnablement pas être liées au procédé de croissance du graphène.

Ces observations MEB peuvent être corrélées avec des mesures AFM effectuées sur un échantillon de graphène/SiC ayant subi un essai de croissance infructueux d'un nitrure d'éléments III à 1000 °C pendant 25 minutes (avec un flux de NH_3 de 7300 sccm) pour lequel quasiment aucune nucléation n'a été constatée sur la surface du graphène. Les résultats de ces mesures

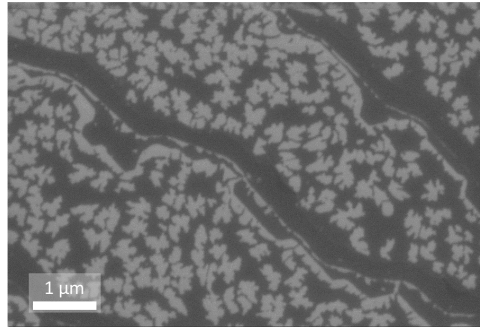


Figure V.5 : Image MEB en vue plane de variations de contraste observées dans le graphène dans une zone sans germes après une croissance de GaN à 1040 °C. Le contraste de l'image est réajusté pour faire ressortir les variations.

sont présentés en figure V.6. Sur l'image de topographie en (a), des nucléi nanométriques sont observés en contraste très clair (jaune-blanc). L'image de phase en (b) révèle un contraste qui rappelle ce qui est observé sur l'image MEB précédente. Les images en (c) et (d) obtenues sur une zone d'analyse plus petite permettent de tracer un profil de hauteur et de phase (en rouge) au niveau d'une variation de contraste (mise en évidence avec la forme verte). Le profil tracé en (e) indique une variation de hauteur de 0,135 nm pour une variation de phase de 1,3°. Cette variation de hauteur est trop faible pour qu'elle soit attribuée à une marche due à la formation locale d'un bicouche de graphène lors de la croissance du graphène (habituellement de 0,4 nm, cf. figure II.20.a-c). Cette hauteur de marche semble également bien trop faible pour correspondre à un quelconque dépôt d'alliage de nitrure d'éléments III. L'idée d'une modification de l'interface graphène/SiC paraît plus probable. La différence de hauteur observée peut être attribuée à la hauteur de marche entre une monocouche de graphène sur la couche tampon et une bicouche de graphène sur une surface de SiC passivée par l'hydrogène. La valeur attendue (0,182 à 0,217 nm) [342] est cependant supérieure à celle observée ici.

D'autre part, la spectroscopie Raman a mis en évidence une diminution de l'intensité de la signature de la couche tampon (quand elle est présente) après la croissance par EJM (cf. figure III.16) et EPVOM (cf. figures IV.2.c et V.3.b,c). Cette modification de la signature Raman de la couche tampon est accompagnée d'un élargissement du pic 2D pour les figures citées. Cet élargissement du pic 2D peut être attribué en partie à l'endommagement du graphène lors du procédé de croissance dans le cas de l'EPVOM. En revanche, un tel endommagement n'est pas constaté en EJM par spectroscopie Raman (cf. figures III.6.a et III.16). L'élargissement du pic 2D trouve alors son origine autre part. Afin d'étudier plus précisément l'effet des conditions de croissance en EPVOM sur l'état du graphène, une cartographie en spectroscopie Raman a été faite sur un échantillon ayant subi un recuit sous NH_3 à 1040 °C pendant 25 minutes suivi d'une nucléation de GaN ratée pendant 10 minutes (où la ligne d'introduction de TMGa est restée fermée) selon des conditions identiques à celles utilisées en section V.1. La cartographie de la largeur à mi-hauteur du pic 2D (Γ_{2D}) est présentée en figure V.7.a où l'on peut voir globalement deux contrastes différents correspondant à deux largeurs à mi-hauteur différentes. Le contraste orange clair correspond à des valeurs de Γ_{2D} situées entre 45 et 55 cm^{-1} tandis que le contraste plus sombre en rouge-brun correspond à une gamme de Γ_{2D} comprise entre 30 et 40 cm^{-1} . La

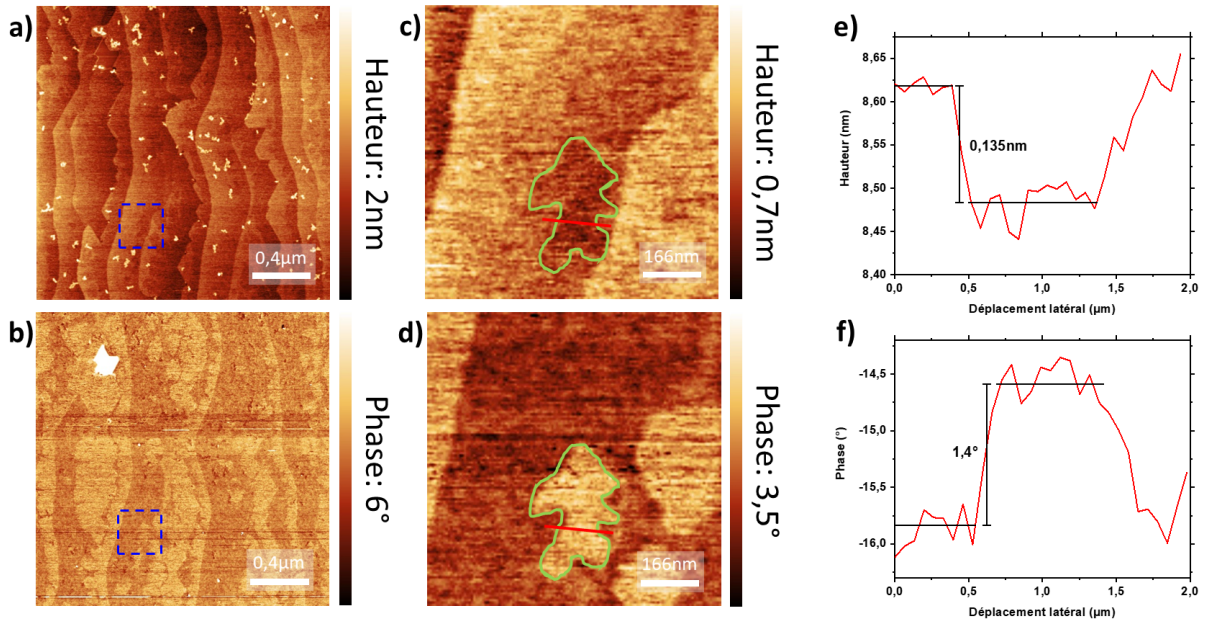


Figure V.6 : Images AFM topographiques (a,c) et de phase (b,d) de la surface de graphène/SiC après un essai de croissance d'AlN à 1000 °C. Les images en (c) et (d) correspondent à la zone en pointillée bleue dessinée sur les images en (a) et (b). Profils de (e) hauteur et (f) phase le long de la ligne rouge tracée en (c) et (d).

figure V.7.b montre deux spectres révélant des valeurs de Γ_{2D} de 37 et 48 cm^{-1} extraits de la cartographie en (a) aux positions indiquées par des carrés noirs. Sur le spectre brun, avec la plus petite valeur de Γ_{2D} , la contribution de la couche tampon est observable entre 1300 et 1600 cm^{-1} . Pour le spectre orange, cette contribution semble disparaître. De plus, la forme du pic 2D sur ce même spectre peut être ajustée avec 4 fonctions lorentziennes ce qui est caractéristique d'une bicouche de graphène. Il est à noter l'apparition d'un pic D de très faible intensité autour de 1350 cm^{-1} . Le procédé de croissance semble ainsi conduire à la formation de bicouches de graphène dans certaines zones des échantillons tout en faisant disparaître la contribution de la couche tampon du signal Raman. Ceci indique une intercalation probable d'hydrogène à l'interface graphène/SiC qui aurait pour conséquence de découpler la couche tampon du substrat de SiC devenant ainsi une seconde couche de graphène. (cf. section II.3.4.3). La présence d'un contraste non-uniforme (observé précédemment en MEB et ici sur la cartographie Raman) indique que cette hydrogénation est partielle.

L'intercalation d'hydrogène à l'interface graphène/SiC modifie le travail de sortie du graphène comme le montrent les variations de contraste en MEB. Cette variation du travail de sortie peut également être observée en X-PEEM (cf. Annexes.8). La technique X-PEEM permet d'acquérir une série d'images d'intensité de photo-émission électronique d'un échantillon, excité avec une source de rayons X, en fonction de l'énergie cinétique des électrons collectés. La figure V.8.a montre une image d'intensité de photo-émission pour une énergie cinétique $E - E_F$ de 4,5 eV pour l'échantillon étudié en figure V.6. Deux contrastes d'intensité de photo émission se distinguent. À partir de cette image, il est possible de sélectionner deux zones (présentant un contraste différent) pour étudier leur travail de sortie. À partir de l'intensité d'émission pour

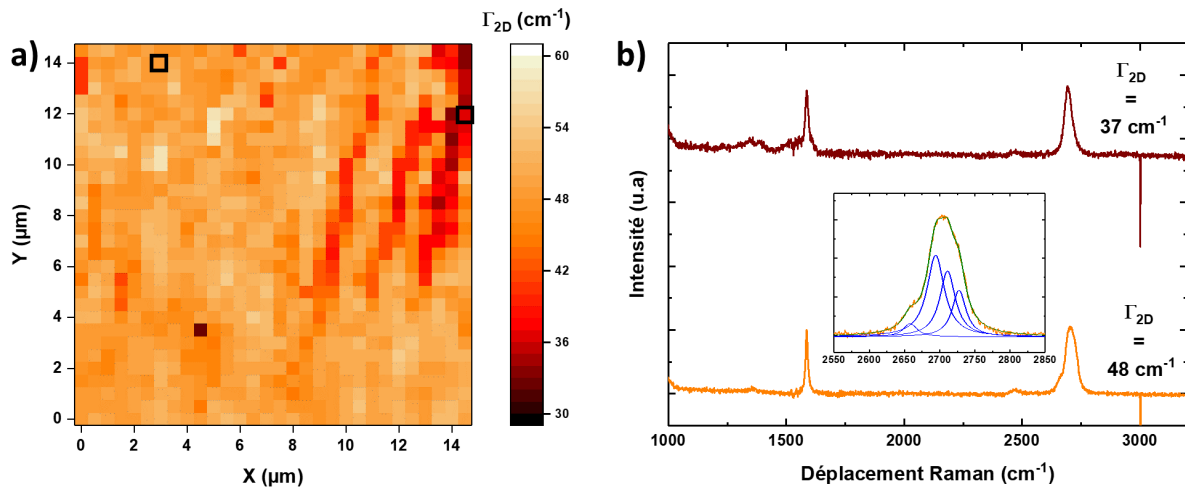


Figure V.7 : (a) Cartographie Raman de la largeur à mi-hauteur du pic 2D du graphène (Γ_{2D}). (b) Spectres de diffusion Raman extraits de la cartographie en (a). Le spectre orange correspond à la position $x = 3 \mu\text{m}$ et $y = 14 \mu\text{m}$ tandis que le spectre brun correspond à la position $x = 14,5 \mu\text{m}$ et $y = 12 \mu\text{m}$. L'encart présente l'ajustement du pic 2D (vert) pour le spectre orange avec 4 fonctions lorentziennes (bleues).

chaque valeur d'énergie cinétique $E - E_F$ des électrons collectés, il est possible de reconstruire un spectre de photo-émission pour les deux zones considérées (indiquées par des cercles cyan foncé et jaune doré). Ces spectres sont présentés en figure V.8.b et révèlent des seuils de photo-émission donc des travaux de sortie de 4,2 et 4,5 eV. Il est possible de réaliser l'opération pour chaque pixel de la zone d'analyse afin de générer une cartographie de seuil de photo-émission correspondant au travail de sortie comme en figure V.7.c. On retrouve la même morphologie de contraste qu'en (a) avec des travaux de sortie similaire à ceux identifiés en (b). La valeur de travail de sortie de 4,2 eV concorde avec celle d'une monocouche de graphène sur SiC (avec la présence d'une couche tampon) tandis que celle de 4,5 eV est proche de la valeur attendue pour une bicouche de graphène obtenue après intercalation d'hydrogène à l'interface graphène/SiC [313, 343]. Cela s'explique par les phénomènes déjà observés de diminution du dopage n du graphène sur SiC après intercalation d'hydrogène (cf. section II.3.4.3). Le niveau de Fermi du graphène diminue donc avec l'intercalation d'hydrogène ce qui a pour conséquence d'augmenter le travail de sortie de celui-ci (différence entre le niveau de Fermi et le niveau du vide, cf. Annexes.8). Le contraste clair observé en MEB plus tôt (cf. figure V.5) indique les zones non-hydrogénées du graphène tandis que les zones plus sombres sont hydrogénées.

Enfin, afin de confirmer la formation d'une bicouche de graphène par l'intercalation d'hydrogène à l'interface avec le SiC, des mesures k-PEEM ont été réalisées. Celles-ci permettent d'obtenir une reconstruction de la structure de bande du graphène (cf. Annexes.8) grâce à la collecte d'images résolues en quantité de mouvement des électrons photo-émis à différentes énergies cinétiques. La figure V.9 montre les images k-PEEM obtenues sur le même échantillon de graphène qu'en figure V.7 ainsi que sur un échantillon de graphène de référence. Pour les deux échantillons, les images en (a) et (d) à l'énergie de Dirac (intersection des bandes de conduction et de valence) révèlent que cette dernière se trouve en dessous du niveau de Fermi. Le dopage

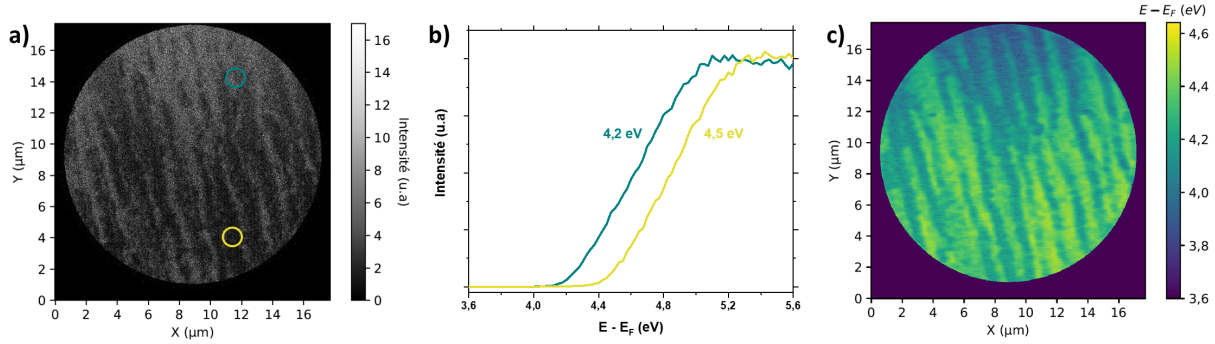


Figure V.8 : (a) Image X-PEEM en vue plane avec une source d'excitation X de 21,22 eV. L'image est acquise pour une énergie cinétique des électrons collectés $E - E_F$ de 4,5 eV. (b) Courbes de photo-émission électronique correspondant aux deux zones de l'image (a) indiquées par les cercles de couleurs. (c) Cartographie de seuil de photo-émission correspondant au travail de sortie associé à l'image en (a).

des deux échantillons de graphène est de type n. Cependant, l'énergie de Dirac du graphène hydrogéné en (a) est plus proche du niveau de Fermi que pour la référence en (d). Le niveau de Fermi est donc à plus basse énergie pour l'échantillon hydrogéné. Le dopage n de ce dernier est donc moins important comme attendu (cf. section II.3.4.3). Ensuite, les images acquises à une énergie cinétique inférieure à l'énergie de Dirac (permettant de sonder la bande de valence du graphène) révèlent la présence de deux bandes de valence pour l'échantillon hydrogéné en (b) contre une seule pour le graphène de référence en (e). Ce dédoublement des bandes montre bien la signature de l'apparition d'une bicouche de graphène après hydrogénation de l'interface graphène/SiC. Cette structure de bande se retrouve en effectuant une coupe transversale dans la série d'image k-PEEM. Ces coupes centrées autour du point K sont présentées en figures V.9.c,f respectivement pour le graphène hydrogéné et de référence.

Le procédé de croissance du GaN et d'InGaN par EPVOM (et EJM) conduit donc à une hydrogénation de l'interface graphène/SiC. Cette hydrogénation reste partielle (contraste non-uniforme en MEB, AFM et X-PEEM) mais entraîne la formation locale de bicouches de graphène. La structure de bande de ces bicouches a pu être mise en évidence par k-PEEM et révèle un dopage de type n toujours présent.

3 Nucléation directe d'InGaN sur graphène

L'étude de la nucléation d'InGaN sur le graphène a été initiée en utilisant des conditions de croissance similaires à celles utilisées pour la croissance sur substrat de GaN. Ainsi, la nucléation d'InGaN a été conduite à 800 °C sous 400 mbar pendant 30 minutes avec des flux de triméthylindium (TMIn) de 360 sccm, de triéthylgallium (TEGa) de 61 sccm et un flux de NH_3 de 9500 sccm. Dans un premier temps, le mélange de gaz vecteurs utilisé est uniquement composé de N_2 . Dans ces conditions, la nucléation d'InGaN mène à la formation d'îlots désordonnés et non facettés comme le montre la figure V.10.a. L'ajout de 5 % d' H_2 dans le mélange de gaz vecteurs ne permet pas d'améliorer la morphologie des îlots obtenus (figure V.10.b) tout comme un recuit préalable sous NH_3 à 1100 °C avant la croissance (figure V.10.c). Une mesure DRX

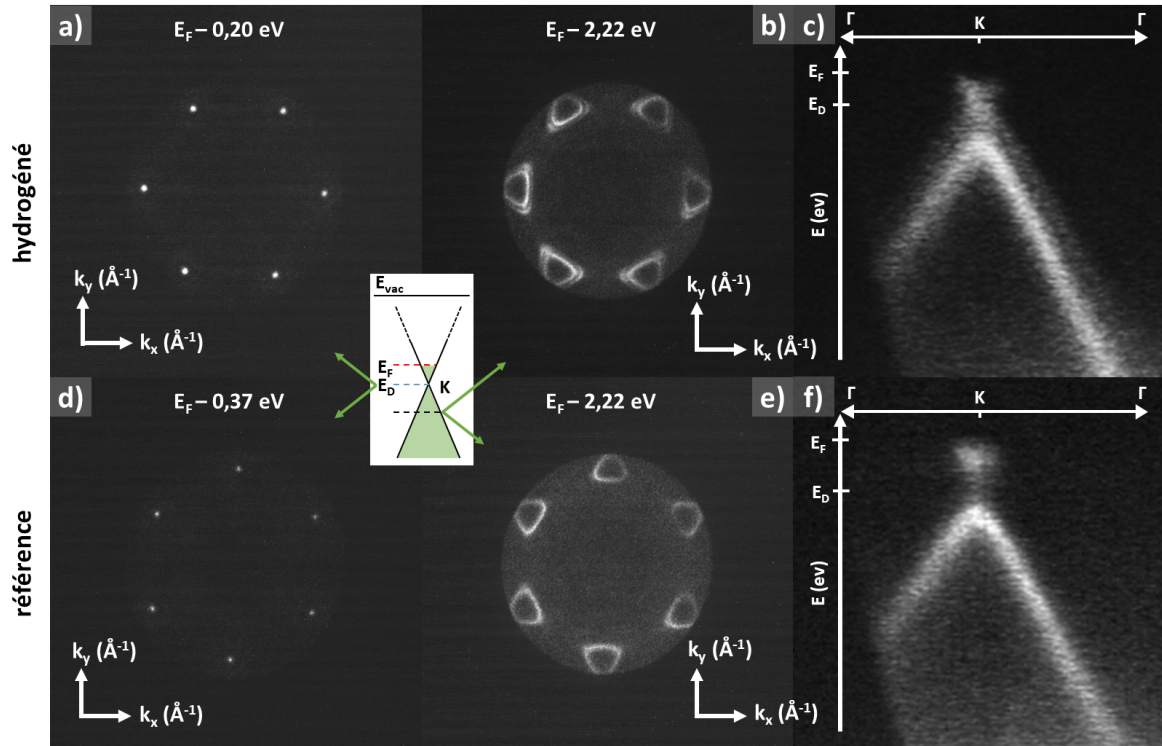


Figure V.9 : Images k-PEEM de graphène/SiC après le procédé de croissance en EPVOM (a) à l'énergie Dirac et (b) en dessous de cette énergie. (c) Coupe transversale aux alentours d'un point K du graphène de l'image k-PEEM en (a). (d-f) Série d'images présentant les mêmes caractérisations pour un échantillon de graphène de référence. L'encart en blanc met en évidence la zone de la structure de bande sondée pour les images (a), (b), (d) et (e).

selon l'angle $2\theta - \omega$ sur l'échantillon synthétisé avec 5 % d'H₂ ne révèle pas de pic de diffraction pour les réflexions (0002) de l'InGaN hexagonal ou (111) de l'InGaN cubique qui devraient être situées entre 32,5 et 34,6° (pour une concentration en indium inférieure à 62 % comme attendu ici). Les îlots synthétisés par ces différentes approches sont donc amorphes.

Cependant, en combinant l'utilisation d'un recuit préalable sous NH₃ avec l'ajout de 5 % d'H₂ dans le mélange de gaz vecteurs, il est possible de croître des îlots facettés d'InGaN sur graphène. Les figures V.11.a,b montrent la morphologie observée en MEB des îlots déposés selon ce procédé de croissance. Les îlots pyramidaux à base hexagonale s'organisent selon des lignes qui suivent la direction $[10\bar{1}0]$ des bords de marche du substrat de SiC. Cet alignement le long des bords de marche semble indiquer une nucléation au niveau de défauts dans le graphène (cf. figure I.16), les bords de marche étant connus pour être des zones défectueuses dans le graphène sur SiC [344]. Une transformée de Fourier de l'image (b) indique une orientation commune des germes "hexagonaux" d'InGaN avec la formation d'une étoile à six branches mise en évidence par les pointillés rouges. Plusieurs orientations auraient entraîné la visualisation sur la transformée de Fourier de plusieurs étoiles à six branches désorientées les unes par rapport aux autres. La croix indiquée par les pointillés bleus est un artefact généré par la transformée de Fourier dû aux bords de l'image. Deux facettes opposées de chaque hexagone sont perpendiculaires à la direction de ces bords de marche. Un profil AFM passant par deux facettes opposées et le

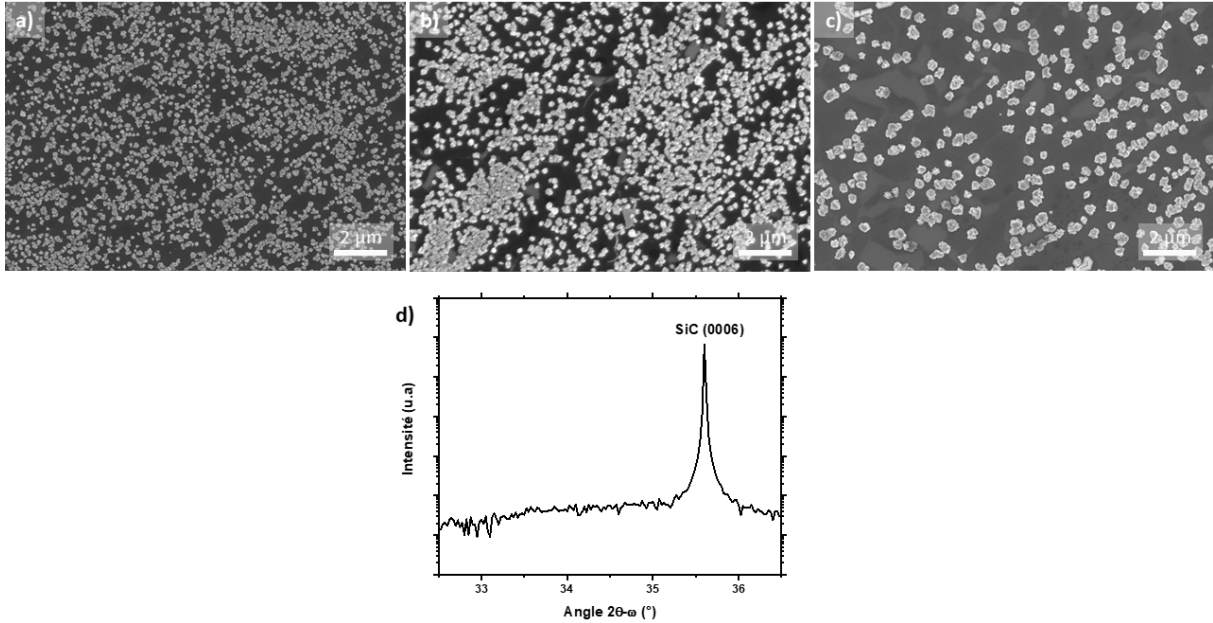


Figure V.10 : Images MEB en vue plane d'îlots d'InGaN déposés à 800 °C (a) sous atmosphère N₂, (b) avec 5 % d'H₂ dans le mélange de gaz vecteur et (c) sous atmosphère N₂ après un recuit sous NH₃ à 1100 °C. (d) Mesure de DRX selon l'angle 2θ de l'échantillon en (b) ne montrant que la réflexion (0006) du substrat de SiC.

centre d'un îlot d'InGaN indique une inclinaison des facettes proche de 60 à 62 ° . L'inclinaison de ces dernières pourrait correspondre à la famille de plans $\{10\bar{1}1\}$ dans l'InGaN dont l'angle théorique avec la direction de croissance $[0001]$ est de 61,96 ° pour du GaN. Ceci serait cohérent avec l'alignement des facettes avec la direction $[10\bar{1}0]$ du SiC (direction des bords de marche) observé sur les images MEB. De plus, il a été montré dans la littérature que lors de la croissance d'îlots de GaN, l'utilisation d'H₂ dans le mélange de gaz porteurs conduit à la gravure simultanée des plans $\{10\bar{1}1\}$ et entraîne la formation de germes pyramidaux à base hexagonale $[341]$ (cf. figure V.11.e,f). L'augmentation à 10 % du taux d'H₂ pendant la croissance mène aux mêmes morphologies d'îlots alignés avec les bords de marche du substrat de SiC.

Des mesures DRX selon l'angle 2θ pour les plans (0002) de l'InGaN synthétisé avec 5 et 10 % d'H₂ montrent que, dans les deux cas, les réflexions associées à ces plans conduisent à l'obtention de deux pics de diffractions accolés l'un à l'autre (cf. figure V.12.a). La présence de ces deux pics peut provenir d'une démixtion de l'InGaN en deux phases de concentration différentes. Dans le cas de la croissance avec 5 % d'H₂, les positions de ces pics sont de 34,312 ° et 34,378 °. Pour la croissance avec 10 % d'H₂, les pics sont situés à 34,361 ° et 34,476 °. En considérant un alliage d'InGaN relaxé, cela correspondrait à des concentrations en indium de 5 et 7 % pour la croissance avec 5 % d'H₂ alors qu'elles seraient de 2 et 6 % pour la croissance avec 10 % d'H₂. La concentration en In attendue pour la croissance de l'InGaN sur substrat de GaN dans les mêmes conditions expérimentales (sans utilisation d'H₂ dans le mélange de gaz porteurs) serait de 6 %. L'incorporation d'In n'est pas améliorée par la croissance sur graphène du fait de l'utilisation d'H₂ qui limite l'incorporation d'In dans l'InGaN. Ainsi, la plus faible concentration en indium pour la croissance avec le plus fort taux d'H₂ est cohérente avec les phénomènes de limitation

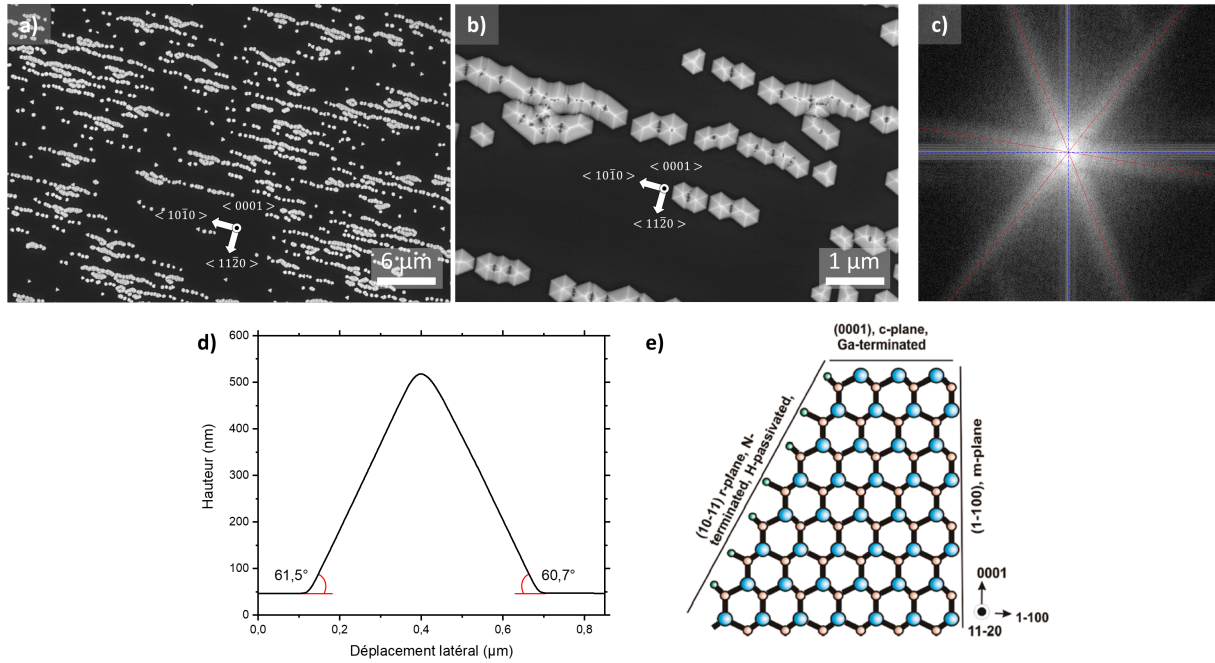


Figure V.11 : (a,b) Images MEB en vue plane d'îlots d'InGaN déposés sur graphène à 800 °C après un recuit à 1100 °C sous NH₃ avec 5 % d'H₂ dans le mélange de gaz vecteurs. (c) Transformée de Fourier de l'image MEB en (b). (d) Profil AFM le long d'un îlot d'InGaN. (e) Structure atomique d'une pyramide de GaN de polarité gallium sous l'effet de la gravure par l'hydrogène [341].

d'incorporation de l'indium sous atmosphère H₂ (cf. section I.2). Ensuite, des mesures selon l'angle φ pour les plans (10 $\bar{1}$ 3) de l'InGaN et du SiC en figure V.12.b démontrent un alignement commun entre les îlots et le substrat. Les conditions de croissance avec 5 % d'H₂ sont donc les plus favorables pour la nucléation de l'InGaN.

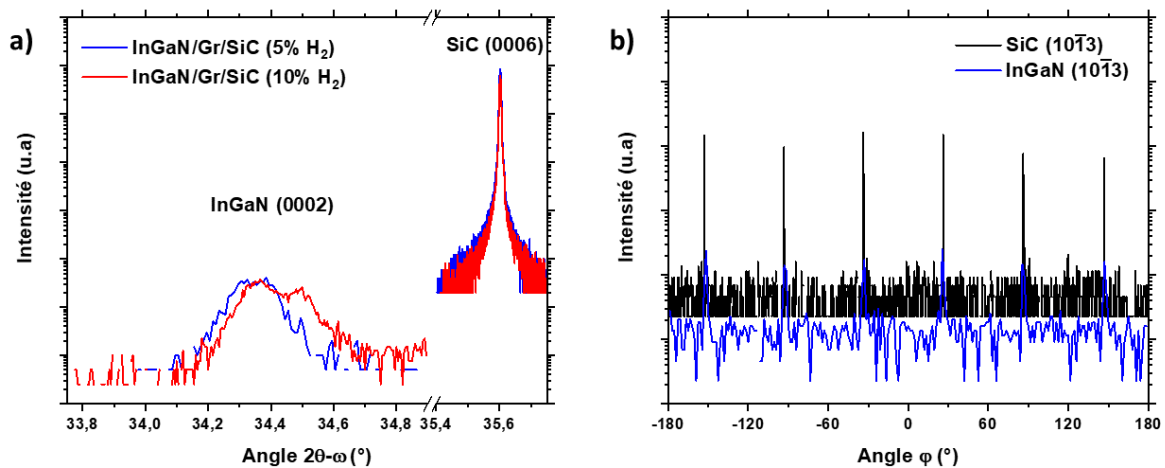


Figure V.12 : Mesures de DRX (a) selon l'angle 2θ pour les plans (0002) de l'InGaN et (0006) du SiC et (b) selon l'angle φ pour les plans (10 $\bar{1}$ 3) de l'InGaN (synthétisé avec 5 % d'H₂) et du SiC.

Les observations précédentes faites pour la nucléation d'îlots d'InGaN sur graphène semblent indiquer une croissance au niveau de défauts dans le matériau 2D. Pour confirmer cela, des images

TEM selon une coupe transversale à travers un îlot d'InGaN crû pour les conditions de croissance avec un recuit sous NH_3 et 10 % d' H_2 ont été réalisées. La figure V.13 montre différentes images STEM prises à différents grossissements. L'image en champ sombre de la figure V.13.a indique une grande concentration de défauts au centre de l'îlot. À l'interface InGaN/graphène/SiC au centre de l'îlot, les figures V.13.b,c démontrent la présence d'une discontinuité dans le réseau de graphène. En effet, la bicouche de graphène de l'échantillon mise en évidence par deux tirets orange ne s'étend pas sur toute la largeur des images. Au coeur de l'îlot, l'InGaN prend pied directement sur le SiC sous-jacent et la couche de graphène n'est plus visible. La formation locale d'un trou dans le graphène a permis à l'InGaN de nucléer directement sur le SiC. Sur l'image en (b), il est possible d'estimer la largeur de cette ouverture à environ 50 nm. Cette dimension se retrouve sur l'image (a) où la forte concentration de défauts semble se restreindre à une zone de dimension latérale similaire (indiquée par des pointillés rouges).

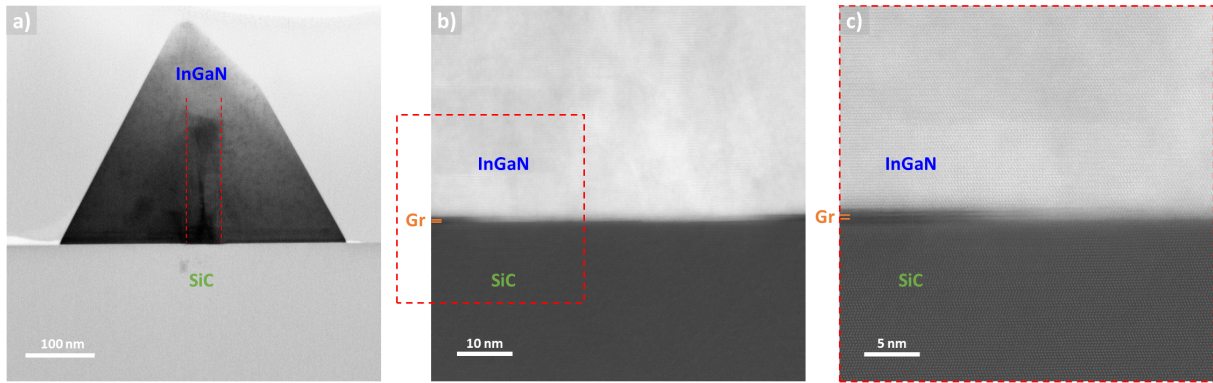


Figure V.13 : Images STEM d'une coupe transversale à travers un îlot d'InGaN sur graphène déposé à $800\text{ }^\circ\text{C}$ avec 10 % d' H_2 dans le mélange de gaz porteurs après un recuit à $1100\text{ }^\circ\text{C}$ sous H_2 . L'image en (a) est en champ clair tandis que les images en (b) et (c) sont en champ sombre. L'image en (c) correspond à la zone encadrée en rouge pointillé en (b).

Afin de connaître les propriétés d'émission optique de ces germes d'InGaN, des mesures de CL ont été réalisées sur ces derniers. Les figures V.14.a-d montrent les cartographies de CL en intensité et en longueur d'onde d'émission ainsi que le spectre moyen des cartographies obtenues sur un îlot d'InGaN. Premièrement, la cartographie en intensité d'émission (image panchromatique) en figure V.14.b met en évidence un maximum d'intensité d'émission au niveau du sommet de la pyramide (au centre de l'îlot) probablement du fait d'un phénomène de guidage de la lumière en son sein. Cette zone correspond à une plus faible longueur d'onde d'émission que dans le reste de l'îlot comme l'indique la cartographie en figure V.14.c. Cette cartographie est obtenue par un ajustement du pic principal d'émission (visible sur le spectre moyen de la cartographie, cf. figure V.14.d) au moyen d'une fonction lorentzienne puis en collectant la position centrale de ce pic lorentzien obtenu pour chaque pixel de la cartographie. Afin d'améliorer la clarté de la figure, un seuil minimal d'intensité d'émission permet de filtrer les pixels (en blanc) correspondant aux zones périphériques de l'îlot. Cette différence de longueur d'onde d'émission entre le centre et les bords de l'îlot pourrait être la conséquence d'un état de contrainte plus élevé au centre de l'îlot où la nucléation s'initie directement sur le SiC. Une meilleure incorporation

d'In serait alors possible sur les bords de l'îlots. La longueur d'onde d'émission dans l'îlot est comprise entre 395 nm (3,14 eV) et 410 nm (3,03 eV) correspondant à une concentration en In comprise entre 6 et 8%. Sur la figure V.14.b, il est possible d'observer une zone de plus faible intensité d'émission située à mi-distance entre le sommet et le bord de l'îlot. Elle se caractérise par un contraste bleu foncé sur la cartographie et semble dessiner une forme hexagonale qui suit la forme des facettes de l'îlot. Ceci peut être dû à la présence de défauts linéaires horizontaux émergeants au niveau des facettes et visibles sur certains îlots d'InGaN comme les flèches rouges l'indiquent sur l'image TEM en figure V.14.e (image obtenue sur un îlot d'InGaN différent de celui de la cartographie CL). Sur cette même image TEM, un creux en forme de "v" est visible au centre de l'îlot. Son origine semble venir de la présence d'une dislocation (indiquée par une flèche orange) qui s'est formée à mi-hauteur de l'îlot. Ce type de creux n'est observé que sur une partie des îlots de l'échantillon.

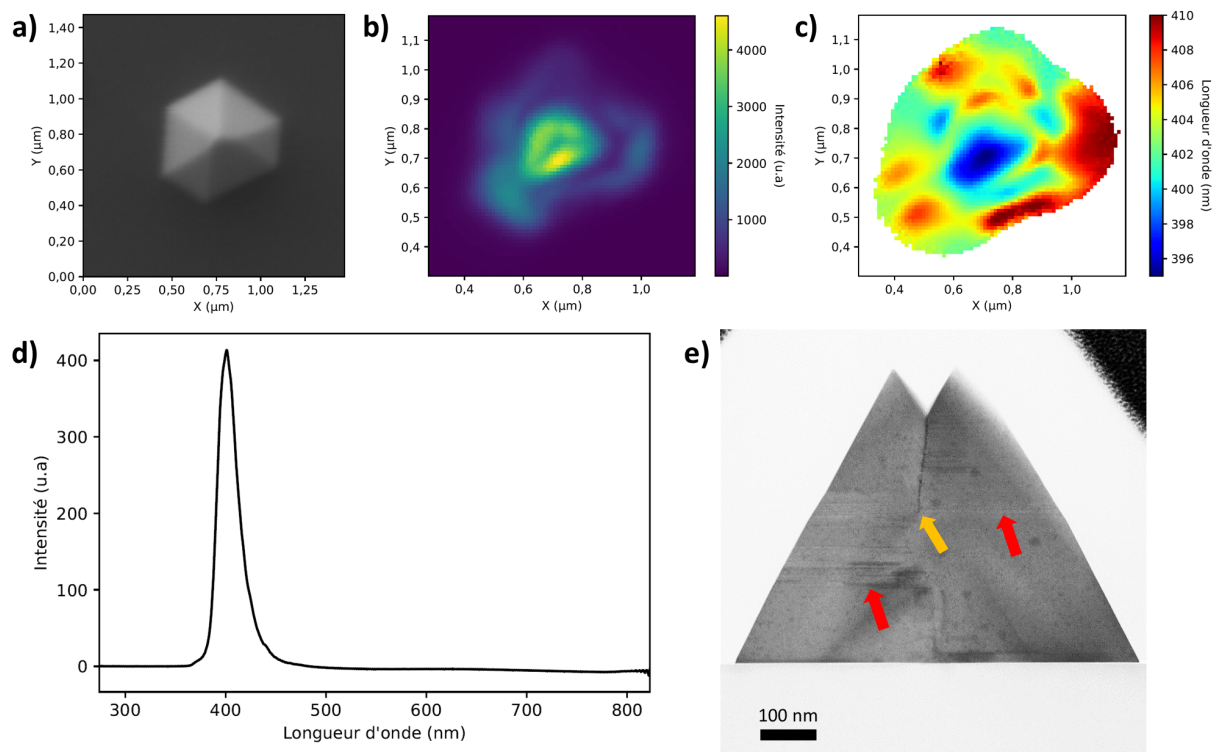


Figure V.14 : (a) Image MEB en vue plane d'un îlot d'InGaN déposé à 800 °C sur graphène. Cartographies de CL à 10 K (b) du maximum d'intensité d'émission et (c) de la longueur d'onde du pic principal d'émission. (d) Spectre de CL moyen de la cartographie en (b) et (c). (e) Image STEM d'une coupe transversale à travers un îlot d'InGaN. Les flèches rouges indiquent la présence de défauts linéaires orientés horizontalement tandis que la flèche orange indique une dislocation orientée verticalement.

Malgré la dégradation du graphène lors de la nucléation des îlots d'InGaN par EPVOM, la faible dimension des ouvertures dans le graphène (50 nm) observée en STEM de même que l'effet de relaxation sur les bords des îlots indiqué par la CL permettent d'envisager la croissance d'un film mince d'InGaN relaxé. Ainsi, une croissance d'InGaN dans les mêmes conditions que précé-

demment a été réalisée pendant une durée de 6 heures (vitesse de croissance : 60 nm/heure). La figure V.15.a présente l'observation en MEB de la morphologie de l'InGaN obtenu. La croissance latérale des îlots n'a pas été suffisante pour permettre la coalescence en couche mince de l'alliage. Les îlots obtenus n'ont plus la forme de pyramides à base hexagonale mais restent facettés. Ils semblent toutefois présenter des inclinaisons variées. Une croissance dans les mêmes conditions mais avec une pression plus élevée, de 800 mbar, afin d'augmenter la croissance latérale des îlots, conduit à une morphologie d'îlots similaire. Des mesures de DRX selon l'angle 2θ , en figure V.15.b, montrent que la croissance se fait selon la direction $[0001]$ comme pour la nucléation. En revanche, les positions des réflexions (0002) pour les deux croissances de 6 heures sont décalées à des plus hautes valeurs angulaires de $34,523^\circ$ (croissance à 400 mbar) et $34,549^\circ$ (croissance à 800 mbar). Ces positions correspondent à des concentrations en In respectives d'environ 1 % et de moins de 1 % ($\approx 0,3\%$), contrairement aux 5 à 7 % obtenus sur les îlots après 30 minutes de croissance. Enfin, les germes gardent leur orientation commune avec le substrat de SiC comme l'indique la mesure DRX selon l'angle φ en figure V.15.c. La coalescence de l'InGaN n'a pas pu être obtenue par EPVOM dans cette étude.

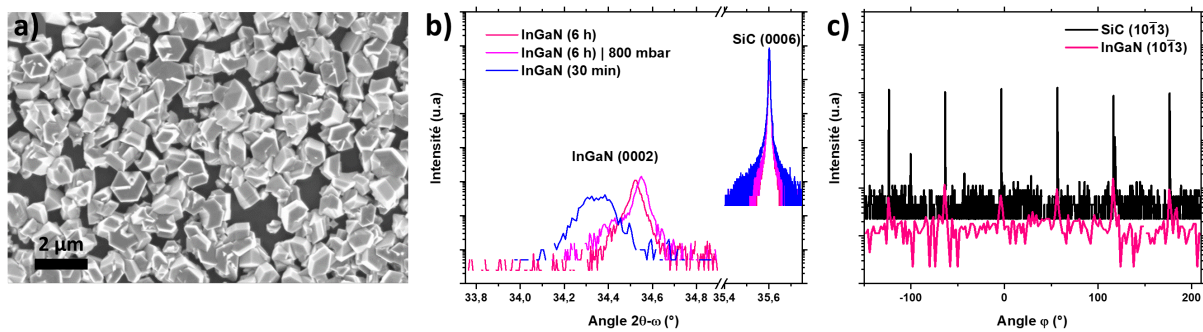


Figure V.15 : (a) Image MEB en vue plane de l'InGaN après 6 heures de croissance. (b) Mesures de DRX selon l'angle 2θ pour les plans (0002) de l'InGaN et (0006) du SiC. (c) Mesure de DRX selon l'angle φ des plans $(10\bar{1}3)$ de l'InGaN et du SiC.

La synthèse de l'InGaN sous forme d'un film mince n'ayant pu être réalisée, il a été entrepris de réaliser une structure à multi-puits quantiques directement sur les îlots d'InGaN épitaxiés pendant 30 minutes. Le procédé de la nucléation est gardé identique à celui décrit précédemment et est suivi par la croissance d'un réseau de multi-puits quantiques (alternance de cinq puits et barrières tous deux en InGaN). La croissance de puits quantiques en InGaN est effectuée avec des flux de TMIIn et TEGa différents de la nucléation, respectivement de 665 et 111 sccm. Le flux de NH_3 reste de 9500 sccm. La température de croissance pour les puits et les barrières est respectivement de 700 et 875 °C. La pression dans la chambre reste de 400 mbar pour toute la durée de la croissance. L'épaisseur et la concentration visées dans les barrières sont de 6 nm et 7 % (en considérant une croissance sur une surface planaire). Dans les puits, l'épaisseur visée est de 2,5 nm pour une concentration en In de 40 %. La dernière barrière est épaissie à une valeur de 30 nm. Le tableau V.1 résume ces conditions de croissance et la figure V.16 donne une représentation schématique de l'empilement attendu.

Les îlots ainsi obtenus ont été étudiés par CL. La figure V.17 montre les résultats de la caractérisation par cette technique de trois îlots de tailles différentes. Ces trois îlots sont montrés

Tableau V.1 : Paramètres de croissance par EPVOM utilisés pour la réalisation de multi-puits quantiques (puits : InGaN, barrières : InGaN) sur un îlot d'InGaN.

	Nucléation d'InGaN	Puits d'InGaN	Barrières d'InGaN
In (%)	5-7	40	7
épaisseur (nm)	—	2,5	6
TMIn (sccm)	360	665	665
TEGa (sccm)	61	111	111
NH ₃ (sccm)	9500	9500	9500
T (°C)	800	720	875
P (mbar)	400	400	400
Gaz porteurs	5 % H ₂ 95 % N ₂	100 % N ₂	100 % N ₂

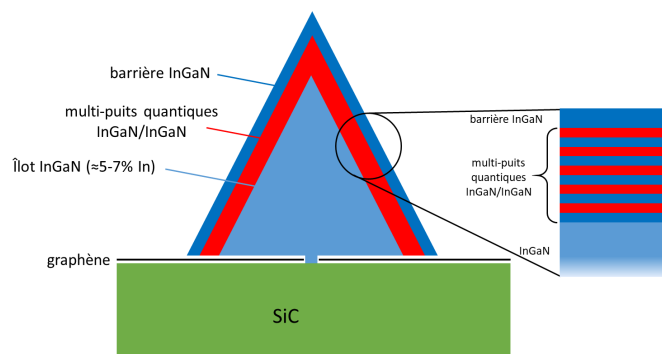


Figure V.16 : Représentation schématique d'une structure de multi-puits quantiques InGaN/InGaN épitaxiée sur un îlot d'InGaN sur graphène/SiC.

sur les images MEB en (a-c). Les différences de tailles observées rendent compte d'une inhomogénéité de taille des îlots d'origine et d'une différence de matière (puits et barrières) déposée sur ces différents îlots. Cette différence d'épaisseur additionnelle déposée peut s'expliquer par une variation locale de la densité de nucléation sur l'échantillon. En effet, la quantité de matière apportée localement par les différents gaz se répartira sur un nombre d'îlots qui dépend du taux de nucléation. Dans une zone avec une plus forte densité de nucléation, la croissance de multi-puits quantiques conduira à une quantité de matière supplémentaire plus faible déposée sur chaque îlot et donc des pyramides plus petites que dans les zones avec un plus faible taux de nucléation. Les spectres moyens intégrés sur les cartographies CL des trois îlots sont présentés en (d-f). Pour chaque îlot, deux pics distincts apparaissent. Un pic centré autour de 410 nm pour tous les îlots est attribué à l'InGaN de la nucléation. Le second pic associé aux puits quantiques est centré autour de valeurs différentes en fonction de la taille de l'îlot. Pour le plus petit îlot en (d), ce pic se situe aux alentours de 495 nm. Quand la taille de l'îlot augmente en (e), ce pic se décale à plus grande longueur d'onde aux alentours de 550 nm. Enfin, l'émission moyenne du plus gros îlot en (f) se situe aux alentours de 600 nm. Ce décalage en longueur d'onde en fonction de la dimension de l'îlot peut s'expliquer par une différence d'épaisseur des multi-puits quantiques de même que par une différence de concentration en In dans ces puits quantiques d'un îlot à l'autre du fait de la redistribution de matière en fonction de la densité de nucléation. En effet, dans une structure à multi-puits quantiques, la longueur d'onde d'émission est contrôlée à la fois par

la concentration en indium dans les puits et par leur épaisseur [16]. Une plus grande épaisseur induit un décalage de l'émission à plus grande longueur d'onde d'autant plus important du fait de l'effet Stark confiné quantique (QCSE, de l'anglais *quantum confined Stark effect*) [345]. Le décalage progressif de la longueur d'onde d'émission des puits quantiques en fonction de la taille des îlots semble donc correspondre à une augmentation de l'épaisseur et de la concentration en In des puits. Cette augmentation de l'épaisseur de matière déposée et de la concentration en In permet aussi d'expliquer l'évolution de l'intensité relative du pic attribué à l'îlot d'InGaN (autour de 410 nm) par rapport à celui des puits déposés par-dessus (à plus grande longueur d'onde). En effet, pour le plus petit îlot donc la plus petite épaisseur de multi-puits quantiques déposée, le pic de l'îlot d'InGaN est aussi intense que celui des puits. À mesure que l'épaisseur des multi-puits quantiques déposés augmente, l'intensité relative du pic de l'îlot diminue par rapport à celle des puits (figure V.17.d,e). Ceci peut s'expliquer d'une part par la dimension de la poire de diffusion électronique, lors des mesures CL, qui pénètre suffisamment dans l'îlot situé sous les puits et les barrières lorsque ces derniers sont fins (cf. Annexes.7.2). À mesure que l'épaisseur des puits et des barrières augmente, la poire de diffusion électronique pénètre de moins en moins dans l'îlot d'InGaN et la majorité de l'émission collectée provient des puits. Une autre hypothèse concerne la capacité des puits à jouer leur rôle de confinement des porteurs. Un puits très, voire trop fin (émettant à plus basse longueur d'onde) peut ne pas suffisamment confiner les charges qui auront la possibilité de diffuser jusque dans les barrières pour s'y recombinaison. De plus, les puits émettant à plus haute longueur d'onde possèdent probablement une plus forte concentration en In ce qui entraîne des phénomènes de localisation des porteurs et augmente le confinement de ces derniers dans les puits pour un meilleur taux de recombinaison [346]. La diminution de l'intensité du pic de l'îlot révèle la position du pic d'émission de la barrière supérieure autour de 435 nm en (f). Les figures V.17.g-i présentent des cartographies du maximum d'intensité d'émission (images panchromatiques) des trois îlots étudiés. Dans les trois cas, le maximum d'intensité se situe proche du centre de l'îlot (anneau clair entourant le sommet de la pyramide). Les arrêtes constituent des maxima locaux d'intensité d'émission par rapport aux facettes planes. Ces zones plus intenses sont probablement encore la conséquence d'un phénomène de guidage de la lumière dans les pyramides. Les figures V.17.j-l montrent les cartographies de longueur d'onde d'émission associées aux puits quantiques. Comme précédemment, le pic d'émission est ajusté avec une fonction lorentzienne pour chaque pixel de la cartographie. Un filtrage avec un seuil d'intensité minimal est mis en place afin d'éliminer les pixels ne correspondant pas à l'émission de l'îlot (en blanc). La dispersion en longueur d'onde observée sur les différentes cartographies semble corrélée à la taille de l'îlot. L'îlot de plus petite taille présente en (j) une faible dispersion d'environ 20 nm (485 à 505 nm). Lorsque la taille de l'îlot augmente en (k) la dispersion augmente à environ 30 nm (540 à 570 nm) tandis qu'elle atteint 50 nm (570 à 620 nm) pour le plus gros îlot en (l). Ces fluctuations peuvent refléter des inhomogénéités de composition et des variations d'épaisseurs des puits quantiques sur un îlot. Il n'a pas été possible de faire des mesures STEM (combiné avec de l'EDX) en coupe transversale sur ces différents îlots afin de conclure quant à l'origine de ces fluctuations. La gamme spectrale d'émission atteinte sur cet échantillon s'étend d'environ 485 à 620 nm ce qui correspond à des couleurs allant du bleu clair au orange-ambre.

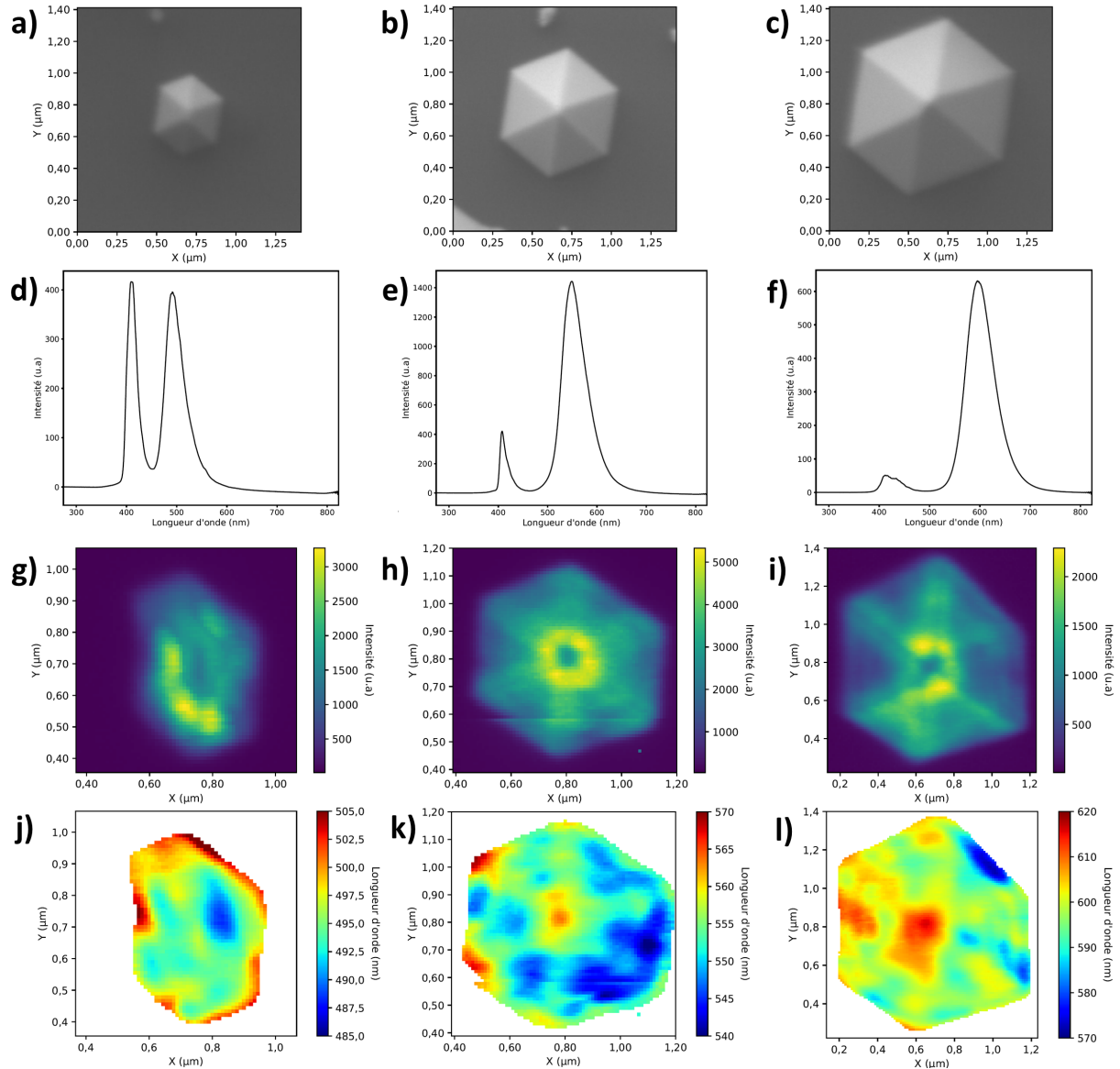


Figure V.17 : Caractérisation CL à 10 K d'îlots d'InGaN avec une structure de multi-puits quantiques (InGaN/InGaN) sur graphène. (a-c) Images MEB en vue plane. (d-f) Spectres moyens de CL issus des cartographies. (g-i) Cartographies d'intensité d'émission (images panchromatiques) de CL. (j-l) Cartographies de longueur d'onde du pic d'émission attribué aux puits quantiques.

Les propriétés d'émission de ces structures pyramidales recouvertes de multi-puits quantiques ont été étudiées par PL en fonction de la température. Des mesures effectuées dans trois zones distinctes de l'échantillon sont présentées en figures V.18.a-c. Sur chaque spectre, il est possible d'observer trois pics. Un premier à environ 405 nm est attribué au laser utilisé pour l'excitation (λ

, = 405 nm) et qui masque l'émission provenant de l'îlot d'InGaN, un second entre 415 et 420 nm provenant de la barrière d'InGaN supérieure et un dernier à plus haute longueur d'onde qui vient des puits quantiques. Les figures V.18.d-f présentent l'évolution de l'intensité et la position de ce pic en fonction de la température de mesure. Comme attendu, la longueur d'onde d'émission

des puits quantiques augmente avec la température. Elle atteint une longueur d'onde allant jusqu'à 655 nm à température ambiante pour les mesures présentées en (c) et (f). Le rapport d'intensité de PL entre les mesures effectuées à la plus basse température (entre 13 et 21 K) et la température ambiante (291 K) I_{BT}/I_{TA} est compris entre 2 et 4. Ces rapports d'intensité présagent d'une bonne qualité optique des puits quantiques. Des mesures en fonction de la puissance d'excitation auraient pu permettre une mesure de rendement quantique interne (IQE, de l'anglais *internal quantum efficiency*) qui donne le rendement de photons émis par le matériau sondé sur le nombre de paires électrons-trous générées dans celui-ci. Malgré cela, il est possible de comparer la valeur de rapport d'intensité de PL avec la valeur de 2,4 pour ce même rapport pour des micro-LEDs rouges ayant un IQE de 16 % [20] qui correspond actuellement à l'état de l'art pour une émission rouge à base d'InGaN.

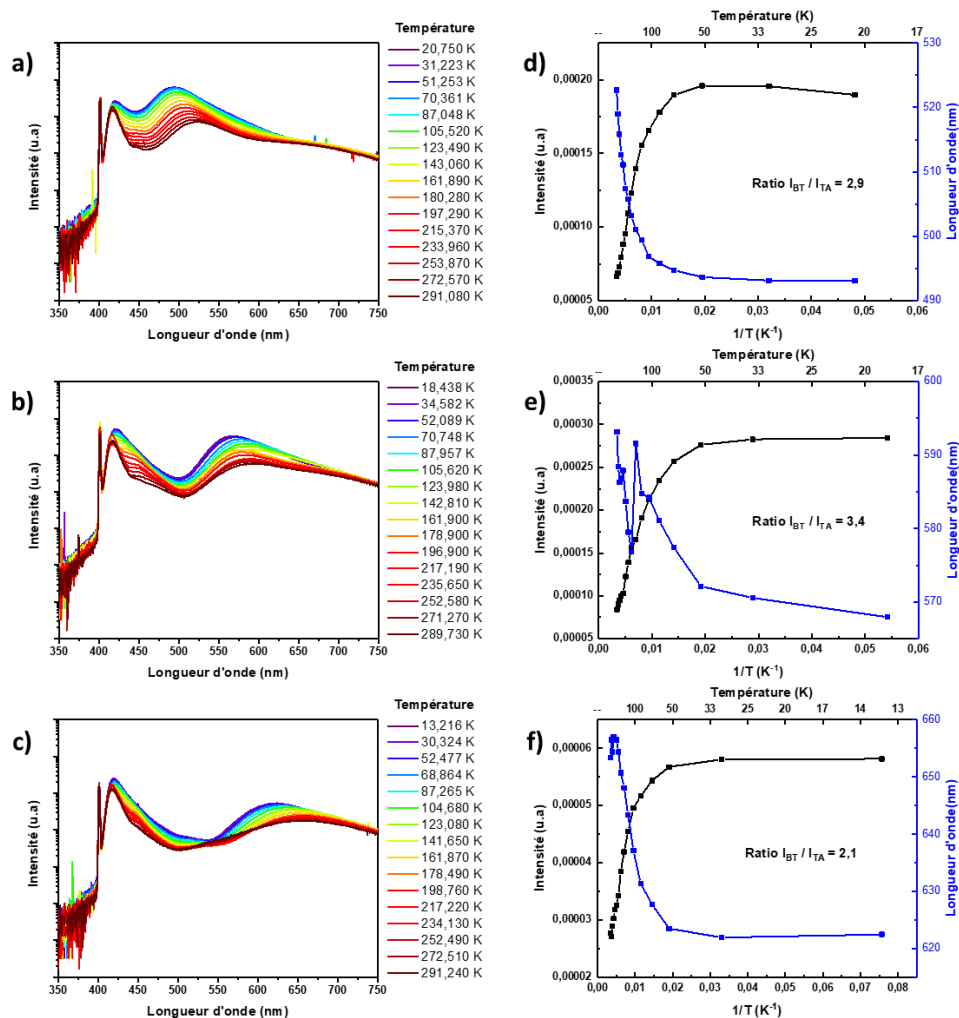


Figure V.18 : (a-c) Spectres de PL en fonction de la température de pyramides hexagonales couvertes de multi-puits quantiques. (d-f) Intensité et longueur d'onde d'émission de PL des multi-puits quantiques en fonction de la température.

La variation de l'émission des multi-puits quantiques (InGaN/InGaN) déposés sur les pyramides d'InGaN varie en fonction de la position sur l'échantillon est mise en évidence en figure V.19. Une série de photographies prise pendant des mesures de PL met en évidence la couleur

d'émission des structures en différents points de l'échantillon. La couleur observée varie du bleu au rouge (de la gauche vers la droite) en passant par le vert, le jaune et l'orange. La croissance de ces structures rend envisageable la fabrication de structures LEDs à base d'InGaN pouvant couvrir la totalité de la gamme de longueur d'onde du visible. Il reste en revanche à contrôler l'homogénéité du dépôt. Il pourrait ensuite être possible de réaliser trois croissances différentes tout en masquant certaines zones de l'échantillon alternativement, dans le but de réaliser des LEDs bleues, vertes et rouges sur le même substrat. Il pourrait dans un autre cas être envisagé de réaliser une seule croissance pour réaliser ces trois couleurs en contrôlant la taille et la densité des îlots localement sur l'échantillon.



Figure V.19 : Série de photographies de l'échantillon à multi-puits quantiques crus sur des pyramides d'InGaN sur graphène sous excitation laser (325 nm).

La nucléation de l'InGaN n'a pu être possible qu'en endommageant la couche de graphène afin d'initier la croissance sur le SiC. Néanmoins, un effet de relaxation de l'InGaN sur les bords des îlots semble être observé en CL. Cela correspond aux zones où l'InGaN repose directement sur le graphène. Le graphène sert alors de masque de croissance plutôt que de substrat. Il apparaît donc intéressant de contrôler la localisation de l'endommagement du graphène afin d'obtenir le taux de nucléation désiré et de manière homogène.

4 Epitaxie sélective d'InGaN sur graphène structuré

4.1 Procédé de lithographie par faisceau d'électrons

La structuration de motifs dans le graphène permet d'exposer directement le substrat de SiC à la croissance d'InGaN sur des zones de dimensions et localisations contrôlées. Pour effectuer cela, un procédé de lithographie par faisceau d'électrons (*e-beam lithography* en anglais) est utilisé. Ce dernier est décrit en figures V.20.a-c. La première étape consiste en un dépôt de résine de polyméthacrylate de méthyle (PMMA, de l'anglais *polymethyl methacrylate*) suivie d'une insolation localisée sous faisceau d'électrons selon un réseau hexagonal de motifs circulaires de 200 nm de diamètre ou bien un réseau de lignes de 200 nm de large. L'aire de ces réseaux est de $1,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$. Sur un même échantillon, deux réseaux de motifs circulaires, l'un avec un pas de $0,5 \mu\text{m}$ et l'autre avec un pas de $1 \mu\text{m}$, sont réalisés. Le pas est de $1 \mu\text{m}$ pour le réseau de lignes. L'échantillon est ensuite exposé à un plasma d' O_2 (généralisé par une bobine radiofréquence à une puissance de 30 W) pendant 1 minute afin de graver le graphène dans les zones insolées par le faisceau d'électrons. Enfin, le retrait de la résine non insolée se fait dans de l'acétone puis un mélange d' H_2SO_4 et H_2O_2 (acide de Caro). Après ces étapes, les motifs de gravures sont

révélés et visibles en MEB avec un contraste plus clair comme le montre les figures V.20.d,e. Cependant, de nombreux résidus de résine (tâches blanches) sont encore présents en surface comme en témoignent les images MEB.

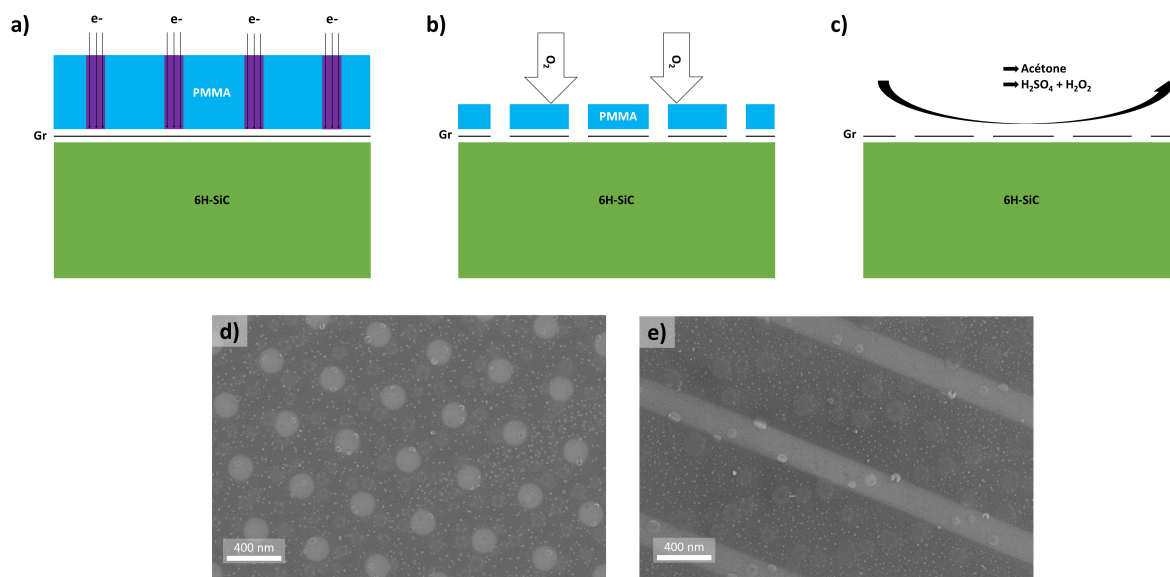


Figure V.20 : Etapes du procédé de lithographie par faisceau d'électrons : (a) dépôt de la résine de PMMA et insolation localisée sous faisceau d'électrons, (b) gravure par plasma d'O₂ et (c) nettoyage de l'échantillon dans de l'acétone puis un mélange H₂SO₄ + H₂O₂ (acide de Caro). Images MEB en vue plane de la surface de graphène après le procédé de gravure et de nettoyage pour (a) un réseau de trous et (b) un réseau de lignes.

Un recuit sous H₂ à 1000 °C pendant 1 heure permet de nettoyer la surface comme le montre les figures V.21.a,b où la surface ne présente plus de particules. Toutefois, la dimension des gravures obtenues sur la figure V.21.a n'est pas exactement celle attendue. Les motifs en forme de trous circulaires en (a) présentent une certaine distribution en taille et quelques motifs peuvent être absents à la fin du procédé. Le diamètre moyen des trous de l'image (a) est de 139,3 nm avec un écart-type assez important de 25,6 nm (cf. figure V.21.c). Dans le cas du réseau de lignes, il n'est pas possible d'effectuer une mesure sur un aussi grand nombre de motifs de par leur dimension longitudinale. La largeur des lignes a été mesurée sur 7 lignes consécutives et vaut environ 220 nm. L'écart entre les dimensions des motifs obtenus et la valeur attendue de 200 nm vient probablement de l'insolation par le faisceau d'électrons qui est soit trop courte (dans le cas des trous circulaires) soit trop longue (dans le cas des lignes). Après le procédé complet de lithographie, il convient de s'assurer de la qualité du graphène dans les zones non gravées afin de vérifier que ce dernier n'est pas dégradé par les étapes de nettoyage de la résine. La figure V.21.d présente un spectre de diffusion Raman obtenu sur le graphène sur SiC après ces différentes étapes. Ce spectre montre que le pic G garde une largeur à mi-hauteur faible (inférieure à 20 cm⁻¹) tandis que le pic 2D est élargi à une valeur de 57 cm⁻¹. La contribution de la couche tampon à des fréquences légèrement inférieures à celle du pic G ne semble pas être présente. Le pic 2D peut être corrélé avec les contributions de 4 fonctions lorentziennes. Ces changements dans le spectre du graphène semble indiquer une hydrogénation de l'interface

graphène/SiC qui aurait pu se produire pendant le recuit sous H_2 . Ceci pourrait aussi expliquer le changement de contraste observé sur la figure V.21.a entre les zones gravées et non gravées, qui semble inversé par rapport à la figure V.20.d. L'absence de pic D indique une préservation de la qualité du graphène. Le procédé de lithographie par faisceau d'électrons présenté ci-dessus est donc adapté à la structuration de motifs dans le graphène. Ceci permet d'étudier la croissance sélective d'InGaN à travers un masque de graphène sur SiC.

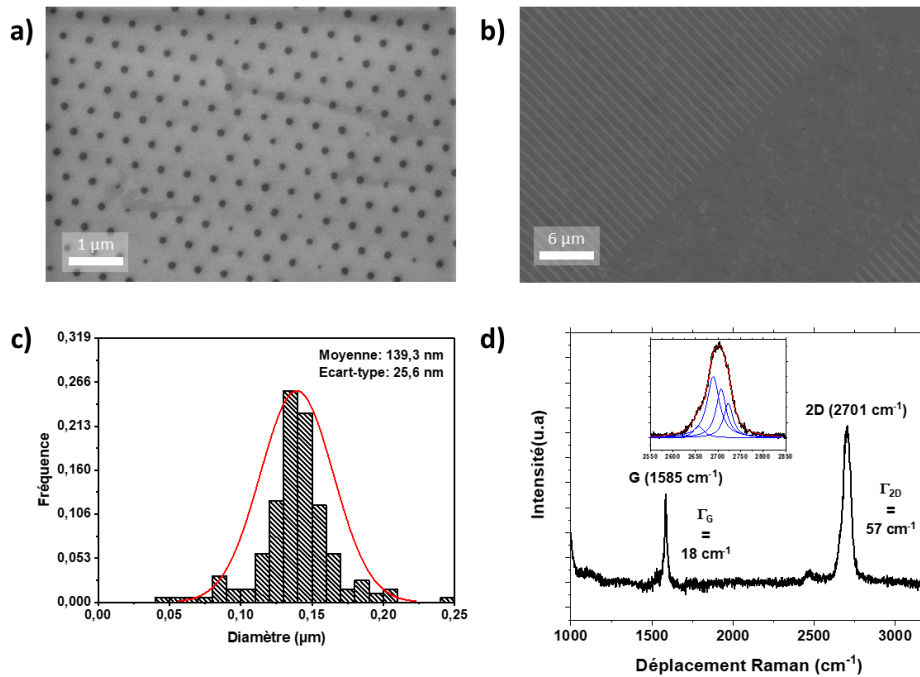


Figure V.21 : Images MEB en vue plane (a) d'un réseau de trous circulaires et (b) d'un réseau de lignes obtenus par lithographie par faisceau d'électrons sur graphène sur SiC. (c) Distribution de la dimensions des trous circulaires de l'image en (a). (d) Spectre de diffusion Raman du graphène après procédé de lithographie par faisceau d'électrons.

4.2 Croissance d'InGaN et sélectivité

La nucléation sur le graphène sur SiC après lithographie a été étudiée avec des conditions similaires à celles décrites en section V.3. Ainsi, la température de croissance est de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour une pression de 400 mbar. Le flux de TMIIn utilisé est de 360 sccm, celui de TEGa est de 61 sccm et celui de NH_3 de 9500 sccm. Le flux de gaz porteurs est uniquement composé de N_2 . La nucléation de l'InGaN sur le graphène structuré a été réalisée pour des durées de 1 et 30 minutes pour les motifs circulaires. La figure V.22 montre les images MEB de la nucléation d'InGaN pour ces deux durées de croissance et les deux pas utilisés pour les réseaux de motifs circulaires. Les réseaux observés proviennent du même échantillon et ont donc subi exactement la même croissance. Pour un temps de croissance court de 1 minute, l'InGaN semble nucléer sur les bords des motifs de gravure (à l'interface entre le graphène/SiC et le SiC) comme cela a déjà pu être observé dans la littérature pour la croissance de GaN [347] ou de ZnO [348]. Une forme d'anneau d'InGaN dont le diamètre du profil varie avec le pas du réseau est donc

observée au niveau de chaque motif. Pour un pas de $0,5\ \mu\text{m}$ sur la figure V.22.a, les anneaux d'InGaN ont un diamètre de profil d'environ $50\ \text{nm}$ et une épaisseur d'environ $20\ \text{nm}$ (mesurés par AFM). Pour un pas de $1\ \mu\text{m}$, le diamètre du profil des anneaux d'InGaN est de 70 à $80\ \text{nm}$ pour une épaisseur d'environ 30 à $35\ \text{nm}$. De plus, au centre de chaque motif, il est possible d'observer une multitude de germes de dimensions nanométriques pour ce pas de réseau. Un pas de réseau plus important signifie une plus faible densité de centres de nucléation potentiels et conduit à l'accumulation d'une plus grande quantité de matière au niveau de chaque motif gravé. Le profil AFM en figure V.22.a révèle une profondeur de gravure d'environ $1\ \text{nm}$ entre la surface de graphène et le SiC au centre du motif gravé (légère surgravure du SiC). Cette observation n'était pas possible directement après le procédé de gravure car la faible profondeur des motifs ne permet pas de les rendre visibles par un microscope optique (dont l'AFM est équipé pour choisir la zone de mesure). Une croissance d'InGaN plus longue ($30\ \text{min}$) donne lieu à la formation de pyramides à base hexagonale pour les deux réseaux de pas différents utilisés comme observé en figures V.22.c,d. Ces pyramides sont similaires aux pyramides formées en section V.3 (facettes avec la même inclinaison à environ 62° correspondant à la famille de plans $\{10\bar{1}1\}$) après dégradation du graphène par un recuit sous NH_3 à 1100°C (cf. figure V.11). Il faut néanmoins rappeler que la croissance se déroule ici uniquement sous N_2 contrairement à la section citée où l'utilisation de 5% d' H_2 dans le mélange de gaz porteurs permettait d'obtenir cette morphologie. La sélectivité de croissance pour les deux réseaux n'est pas parfaite avec plusieurs points de nucléation apparaissant également entre les motifs gravés. Le réseau ayant le pas de gravure le plus grand ($1\ \mu\text{m}$) présente le plus de nucléation parasite. De plus, la dimension des îlots formés est moins homogène. Le réseau avec le pas de gravure le plus faible ($0,5\ \mu\text{m}$) semble le plus favorable pour une épitaxie sélective contrôlée de l'InGaN sur graphène/SiC, bien qu'un pas de gravure le plus élevé possible soit généralement recherché en épitaxie sélective. La morphologie de croissance de l'InGaN en dehors des réseaux de gravure correspond à celle obtenue pour la nucléation d'InGaN sur graphène sans dégradation préalable (cf. figure V.10.a)

La nucléation d'InGaN sur les réseaux de lignes (avec un pas de $1\ \mu\text{m}$) a été étudiée uniquement pour une durée de $30\ \text{minutes}$. La figure V.23 montre la morphologie de l'InGaN obtenue. La sélectivité de croissance apparaît encore moins bonne que pour les motifs circulaires. Le centre de chaque bande semble composé d'une multitude de grains désorientés. Ce type de motifs, bien que possédant une géométrie avantageuse pour la fabrication de LEDs, ne semble ici pas convenir à l'épitaxie sélective de l'InGaN sur graphène/SiC.

Les propriétés optiques des îlots d'InGaN formés sur le graphène/SiC structuré avec des motifs circulaires et un pas de $0,5\ \mu\text{m}$ ont été étudiées par CL. Le résultat de cette caractérisation est présenté en figures V.24.a-c. L'image MEB (a) révèle la présence de creux au centre de la plupart des îlots. L'image panchromatique en (b) indique une plus faible intensité d'émission au centre des îlots au niveau des motifs de gravure. La position et la dimension (environ $140\ \text{nm}$ de diamètre) de ces zones au centre de chaque îlot correspondent aux zones où le graphène a été gravé et où l'InGaN nucléé directement sur le SiC. Ces intensités relatives d'émission sont à l'opposé de ce qui est observé pour la nucléation de l'InGaN directement sur graphène (après dégradation de ce dernier) où l'intensité d'émission est plus importante au niveau de la pointe des pyramides (cf. figure V.14.b). La longueur d'onde d'émission apparaît inhomogène

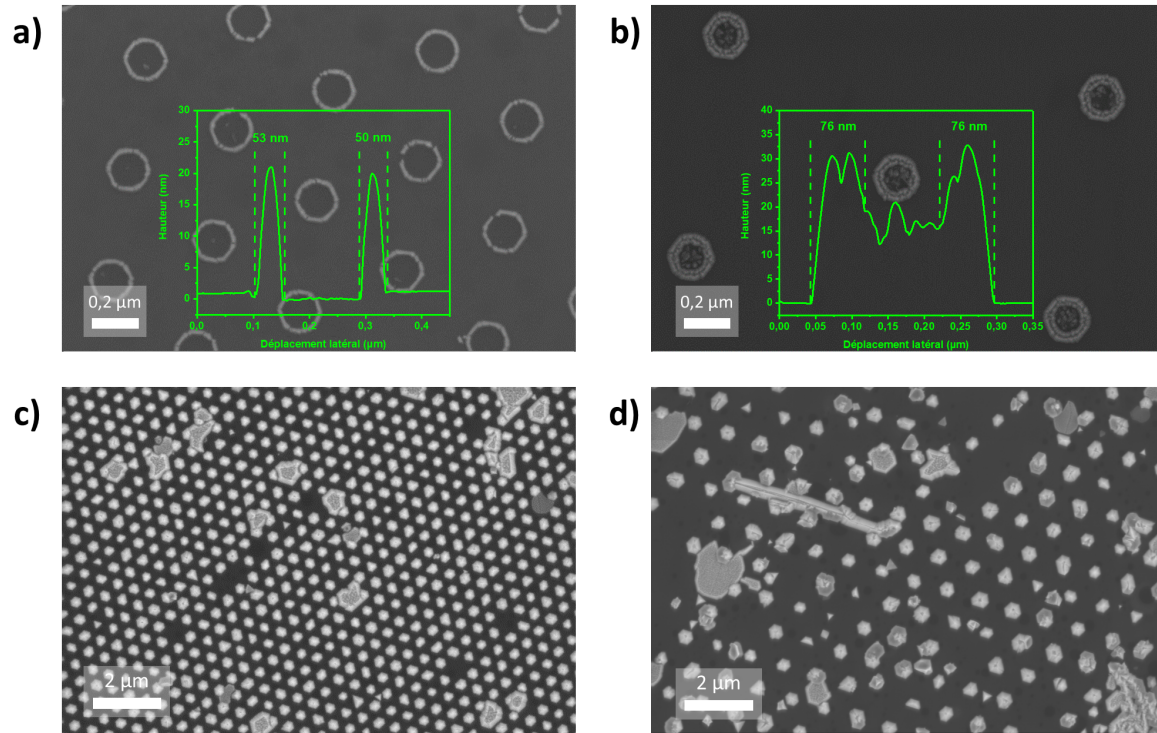


Figure V.22 : Images MEB en vue plane de la nucléation de l'InGaN après 1 minute de croissance dans des motifs circulaires gravés dans le graphène sur le réseau avec un pas de (a) $0,5\ \mu\text{m}$, (b) $1\ \mu\text{m}$ et après une croissance de 30 minutes sur le réseau avec un pas de (c) $0,5\ \mu\text{m}$ et (d) $1\ \mu\text{m}$. Les encarts en (a) et (b) présentent chacun un profil AFM obtenus à travers un anneau d'InGaN.

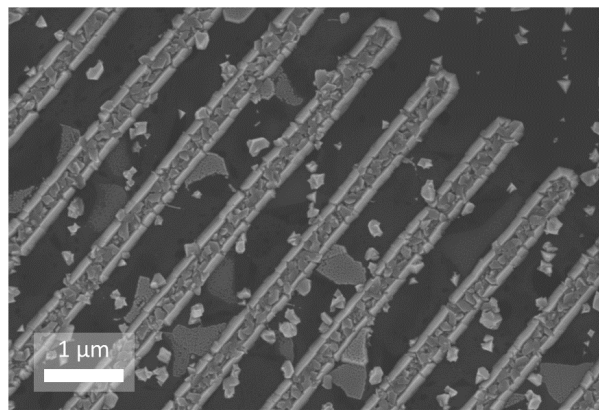


Figure V.23 : Image MEB en vue plane de la nucléation d'InGaN sur un réseau de lignes gravées avec un pas de $1\ \mu\text{m}$.

sur chaque îlot et d'un îlot à l'autre comme le montre la cartographie en (c). La majorité de l'émission est située entre 435 et 455 nm sur les îlots étudiés ce qui correspondrait à une concentration en In dans l'alliage comprise entre 11 et 14 %. La concentration en In attendue pour ces conditions de croissance sur un substrat de GaN est d'environ 6 %. La croissance sous forme d'îlots peut expliquer une meilleure incorporation d'In dans l'InGaN. De plus, un effet de relaxation de l'InGaN sur les bords des îlots où l'InGaN repose uniquement sur le graphène peut être envisagé. Cette hypothèse n'est cependant pas vérifiée par un décalage à plus grande

longueur d'onde de l'émission des îlots sur leurs bords. La caractérisation par STEM d'un îlot d'InGaN sur graphène structuré en figures V.24.d-f permet de mettre en relation la diminution de l'intensité d'émission observée en (b) avec la forte concentration de défauts au centre de l'îlot dans la zone de gravure du graphène. Ceci est visible en (d) et (e) sur des images en champ clair où des défauts (contraste sombre) sont visibles et semblent émerger de l'interface entre l'InGaN et le substrat de SiC. La zone où l'InGaN prend pied sur le SiC est clairement discernable en (e) et s'étend sur environ 135 nm. Une variation de l'intensité opposée est constatée par CL sur les îlots épitaxiés sans structuration du graphène (cf. figure V.14.b) où l'ouverture dans ce dernier est d'environ 50 nm. La plus forte intensité d'émission au sommet était expliquée par un phénomène de guidage de la lumière dans la pyramide. L'ouverture réalisée pour la structuration du graphène est bien plus importante et la zone de défauts au centre de l'îlot pourrait prendre le pas sur l'effet de guidage de la lumière et expliquer cette plus faible intensité. L'image en (f) montre l'interface InGaN/graphène/SiC au niveau d'un bord de motif circulaire. Il est possible d'observer la différence entre la zone où le graphène est encore présent (encart à bordure rouge) et celle où l'InGaN croît sur le SiC. La continuité de la couche de graphène dans l'encart n'est pas toujours claire du fait du faible contraste de l'image. Un contraste gris clair (bien que la résolution soit mauvaise) semble présent à l'interface entre le graphène et le SiC. Celui-ci ne semble pas pouvoir être attribué au SiC sur lequel est aligné le faisceau d'électrons et qui révèle bien sa structure atomique. L'origine de ce contraste n'est pas expliquée mais pourrait potentiellement trouver son origine dans l'intercalation de Ga [349, 350], d'In [349, 351] ou de N [352] entre le graphène et le SiC ou bien d'InGaN comme cela a déjà pu être observé dans la littérature pour du GaN [353] et de l'InN [354].

La croissance d'îlots d'InGaN sur graphène structuré permettant une meilleure incorporation d'In dans l'alliage que sur un substrat de GaN, il est approprié d'essayer d'augmenter la concentration en In en diminuant la température de croissance. Une croissance dans des conditions identiques à celles utilisées précédemment mais à une température de 760 °C entraîne la formation d'îlots non facettés comme le montre la figure V.25.a. La diminution de la température de croissance pour augmenter la concentration en In n'étant pas concluante, il reste à essayer de coalescer les îlots synthétisés à 800 °C pour obtenir un film mince qui pourrait servir de substrat pour la croissance d'une structure LED complète. Cependant, une augmentation de la durée de croissance (dans les mêmes conditions de croissance que la nucléation) à 1 puis 5 heures démontre une instabilité des facettes des îlots d'InGaN comme cela peut être observé en figures V.25.b,c. En effet, les îlots qui étaient pyramidaux à base hexagonale avec des facettes correspondant aux plans $\{10\bar{1}1\}$ après 30 minutes de croissance sont de formes variées après 1 heure de croissance et ne présentent pas de facettes régulières. Après 5 heures de croissance, la coalescence de l'InGaN n'est pas observée.

La croissance d'InGaN sur graphène structuré par lithographie par faisceau d'électrons permet de réaliser des îlots d'InGaN avec une meilleure incorporation en In que sur un substrat massif conventionnel comme le GaN. En revanche, il n'a pas été possible d'augmenter davantage la concentration en In en abaissant la température de croissance et aucun film coalescé n'a pu être obtenu.

La croissance de l'InGaN sur graphène par EPVOM n'a pu être démontrée qu'après dé-

gradation du graphène par un recuit sous NH_3 à haute température (formation d'ouvertures dans celui-ci). Cette croissance conduit à la formation de germes de forme pyramidale à base hexagonale. Un effet de relaxation semble observé en CL grâce à un décalage de la longueur d'émission du bord de bande de l'InGaN vers les bords des pyramides. Ces îlots ont permis la croissance sur leurs facettes de multi-puits quantiques émettant dans une gamme de longueur d'onde correspondant à des couleurs allant du bleu jusqu'au rouge en fonction de leur localisation sur l'échantillon. Enfin, la formation de motifs dans le graphène par lithographie électronique a permis de réaliser de l'épitaxie sélective d'InGaN sur graphène. L'utilisation de motifs circulaires s'est révélée être la meilleure approche en terme de sélectivité de croissance. Cette approche a été investiguée pour permettre la coalescence de l'InGaN en film mince mais n'a pas été concluante.

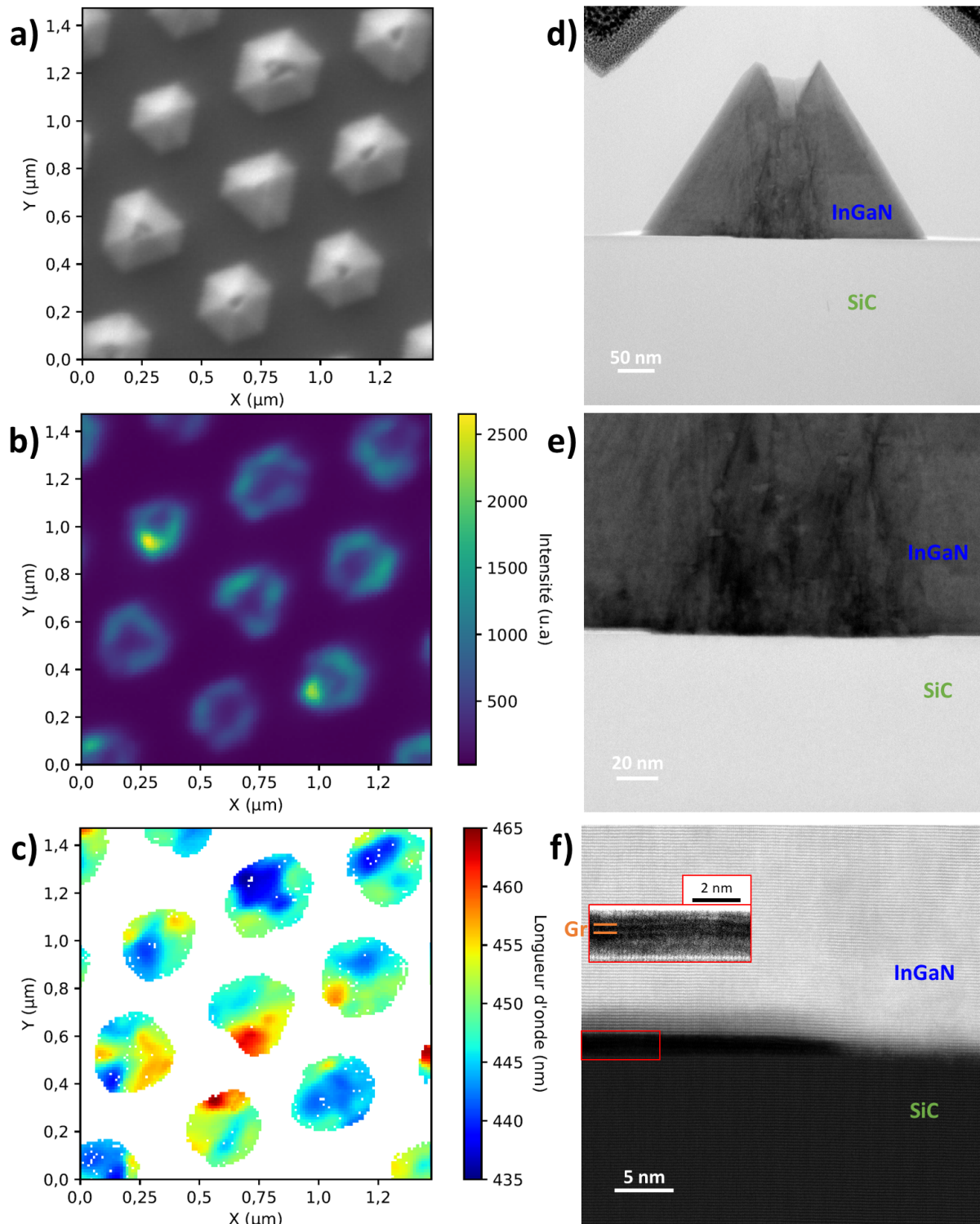


Figure V.24 : Caractérisation CL d'îlots d'InGaN sur graphène/SiC structuré avec des motifs circulaires et un pas de $0,5\ \mu\text{m}$: (a) image MEB en vue plane, (b) image panchromatique et (c) cartographie de longueur d'onde d'émission. Les pixels blancs en (c) correspondent à des erreurs dans l'ajustement des fonctions lorentziennes aux pics d'émissions de l'InGaN. Images STEM d'une coupe transversale à travers un îlot d'InGaN au niveau d'un motif de gravure (d,e) en champ clair et (f) en champ sombre au bord d'une gravure.

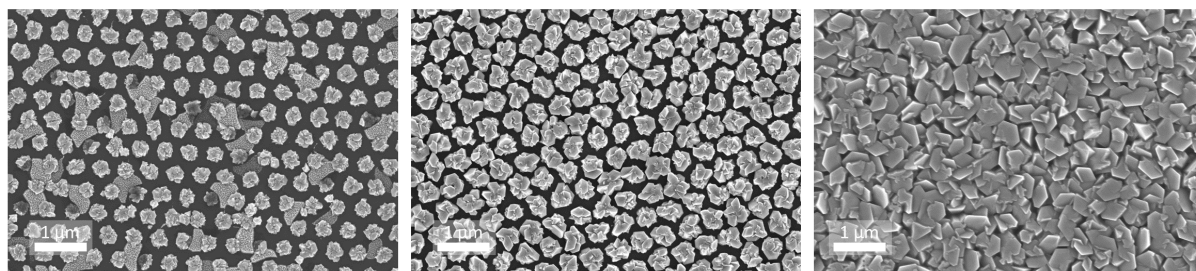


Figure V.25 : Images MEB en vue plane d'îlots d'InGaN sur graphène structuré épitaxiés à (a) 760 °C pendant 30 minutes, 800 °C pendant (b) 1 heure et (c) 5 heures.

Conclusion

La motivation du travail de thèse présenté est la diminution de la contrainte lors de la croissance de l'alliage d'InGaN. Cet alliage se trouve au coeur des technologies actuelles de diodes électroluminescentes (LEDs) pour l'éclairage mais aussi pour des applications en micro-écrans. Ces derniers nécessitent l'intégration de pixels (donc de LEDs) de dimensions inférieures à $10\ \mu\text{m}$. L'alliage d'InGaN permet de réaliser des LEDs bleues et vertes efficaces. Cependant, la problématique de l'incorporation d'indium (In) dans l'alliage à des concentrations suffisantes pour atteindre le domaine d'émission rouge ne permet pas la réalisation de LEDs ou micro-LEDs rouges efficaces. Il n'est donc pas encore possible d'intégrer ces dispositifs à base d'InGaN dans des matrices actives RVB (rouge, vert, bleu). L'incorporation d'In est notamment limitée par un état de contrainte en compression de l'alliage d'InGaN lorsqu'il est épitaxié sur un hétéro-substrat (comme le GaN) ayant un paramètre de maille différent. L'approche utilisée ici pour réduire la contrainte dans l'InGaN s'appuie sur l'utilisation d'un matériau 2D, le graphène, comme substrat de croissance. L'absence de liaisons pendantes hors du plan atomique du graphène permet ainsi d'éviter théoriquement l'instauration d'une contrainte mécanique dans le matériau déposé par-dessus.

L'étude de la croissance d'InGaN sur graphène par épitaxie par jets moléculaires (EJM) laisse apparaître une gamme de température restreinte propice à la croissance de l'InGaN sur le graphène. Cette gamme de température se voit limitée à basse température par la faible décomposition du NH_3 qui entraîne la formation de gouttelettes métalliques en surface de l'échantillon liées au manque d'espèces pouvant réagir avec l'In et le gallium (Ga) pour former de l'InGaN. D'autre part, à haute température, la faible adsorption des adatoms en surface du graphène réduit drastiquement la vitesse de croissance de l'alliage. Dans la gamme de température de 615 à $685\ ^\circ\text{C}$, la nucléation d'InGaN conduit à la formation d'îlots de formes dendritiques. La spectroscopie Raman démontre la préservation du graphène après ce type de croissance. L'allongement de la durée de croissance permet d'obtenir un film mince d'InGaN qui n'est toutefois pas entièrement coalescé. Diverses techniques de diffraction (des électrons et des rayons X) mettent en évidence une relation d'épitaxie partielle de l'InGaN avec le substrat de SiC sous-jacent au graphène. Des mesures de diffraction des rayons X (DRX) complémentaires révèlent une contrainte en tension de l'alliage d'InGaN et des mesures de photoluminescence (PL) indiquent une faible concentration en In ($\approx 2\%$) dans le matériau. La faible force d'interaction entre l'InGaN et le graphène peut cependant être mise en évidence. Ceci est démontré en déplaçant des îlots d'InGaN à la surface du graphène par microscopie à force atomique (AFM) ou bien en décollant un film d'InGaN de son substrat à l'aide de ruban adhésif.

La gamme de température réduite permettant la croissance directe d'InGaN sur graphène par EJM ne permet pas d'atteindre de fortes concentrations en In dans l'alliage. Une autre voie d'étude pour la croissance à basse température de l'InGaN se concentre sur une nucléation alternative avec l'utilisation d'aluminium (Al) en début de croissance. Les nucléations d'AlN et d'AlInGaN permettent de former une forte densité de germes et rendent possible la croissance d'InGaN à 515 °C sans accumulation de gouttelettes métalliques en surface de l'échantillon. Cependant, la qualité des couches est dramatiquement réduite et toute relation d'épitaxie avec le SiC est perdue. Ces nucléations témoignent néanmoins d'une plus grande facilité à croître l'AlN comparativement à l'InGaN. Une couche mince d'AlN d'épaisseur inférieure à 10 nm peut être obtenue directement sur graphène. Celle-ci sert ensuite à la reprise d'épitaxie d'InGaN à deux températures de 695 et 555 °C. La couche épitaxiée à 695 °C révèle un état de contrainte en compression sur l'AlN. Des mesures de DRX avec un rayonnement synchrotron (réalisées à l'ESRF) semblent indiquer que l'AlN et l'InGaN adoptent le même paramètre de maille dans l'empilement. La valeur de contrainte mesurée dans l'InGaN semble être en accord avec cette conclusion. Ceci peut être interprété comme le signe d'un effet compliant de l'AlN qui se déformerait pendant la croissance de l'InGaN sur sa surface.

Une deuxième technique de croissance, l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (EPVOM), ne permet de nucléer des îlots d'InGaN cristallins qu'après un recuit à haute température sous NH_3 introduisant des défauts localisés dans le graphène. Les îlots formés adoptent une forme pyramidale à base hexagonale dont les facettes correspondent à la famille de plans $\{10\bar{1}1\}$. Dans ces conditions, l'InGaN prend pied directement sur le SiC à travers des ouvertures de plusieurs dizaines de nanomètres dans le graphène. Les images STEM montrent la présence de nombreux défauts structuraux au centre des îlots issus de la nucléation locale sur SiC. La synthèse de ces îlots se faisant en utilisant une petite proportion d' H_2 dans le mélange de gaz porteurs, l'incorporation d'In dans l'InGaN se voit limitée. Des mesures de cathodoluminescence semblent indiquer une relaxation de l'InGaN sur les bords des îlots (où l'InGaN est en interaction van der Waals avec le graphène) avec un décalage de l'émission à plus grande longueur d'onde. Bien que la coalescence de ces îlots en film mince ne soit pas atteinte, il est possible de croître à leur surface des structures de multi-puits quantiques émettant du bleu au rouge. Ces résultats sont à l'origine de l'étude sur la structuration de motifs dans le graphène afin de réaliser une épitaxie sélective de l'InGaN sur graphène sur SiC. Deux types de motifs, circulaires et linéaires, sont gravés dans le graphène par lithographie par faisceau d'électrons. Les motifs circulaires s'avèrent plus profitables en terme de sélectivité de croissance pour la nucléation de l'InGaN. Des îlots de géométrie semblable à ceux obtenus après dégradation du graphène par un recuit sous NH_3 sont obtenus. Leur concentration en In est accrue par rapport à la croissance sur graphène non structuré car il n'est pas nécessaire d'utiliser ici de l' H_2 pendant la croissance. Il n'est pas possible de faire coalescer les îlots initiaux pour former un film d'InGaN adéquat pour la croissance d'une structure LED.

La croissance d'InGaN sur graphène par EJM et EPVOM ne rend pas possible l'obtention de films d'InGaN relaxés et de qualité cristalline suffisante pour la réalisation d'une structure de LED complète. La qualité des couches obtenues nécessite d'être améliorée et ne semble pas encore rivaliser avec les approches actuellement développées pour la fabrication de LEDs rouges.

L'amélioration de la qualité cristalline de l'InGaN passera par une meilleure compréhension et un contrôle de sa nucléation. La croissance de nitrures d'éléments III (III-N) sur graphène apparaît comme prometteuse mais nécessite encore de grands efforts de développement. Cette approche de croissance garde un avantage certain quant à la transférabilité des structures III-N qui pourraient être reportées sur un substrat différent comme le silicium ou encore des matériaux flexibles (e.g. des polymères).

Annexes : Méthodes expérimentales

1 Epitaxie en phase vapeur pour la croissance de graphène

Pour la croissance de graphène tout au long de cette thèse, un réacteur horizontal à double paroi a été employé. Ce réacteur, originellement dédié à la croissance de SiC, est un modèle expérimental construit au CRHEA par André Leycuras en 2000 [355]. Il est décrit en figure A.1. Il est composé de deux enceintes cylindriques en acier dont une à double paroi refroidie par un flux d'eau. Le réacteur s'ouvre au niveau de la jonction entre les deux cylindres. La croissance prend place dans un tube de graphite de section rectangulaire situé au cœur de l'enceinte refroidie. Ceci permet de résister à des températures de croissance pouvant aller jusqu'à 1650 °C. L'échantillon est placé sur un suscepteur lui aussi en graphite et supporté par un barreau qui permet éventuellement d'imprimer une rotation de celui-ci. Le chauffage du réacteur s'effectue grâce à deux résistances en graphite. Un flux de gaz auxiliaire de 1slm d'Ar (de l'anglais *strandard litre per minute*, exprimé en L.min.⁻¹) et de 1slm de H₂ permet de refroidir les résistances pendant la croissance. Des éléments isolants sont placés entre ces résistances et les parois du cylindre d'acier pour le protéger de la forte chaleur. Le propane (C₃H₈) est introduit directement dans le tube en graphite avec un mélange de gaz vecteur composé d'Ar et d'H₂. Le rapport de débit volumique entre l'Ar et l'H₂ permet de faire varier la morphologie du graphène obtenu (cf. section II.4). Le flux total de gaz vecteur est gardé entre 11 et 12slm tandis que le flux de C₃H₈ varie de 5 à 10sccm (de l'anglais *standard cubic centimeter per minute*, exprimé en cm³.min⁻¹). Les croissances sont pilotés par un logiciel développé au sein du laboratoire afin de contrôler les rampes de température, la pression, l'introduction des gaz et leurs flux. Tous les échantillons de graphène produits pendant cette thèse ont été synthétisés à une pression de 800mbar. La montée en température au sein du réacteur s'effectue sous l'atmosphère de gaz vecteur utilisé pour la croissance en environ 5 minutes, de la température ambiante jusqu'à la température de croissance (de 1450 à 1650 °C). La température est suivie par un pyromètre focalisé sur une face du suscepteur en graphite. La descente en température dure environ 20 minutes, dans un premier temps sous l'atmosphère de gaz vecteurs utilisés pendant la croissance, puis uniquement sous un flux de 12slm d'H₂.

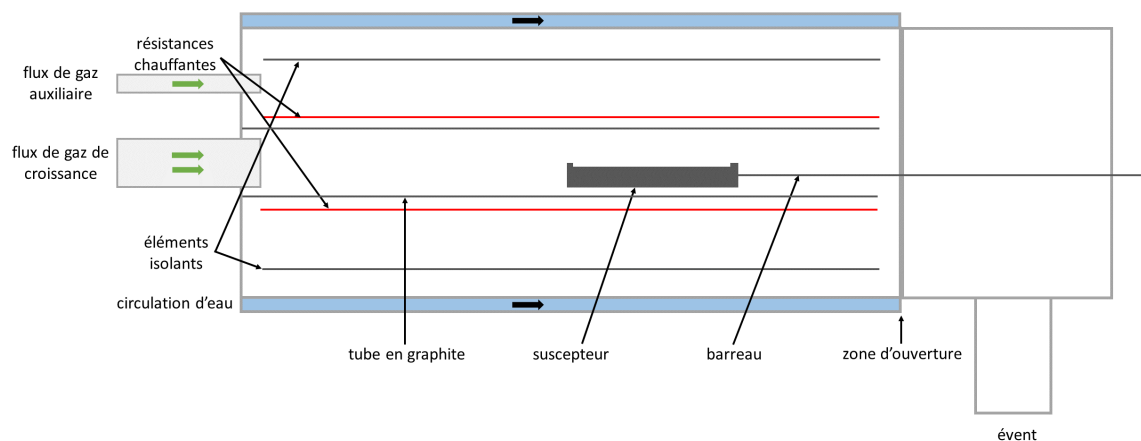


Figure A.1 : Représentation schématique du réacteur pour la croissance de graphène utilisé dans cette thèse.

2 Epitaxie par jets moléculaires (EJM) pour la croissance d'In-GaN

Le réacteur de croissance par EJM utilisé pendant cette thèse est un réacteur "32P" produit par l'entreprise Riber. Ce dernier est couplé à plusieurs chambres de transfert reliées à un deuxième réacteur de croissance similaire. Une représentation de l'appareillage est donnée en figure A.2. Afin d'introduire les échantillons dans l'environnement sous ultra-vide de l'EJM, les échantillons de graphène sur SiC de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ sont, dans un premier temps, fixés sur un support en molybdène (appelé couramment "molybloc") à l'aide de fils en tantale. L'échantillon est ensuite placé dans la chambre d'introduction, où un premier pompage primaire permet d'abaisser la pression jusqu'à environ 10^{-3} Torr. Ensuite, un second pompage, à l'aide d'une pompe turbomoléculaire, permet d'atteindre une pression de l'ordre de 10^{-6} Torr dans la chambre d'introduction, puis 10^{-8} Torr avec une pompe ionique. Suite à cela, l'échantillon peut être déplacé dans les différentes chambres de transfert. Avant de pouvoir être introduit dans la chambre de croissance, l'échantillon subit un recuit à environ 350°C pendant au moins une heure sur le four de dégazage indiqué en figure A.2. Ceci permet d'évaporer l'eau éventuellement adsorbée à la surface de l'échantillon. Une jauge de pression au sein de la chambre permet de suivre l'évolution de ce dégazage. La pression augmente légèrement dans les premières minutes du dégazage puis redescend progressivement jusqu'à revenir à sa valeur initiale. L'échantillon est prêt à être introduit dans la chambre de croissance où règne une pression de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-10} Torr avant croissance. Le support d'échantillon est fixé sur le système de chauffage du réacteur et subit un deuxième recuit à environ 900°C pendant 10 minutes. Pour la croissance, des cellules à effusion d'indium et de gallium produites par Veeco sont utilisées. Des caches métalliques amovibles placés devant celles-ci permettent de contrôler l'introduction des espèces dans le réacteur. Le flux d'atomes généré par une cellule est imposé par la température à laquelle elle est portée. Une jauge de flux de type Bayard-Alpert permet de connaître le flux d'atomes en équivalent de pression (BEP, de l'anglais *beam equivalent pressure*) qu'une cellule produit. Cette mesure se fait avant de démarrer la croissance en ouvrant le cache d'une cellule avec la

jauges de flux placée en face. Une ligne de gaz dédiée permet d'acheminer l'ammoniac au sein du réacteur. Lors de la croissance, la température de l'échantillon est contrôlée par un pyromètre (extérieur à la chambre) et un thermocouple situé sur le four. La calibration du four se fait grâce à la mesure de la température de l'échantillon au pyromètre lors de la fusion d'un fragment d'InSb ($T_{\text{fusion}} = 525\text{ °C}$). La pression atteint 10^{-5} à 10^{-6} Torr lorsque l'ammoniac est introduit la chambre. Enfin, pendant la croissance, un canon à électrons situé d'un côté du réacteur en incidence rasante avec l'échantillon permet d'observer des clichés de diffractions RHEED sur un écran à fluorescence à l'opposé.

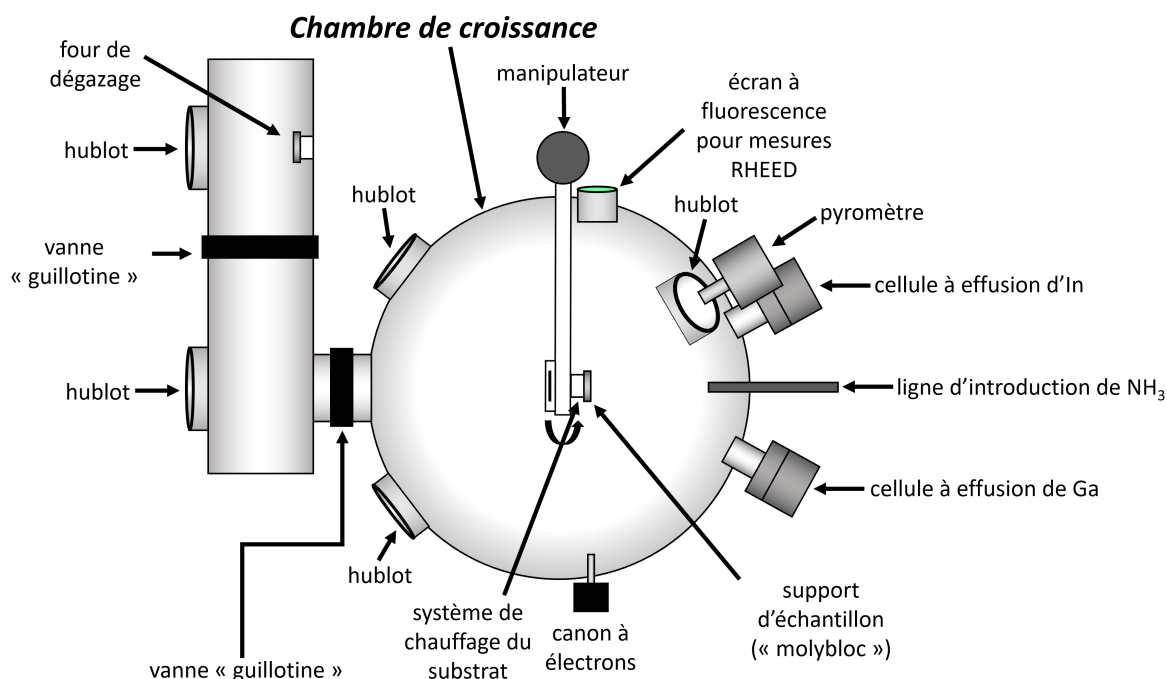


Figure A.2 : Représentation schématique du réacteur Riber 32P utilisé lors de cette thèse.

3 Epitaxie en phase vapeur aux organométalliques (EPVOM) pour la croissance d'InGaN

Pendant cette thèse, un réacteur *Close Coupled Showerhead* (CCS) de l'entreprise Aixtron, présenté en figure A.3, a permis de réaliser les expériences de croissance EPVOM. Le flux de gaz arrivant au sein du réacteur passe à travers une grille ("showerhead") qui permet une homogénéisation du flux sur toute la largeur du suscepteur sur lequel est placé l'échantillon. Le réacteur est équipé d'un suscepteur de six emplacements adaptés pour accueillir des plaques de deux pouces de diamètre. Au sein du réacteur, l'échantillon est placé sur le suscepteur dans un des six emplacements légèrement creux. Le réacteur est piloté entièrement par ordinateur pendant la croissance. Pour cela, un script informatique est écrit préalablement au démarrage de la croissance. Dans ce script, toutes les informations de pression, de température et de flux de gaz sont indiquées pour chaque étape de la croissance. Pour chaque croissance, un recuit à 800 °C sous N_2 est effectué afin de nettoyer la surface de l'échantillon. Après ceci, la croissance

est initiée selon les différentes étapes prévues. Deux lignes de gaz sont respectivement dédiées à l'introduction des espèces organométalliques et de l'ammoniac. Ces espèces sont diluées dans un flux de gaz vecteur qui peut être du N_2 , de l' H_2 ou un mélange des deux. Un flux total constant proche de $20 \text{ litres.min}^{-1}$ est fixé tout au long de la croissance. Une mesure de la température à l'aide d'un pyromètre permet de suivre son évolution pendant la croissance. En fin de croissance, il est possible d'extraire toutes les données de pression, température et flux des différents gaz utilisés pendant celle-ci afin de vérifier son bon déroulement.

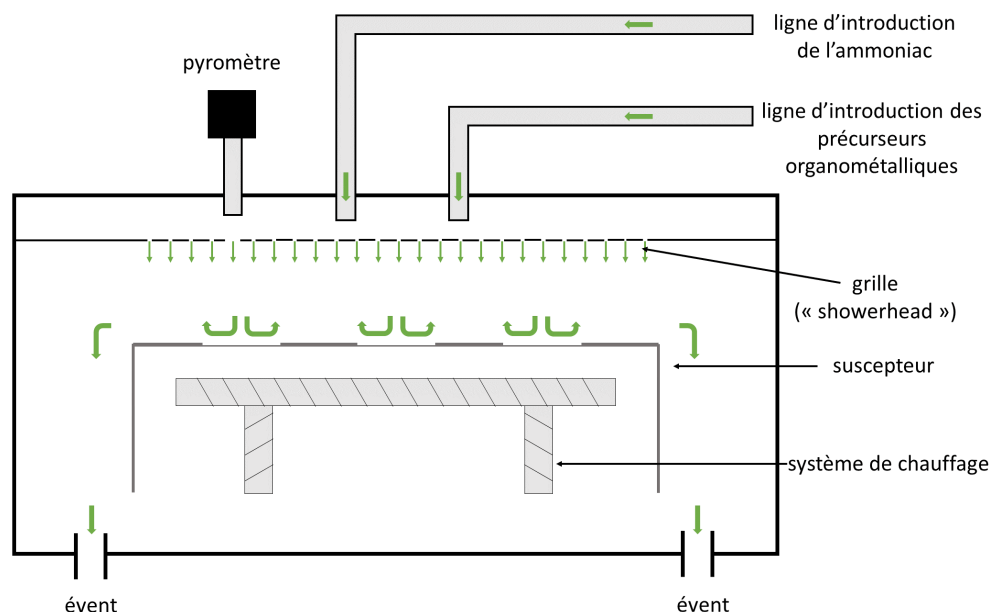


Figure A.3 : Représentation schématique du réacteur Aixtron CCS utilisé lors de cette thèse.

4 Microscopie à force atomique (AFM)

La caractérisation de surface par microscopie à force atomique (AFM, de l'anglais *atomic force microscopy*) s'avère plus que courante dans bien des domaines pour l'étude de matériaux. Elle permet d'observer la topographie de surface de l'échantillon dans une aire d'analyse pouvant aller de moins d'un micromètre carré à plusieurs centaines de micromètres carrés. Cette technique de mesure utilise une pointe positionnée sur un levier lui-même soutenu par un support fixé sur une tête de balayage. La figure A.4 présente une vue schématique de l'appareillage nécessaire pour la réalisation d'images par microscopie à force atomique. Le levier supportant la pointe est mis en contact avec un élément piézoélectrique qui permettra de contrôler sa déformation et son oscillation en fonction du mode d'utilisation. La tête de balayage est l'élément qui servira à déplacer la pointe en surface de l'échantillon, dans les trois directions de l'espace, le long de lignes successives en suivant la topographie de l'échantillon. Une boucle de contrôle rétroactive est responsable du pilotage vertical de la tête de balayage afin de suivre le plus fidèlement possible la surface. Un faisceau laser se réfléchissant sur le levier vient interagir avec une photodiode à quadrants permettant une mesure de la déflexion du levier. La résolution verticale est de l'ordre du dixième de nanomètre tandis que la résolution latérale est définie par le rayon de courbure

de la pointe, habituellement aux alentours de 10 nm. L'ensemble des lignes balayées définit l'aire d'analyse et donc l'image finale de la surface observée. Chaque ligne est parcourue deux fois, dans un sens puis dans l'autre.

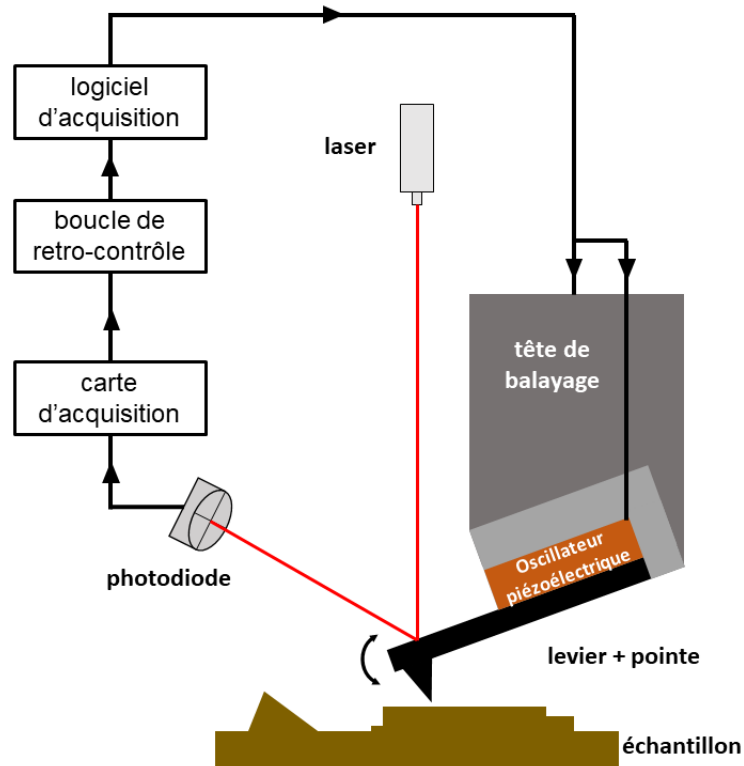


Figure A.4 : Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM).

Trois modes de fonctionnement existent alors selon l'interaction entre la pointe et l'échantillon. Ceux-ci sont décrits en fonction des forces et de la distance pointe-échantillon mises en jeu dans la figure A.5.a. Le premier mode développé est appelé mode contact et consiste en la mise en contact directe de la pointe avec la surface de l'échantillon tout au long du balayage. La pointe subit une force répulsive du fait de sa proximité avec l'échantillon ce qui entraîne une déflexion du levier. Dans ce mode d'analyse, l'élément piézoélectrique et la tête, assistés par la boucle de contrôle rétroactive, permettent de maintenir une déflexion constante du levier et donc une force de répulsion constante subit par ce dernier. Ce mode de fonctionnement peut néanmoins conduire à l'endommagement de la surface ou de la pointe du fait de leur interaction. De plus, cette dernière aura tendance à s'user rapidement en fonction de la nature et la rugosité de l'échantillon observé. Afin de réduire ces phénomènes, un mode de contact intermittent a été développé par la suite. Pour ce type de mesures, le levier et la pointe subissent une oscillation périodique imprimée par l'élément piézoélectrique à une fréquence proche de leur fréquence de résonance. À chaque oscillation, la pointe entre brièvement en contact avec la surface et subit ainsi alternativement des forces d'attraction et de répulsion. L'amplitude de l'oscillation est maintenue constante par la boucle de rétro-contrôle qui ajustera la position verticale de la tête de balayage pour cela. Le mode contact intermittent, de part son fonctionnement oscillatoire, permet l'acquisition d'images autres que la topographie. En effet, lors du déplacement sur

l'échantillon, la pointe peut entrer en contact avec des surfaces de natures différentes. Les forces d'interaction mises en jeu lors du contact de la pointe avec l'échantillon peuvent ainsi varier en fonction de la localisation sur celui-ci de par la modification locale de la dureté ou de l'adhésion par exemple. Une variation du déphasage entre l'oscillation de l'élément piézoélectrique et celle du levier, décrit en figure A.5.b, s'observera lors d'un changement de la nature de la surface étudiée. Une acquisition de la différence de phase entre l'élément piézoélectrique et la pointe AFM tout au long du balayage conduit à la reconstruction d'une image reflétant ces variations. Elle est appelée image de phase. Le déphasage est exprimé ici en degré. Cette dénomination ne signifie toutefois pas qu'une cartographie de phase chimique est réalisée par ce biais.

Enfin le mode sans contact, moins utilisé pour l'étude de couches minces s'opère selon un fonctionnement proche de celui à contact intermittent. Le levier soutenant la pointe oscille cette fois avec de plus faibles amplitudes sans emmener la pointe en contact avec l'échantillon. La fréquence de résonance du levier est modifiée par les forces attractives qu'il subit. La boucle de rétro-contrôle ajuste alors la hauteur de la tête de balayage afin de garder constante cette fréquence de résonance. De plus amples détails concernant la théorie et l'appareillage pour la microscopie à force atomique peuvent être trouvés dans la littérature [356].

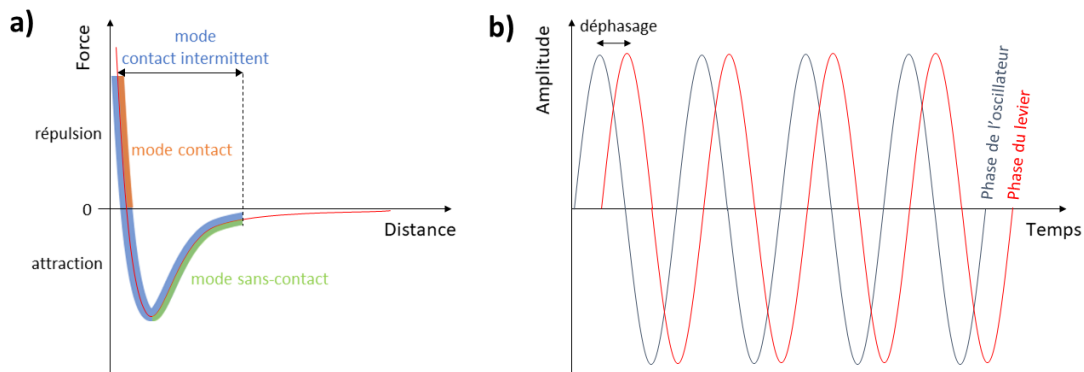


Figure A.5 : (a) Représentation schématique des forces d'interaction entre la pointe et la surface d'un échantillon en fonction de la distance qui les sépare. (b) Représentation schématique de la notion de déphasage entre l'oscillateur piézoélectrique et le levier lors de l'utilisation du mode "contact intermittent".

L'image de phase en mode contact intermittent est particulièrement utile lors de la caractérisation du graphène sur SiC. En effet, des variations de hauteurs sont communément observées en surface du SiC à cause de la présence de marches atomiques. Il n'est alors pas évident de différencier une marche atomique dans le SiC d'une couche de graphène formée localement (ou d'une couche de graphène supplémentaire). Une comparaison entre l'image topographique et l'image de phase permet ainsi de différencier les variations de hauteur dues à des marches atomiques ou bien à la formation d'une couche de graphène supplémentaire (ou d'une couche tampon, cf. section II.2.3). De plus, cette image de phase révèle des différences dans le nombre de couches atomiques de carbone présentes localement. La figure A.6 démontre l'utilité d'une telle démarche pour l'identification de la présence de graphène en surface du SiC. Les images de la topographie de surface (a-c) soulignent la présence de creux de 0,5 nm (b) et 1 nm (c) de profondeur. Le creux de 0,5 nm de profondeur ne correspond pas à une variation du déphasage comme l'indique

la figure A.6.e. Le matériau est donc le même dans le creux et sur la terrasse. En revanche, le creux de 1 nm de profondeur est corrélé avec un contraste sur l'image de phase démontrant un changement de nature du matériau dans cette zone. D'autres techniques de caractérisation, telle que la spectroscopie Raman, peuvent alors être alliées à des mesures AFM afin de déterminer l'origine de ces contrastes en image de phase. L'acquisition d'une image de phase révélant un contraste suffisamment prononcé n'est toutefois pas des plus aisées et cette dernière se trouve parfois complètement bruitée.

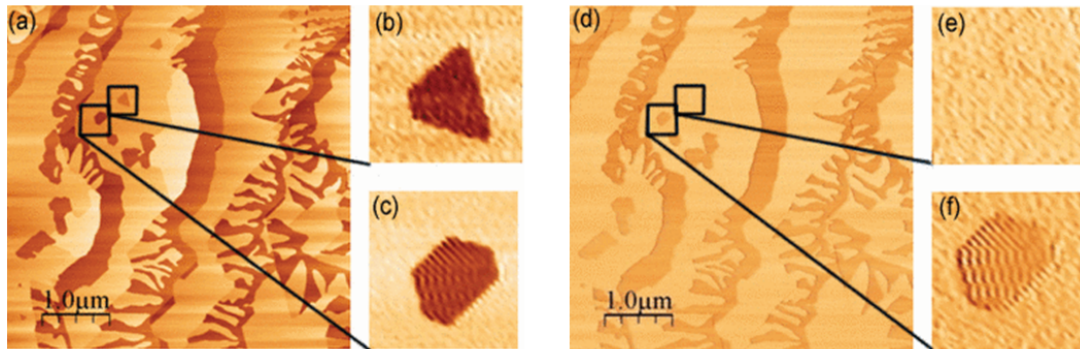


Figure A.6 : (a-c) Images AFM topographiques de la surface de 4H-SiC après graphitisation sous vide à 1475 °C pendant 10 minutes. Les images en (b) et (c) correspondent aux zones mises décrites sur l'image (a) et mettent en évidence des creux correspondant à des variations de hauteur respectives de 0,5 nm et 1 nm. (d-f) Images AFM de phase des mêmes zones qu'en (a-d).[357]

5 Techniques de diffraction

5.1 Théorie

Le phénomène de diffraction est la diffusion d'un rayonnement électromagnétique conduisant à la formation d'interférences constructives. Pour cela un rayonnement de longueur d'onde λ est dirigé sur un matériau cristallin selon un angle d'incidence par rapport à la surface θ comme ceci est présenté en figure A.7. Lors de la diffusion du rayonnement par des atomes de plans atomiques espacés d'une distance d_{hkl} à un angle 2θ , la différence de distance de trajet entre deux (ou plusieurs) ondes vaut $d_{hkl} \cdot 2\sin(\theta)$. Si cette valeur est égale à un multiple n de la longueur d'onde du faisceau incident, les deux ondes sont en phase et des interférences constructives sont observées. Il y a alors diffraction. La loi de Bragg relie la différence de trajet avec la longueur d'onde du faisceau pour l'obtention du phénomène de diffraction de la manière suivante :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \quad (\text{A.1})$$

Le multiple n correspond ainsi à l'ordre de diffraction. L'analyse de la diffraction d'un rayonnement par le cristal permet de mesurer la distance interréticulaire des plans qui le compose et donc de remonter à ses paramètres de mailles.

Afin de décrire le phénomène de diffraction, il est préférable d'utiliser une notation vectorielle

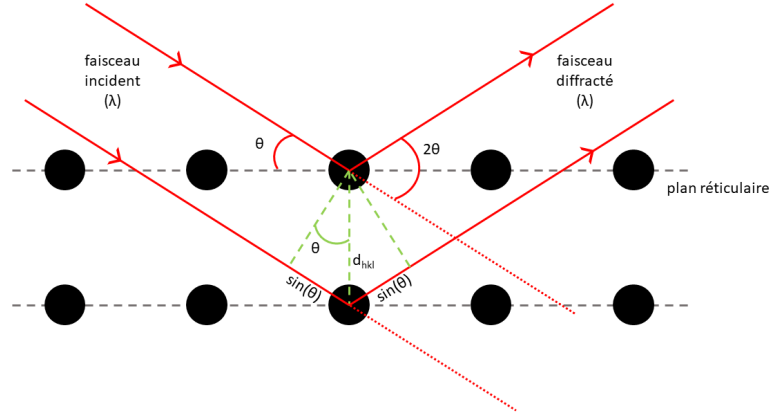


Figure A.7 : Représentation schématique de la diffraction d'un faisceau de rayons X par des plans atomiques d'un cristal.

tout en se plaçant dans le réseau réciproque. Ce réseau est défini par une nouvelle base construite par les vecteurs \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* tout en considérant un réseau direct défini par les vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} . Les vecteurs du réseaux réciproques sont exprimés en fonction de ceux du réseau direct de la manière suivante :

$$\begin{aligned}\vec{a}^* &= \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V_c} \\ \vec{b}^* &= \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V_c} \\ \vec{c}^* &= \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V_c}\end{aligned}\quad (\text{A.2})$$

avec V_c le volume de la maille primitive. La définition même du produit vectoriel implique que \vec{a}^* est perpendiculaire au plan formé par \vec{b} et \vec{c} tandis que \vec{b}^* est perpendiculaire au plan formé par \vec{c} et \vec{a} . Il en est de même pour \vec{c}^* avec le plan originnaire des vecteurs \vec{a} et \vec{b} . Le réseau réciproque est généré par combinaisons linéaires de ces vecteurs. Ainsi, un vecteur H_{hkl} reliant l'origine du réseau réciproque à quelconque point de coordonnées hkl est perpendiculaire au plan du cristal d'indice de miller (hkl) . Ce vecteur s'exprime par :

$$\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (\text{A.3})$$

Les distances dans le réseau réciproque sont l'inverse de celles du réseau direct [358] d'où :

$$\|\vec{H}_{hkl}\| = \frac{1}{d_{hkl}} = d_{hkl}^* \quad (\text{A.4})$$

Un exemple de construction d'un réseau réciproque à partir d'un réseau direct hexagonal est proposé en figure A.8.

La représentation d'Ewald peut alors être utilisée dans l'espace réciproque pour expliquer les phénomènes de diffraction d'un cristal. Lors de l'utilisation d'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ cette dernière s'exprime selon $\frac{1}{\lambda}$ dans l'espace réciproque et dessine une sphère (la sphère d'Ewald) centrée autour du cristal étudié. La diffraction du rayonnement est

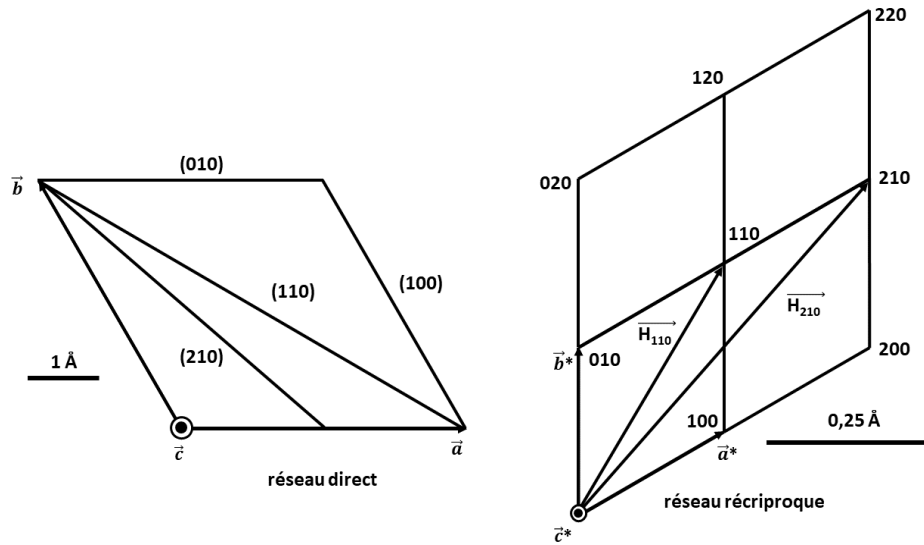


Figure A.8 : Représentation schématique d'un réseau hexagonal et du réseau réciproque associé.

définie par un vecteur de diffusion \vec{q} qui est la différence entre les vecteurs d'onde \vec{S} et \vec{S}_0 correspondant respectivement au faisceau diffracté et au faisceau incident. La norme de cette différence $\|\vec{S} - \vec{S}_0\|$ vaut $2\sin(\theta)$. La condition pour qu'il y ait diffraction est que le vecteur $\frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}$ (placé à l'origine du réseau réciproque) se termine sur un point du réseau réciproque de coordonnées hkl :

$$\frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* = \vec{H}_{hkl} \quad (\text{A.5})$$

Le point hkl doit donc appartenir à la sphère d'Ewald pour qu'un phénomène de diffraction soit observé. Cette sphère est alors appelée sphère de réflexion. Une représentation schématique de la construction d'Ewald est présentée en figure A.9.

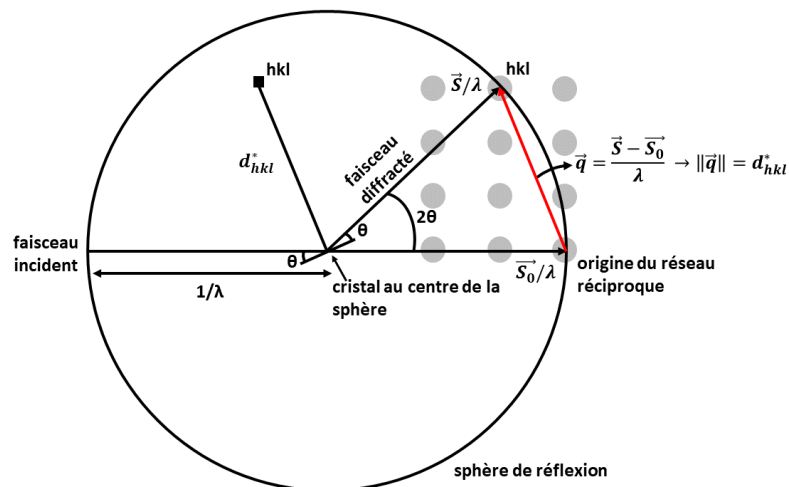


Figure A.9 : Représentation schématique de la construction d'Ewald.

Ainsi, à chaque point hkl de l'espace réciproque d'un monocristal parfait devrait corres-

pondre un point de diffraction associé à la réflexion du plan (hkl) en question. Cependant, en calculant l'amplitude théorique A du faisceau diffracté en fonction des indices h, k et l du plan considéré, des réflexions interdites apparaissent (intensité diffractée de 0). Cette amplitude est proportionnelle au facteur de forme F selon la formule suivante :

$$A(\vec{h}, \vec{k}, \vec{l}) \propto F(h, k, l) = \left| \sum_n^N f_n(h, k, l) e^{i2\pi(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*)} \right| \quad (\text{A.6})$$

avec f_n les facteurs de diffusion atomique des différents éléments du matériau. Pour le GaN dans sa structure Wurtzite (cf. section I.1.1.1), l'équation précédente devient :

$$F_{\text{GaN}}(h, k, l) = f_{\text{Ga}}(h, k, l) \left(1 + e^{i2\pi(\frac{2h}{3} + \frac{k}{3} + \frac{l}{2})} \right) + f_{\text{N}}(h, k, l) \left(e^{i2\pi(\frac{3l}{8})} + e^{i2\pi(\frac{2h}{3} + \frac{k}{3} + \frac{7l}{8})} \right) \quad (\text{A.7})$$

avec f_{Ga} et f_{N} les facteurs de diffusion atomique du Ga et du N. Le facteur de structure du GaN et donc l'intensité de diffraction est nulle pour les conditions suivantes :

- l est impair ;
- $2h + k = 3n$, avec n un entier.

Ces conditions sont appelées conditions d'extinction.

5.2 Diffraction des rayons X (DRX)

5.2.1 Configuration de l'appareillage et mesures possibles

Les mesures de diffractions des rayons X (DRX) faites dans cette thèse sont effectuées avec un diffractomètre Panalytical X'Pert Pro équipé d'un tube cathodique avec une électrode en cuivre ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$, raie K_{α}). Cet appareil adopte une configuration dite de Bragg-Brentano décrite dans la figure A.10. L'échantillon analysé peut être déplacé selon les trois directions x, y et z de l'espace et orienté selon trois angles ω , φ et χ (ou Ψ). L'angle ω correspond à l'angle d'incidence entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon. L'angle φ est l'angle de rotation de l'échantillon autour de sa normale. Enfin l'angle χ (ou Ψ) est l'angle de rotation entre les projections du faisceau incident et diffracté. L'angle 2θ auquel est placé le détecteur correspond à l'angle entre le faisceau virtuellement transmis à travers l'échantillon et le faisceau diffracté. Cet angle 2θ est directement relié à la valeur de ω et χ en fonction du plan cristallographique étudié.

Avec cette configuration d'appareillage, différentes mesures sont communément effectuées :

- **mesure selon l'angle ω** : variation de l'angle ω pour une position fixe du détecteur (courbe de basculement ou *rocking-curve* en anglais). Dans l'espace réciproque ceci se traduit par un balayage selon un cercle centré sur l'origine. Ce type de mesure est réalisé pour une faible variation angulaire de ω autour de la position d'une réflexion (hkl) donnée. La largeur du pic de diffraction obtenu rend compte de la qualité cristalline du matériau.
- **mesure selon l'angle 2θ - ω** : variation conjointe des angles ω et 2θ . L'angle 2θ varie deux fois plus vite que l'angle ω . La direction balayée dans l'espace réciproque est une droite selon \vec{q} . Cette mesure permet une détermination de la distance d_{hkl} du plan de

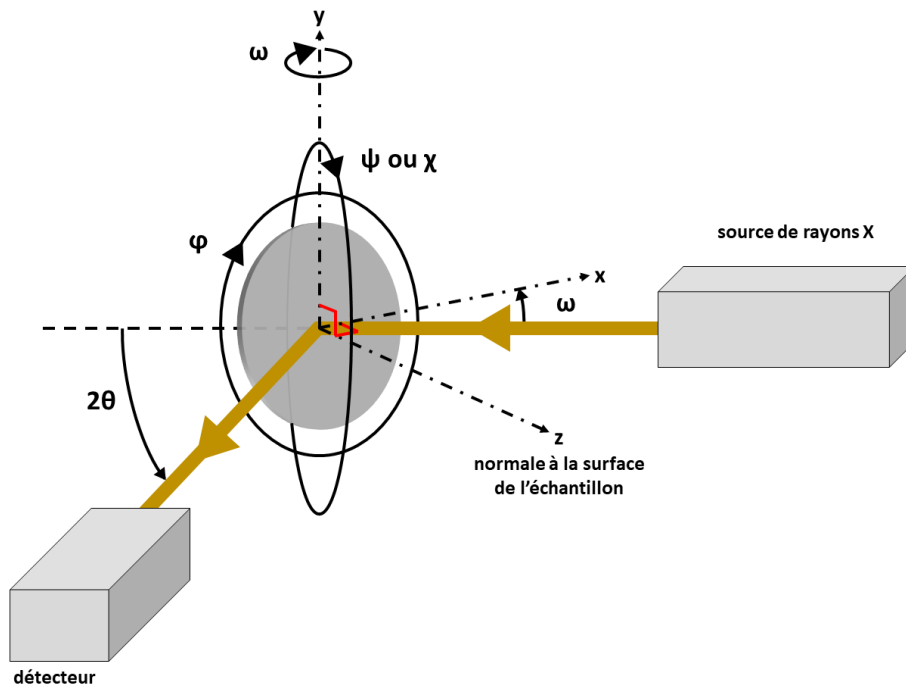


Figure A.10 : Représentation schématique de la configuration Bragg-Brentano du diffractomètre.

mêmes indices en fonction de la position angulaire 2θ auquel son pic de diffraction est observé. Pour des plans $(00l)$ ou bien $(hk0)$, la position du pic renseigne directement sur certains paramètres de maille du cristal.

- **mesure selon l'angle φ** : rotation de l'échantillon autour de sa normale. Cela correspond au balayage de l'espace réciproque selon un arc. Ce type de mesure peut être utilisé pour l'étude d'une réflexion associée à un plan incliné par rapport à la surface de l'échantillon. Cela permet d'identifier la symétrie associée à la structure cristalline du matériau. Par exemple, une telle mesure sur 360° pour le plan incliné $(10\bar{1}3)$ de la structure Wurtzite de l'InGaN doit donner lieu à la répétition de 6 pics espacés de 60° associés à une symétrie hexagonale. La résolution angulaire selon l'angle φ est plus faible que pour les deux mesures précédemment décrites.
- **cartographie de l'espace réciproque (RSM, de l'anglais *reciprocal space mapping*)** : succession de mesures selon l'angle $2\theta-\omega$ avec un décalage de l'angle ω de départ entre chaque mesure. Cette mesure permet de balayer une surface en 2D de l'espace réciproque et se retrouve souvent utilisée pour déterminer la position exacte de plans inclinés (h et/ou k non nuls et l non nul) permettant de remonter aux paramètres de maille d'un cristal. Les cartographies de l'espace réciproque sont tracées selon les valeurs du vecteur d'onde de diffraction (Q_x et Q_z en nm^{-1} ou \AA^{-1}).

L'angle χ souffre en général d'une faible résolution angulaire et il est donc souvent utilisé uniquement pour mettre en condition de diffraction un plan incliné par rapport à la surface de

l'échantillon . La figure A.11 offre une vision schématique des directions balayées par le vecteur de diffraction \vec{q} lors des mesures. Sur la figure, les arcs de cercle en pointillés violets symbolisent les réflexions inatteignables car nécessitant que le faisceau incident ou diffracté passe par en dessous de la surface de l'échantillon.

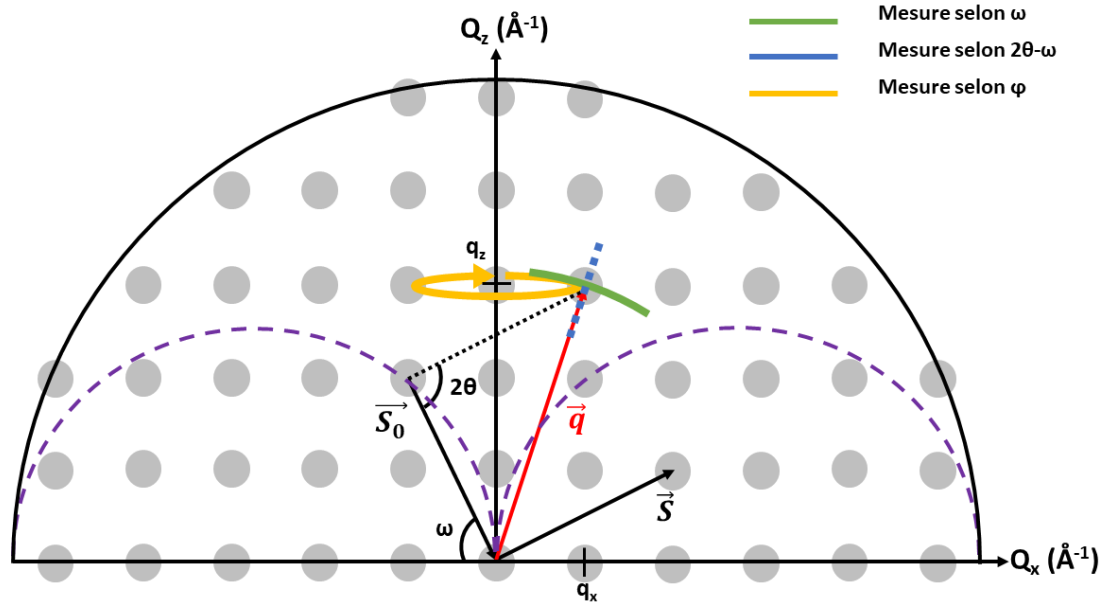


Figure A.11 : Représentation schématique des directions de l'espace réciproque balayées pour les mesures selon l'angle ω , $2\theta-\omega$ et φ .

Les coordonnées du vecteur \vec{q} dans l'espace réciproque sont données par :

$$\begin{aligned} q_x &= R[\cos(\omega) - \cos(2\theta - \omega)] \\ q_z &= R[\sin(\omega) + \sin(2\theta - \omega)] \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

avec R le rayon de la sphère d'Ewald valant $1/\lambda$.

5.2.2 Analyse des contraintes par méthode des $\sin^2(\Psi)$

Pour l'analyse des contraintes dans un film mince, une approche consiste en la mesure de la position angulaire en $2\theta-\omega$ de divers plans inclinés selon une même orientation de l'échantillon (angle φ constant). Les mesures sont effectuées pour des plans donc l'inclinaison avec la surface de l'échantillon varie (angle Ψ ou χ variable). Les valeurs de ces angles $2\theta-\omega$ servent à déterminer les distances interréticulaires d_{hkl} des plans associés. La différence de distance interréticulaire entre les valeurs mesurées et les valeurs théoriques d_{hkl}^0 pour un matériau non-contraint est exprimée en une déformation rationnelle ε de la manière suivante :

$$\varepsilon = \ln \left(\frac{d_{hkl}}{d_{hkl}^0} \right) \quad (\text{A.9})$$

La déformation mesurée par cette variation de distance interréticulaire est une déformation

dans la direction normale au plan diffractant. Cette déformation évolue de façon linéaire en fonction de l'inclinaison des plans (exprimée selon $\sin^2(\Psi)$) et permet de tracer une droite linéaire dont le coefficient directeur est directement relié à la contrainte dans le film [359].

Pour pouvoir remonter à cette contrainte, il faut tout d'abord introduire la loi de Hooke qui relie la déformation et la contrainte dans un matériau :

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \cdot \sigma_{kl} = \delta_{ij} S_1 \sigma_{kk} + \frac{1}{2} S_2 \sigma_{ij} \quad (\text{A.10})$$

avec S_{ijkl} les coefficients d'élasticité du matériau et δ_{ij} valant 1 quand $i = j$ et 0 quand $i \neq j$. Les valeurs de S_1 et S_2 s'expriment en fonction du module d'Young E et du module de Poisson ν de la manière suivante :

$$\begin{aligned} S_1 &= -\frac{\nu}{E} \\ \frac{1}{2} S_2 &= \frac{1 + \nu}{E} \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Pour la structure hexagonale Wurtzite, les facteurs S_1 et $\frac{1}{2} S_2$ sont exprimés ainsi :

$$\begin{aligned} S_1 &= 2S_{13} \\ \frac{1}{2} S_2 &= S_{11} + S_{12} - 2S_{13} \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Dans le cas d'une analyse unidirectionnelle (pour un angle φ donné) pour une couche mince en négligeant la contrainte normale à la surface (contrainte uniquement dans le plan) et la contrainte en cisaillement la déformation devient :

$$\varepsilon_{\phi\Psi} = \frac{1}{2} S_2 \sigma_{\phi} \sin^2(\Psi) + S_1 (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad (\text{A.13})$$

avec :

$$\sigma_{\phi} = \sigma_{11} \cos^2(\phi) + \sigma_{12} \sin(2\phi) + \sigma_{22} \sin^2(\phi) \quad (\text{A.14})$$

La contrainte peut être considérée comme isotrope et donc $\sigma_{11} = \sigma_{22}$ tandis que σ_{12} est nulle.

Ainsi, la déformation selon la direction choisie de l'échantillon en fonction de l'inclinaison du plan est donnée par :

$$\varepsilon_{\phi\Psi} = \left[\frac{1}{2} S_2 \sin^2(\Psi) + S_1 \right] \sigma \quad (\text{A.15})$$

Sur un graphique présentant la déformation en fonction de $\sin^2(\Psi)$, le coefficient directeur de la droite est donné par $\frac{1}{2} S_2 \sigma$ et permet de remonter à la contrainte dans le film. L'ordonnée à l'origine vaut, quant à elle, $S_1 \sigma$. La contrainte dans le matériau est nulle en $\sin^2(\Psi) = \frac{-S_1}{\frac{1}{2} S_2}$. Une représentation graphique du tracé est présentée en figure A.12.

Les valeurs des paramètres de maille du matériau étudié peuvent être déduites grâce aux valeurs de déformations pour les plans perpendiculaires à la surface $\{h00\}$ ou $\{0k0\}$ (ε en $\sin^2(\Psi = 90^\circ) = 1$) et pour les plans parallèles à la surface $\{00l\}$ (ε en $\sin^2(\Psi = 0^\circ) = 0$). La déformation $\varepsilon(\Psi = 90^\circ)$ est appliquée au paramètre de maille a théorique du matériau pour

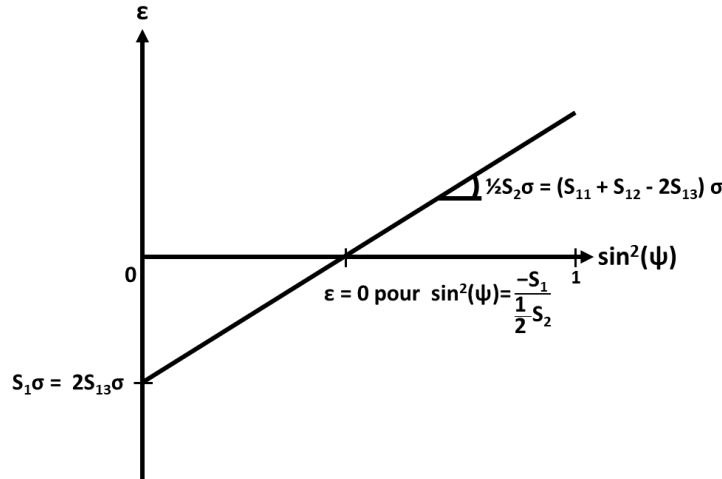


Figure A.12 : Représentation schématique d'un tracé de la déformation des plans en fonction de $\sin^2(\Psi)$ (leur inclinaison).

donner la valeur a_0 du matériau déformé. De la même manière, la déformation $\varepsilon(\Psi = 0^\circ)$ est appliquée au paramètre de maille c théorique pour donner c_0 .

Pour conduire cette analyse pour un alliage d'InGaN de composition inconnue, le calcul de la déformation associée aux différents plans (hkl) est dans un premier temps réalisé par rapport aux valeurs d_{hkl}^0 du GaN. Le tracé n'est pas correct et la déformation ε n'est pas nulle en $\sin^2(\Psi) = \frac{-S_1}{\frac{1}{2}S_2}$. Cette valeur de déformation non-nulle est donc appliquée à la valeur du paramètre de maille a théorique du GaN pour en déduire une approximation du paramètre de maille a de l'InGaN en question. La valeur du paramètre de maille c de l'InGaN est calculée en prenant un rapport c/a égal à celui du GaN. Ces paramètres de mailles permettent de remonter à une approximation de la concentration en In de l'alliage d'InGaN. Les valeurs théoriques a et c d'un alliage d'InGaN à la concentration approximée sont réutilisées pour un nouveau calcul de déformation et donc un nouveau tracé (nouvelle valeur de rapport c/a). L'opération est renouvelée jusqu'à ne plus observer de variation dans les paramètres de mailles obtenus. Une estimation de la concentration est alors recueillie en plus de la contrainte dans le film grâce au coefficient directeur de la droite tracée.

5.3 Diffraction électronique

Dans le cas de la diffraction des électrons, la longueur d'onde associée à ces derniers est reliée à leur masse et leur vitesse par la relation de De Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad (\text{A.16})$$

avec h la constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s), m la masse d'un électron ($9,1094 \cdot 10^{-31}$ kg), v la vitesse de l'électron. La vitesse de l'électron peut être calculée en déterminant son énergie cinétique pour une tension d'accélération donnée sachant :

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = qV \quad (\text{A.17})$$

Ainsi, la vitesse de l'électron vaut :

$$v = \sqrt{\frac{2qV}{m}} \quad (\text{A.18})$$

avec q la charge d'un électron ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C), V la tension d'accélération (en Volts).

Deux techniques principales se distinguent en diffraction électronique : la diffraction d'électrons lents (LEED, de l'anglais *low energy electron diffraction*) et la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED, de l'anglais *reflection high-energy electron diffraction*). Pour la première technique, un faisceau d'électrons d'énergie généralement comprise en 50 et 200 eV est focalisé sur la surface de l'échantillon avec un certains angle par rapport à la normale. La faible énergie des électrons conduit à une faible profondeur de pénétration de ces derniers dans le matériau (inférieure à 1 nm). En RHEED, les électrons ont une énergie bien supérieure ($E > 1$ keV) et le faisceau est placé en incidence rasante avec l'échantillon. Ceci conduit encore une fois à une faible profondeur de pénétration des électrons. Les configurations de mesures pour ces deux techniques sont présentées en figure A.13.

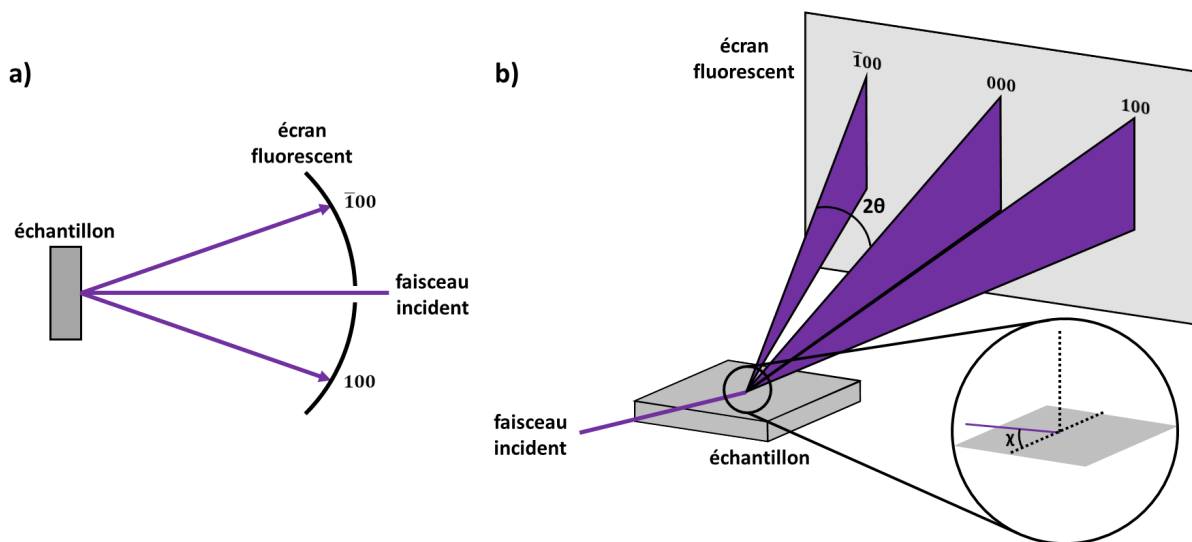


Figure A.13 : Représentations schématiques des configurations de mesures en (a) LEED et (b) en RHEED.

Ainsi, avec ces deux techniques, seuls les plans atomiques perpendiculaires à la surface peuvent donc être sondés. La diffraction est donc en 2D et la construction d'Ewald associée se fait avec des barreaux plutôt que des nœuds. Un exemple est donné en figure A.14. L'augmentation de l'énergie des électrons (donc de la tension d'accélération) permet d'augmenter le nombre de plans observés simultanément par diffraction. De plus, cette augmentation conduit à la diminution des distances entre les réflexions observées.

En LEED, le cliché de diffraction présente des tâches de diffraction sur l'écran fluorescent représentant directement le réseau réciproque de la surface observée. En RHEED, la diffraction des plans atomiques donne lieu à la formation de traits verticaux sur l'écran fluorescent. Ces deux techniques sont très sensibles à l'état de surface de l'échantillon. En LEED, une rugosification de la surface entraîne une extinction progressive du cliché. En RHEED, une rugosification de la

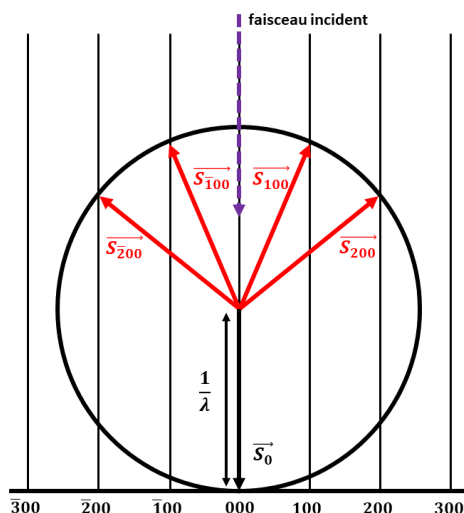


Figure A.14 : Représentation schématique de la construction d'Ewald pour la diffraction électronique (LEED et RHEED).

surface amène le faisceau incident à traverser les aspérités (ou îlots) en surface de l'échantillon grâce à la grande énergie des électrons utilisés. La diffraction a donc lieu par transmission dans le volume de matériau traversé. Le cliché obtenu est ainsi un réseau de points représentant une coupe transversale (perpendiculaire à la surface de l'échantillon) dans le réseau réciproque du matériau. Pour les deux techniques, lors de l'apparition d'un désordre cristallin dans le plan de l'échantillon, les motifs de diffraction (point en LEED ou traits en RHEED) se transforment en arcs de cercle.

6 Microscopie électronique

La microscopie électronique consiste en l'utilisation d'un faisceau incident d'électrons pour l'observation de la surface ou du volume d'un échantillon. Ce faisceau est focalisé à l'aide d'aimants et bobines disposés au sein d'une colonne analogiquement aux lentilles d'un microscope optique. De par la nature diverse des interactions possibles entre les électrons et la matière, dont une description est représentée en figure A.15, la microscopie électronique permet une grande possibilité de modes d'imagerie [360, 361]. La dimension du volume d'interaction entre l'échantillon et le faisceau d'électrons dépend de la nature chimique des éléments présents dans le matériau.

6.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

En microscopie électronique à balayage (MEB), un faisceau d'électrons est focalisé et balaye la surface d'un échantillon selon une aire d'analyse définie. Par cette technique, la génération d'électrons secondaires, arrachés du matériau par le faisceau primaire, sert à la formation d'images de la topographie de surface de l'échantillon. Deux détecteurs principaux sont utilisés pour l'acquisition de signal provenant de ces électrons. D'un côté, le détecteur Everhard-Thornley, disposé hors de l'alignement colonne-échantillon et incliné par rapport au faisceau incident,

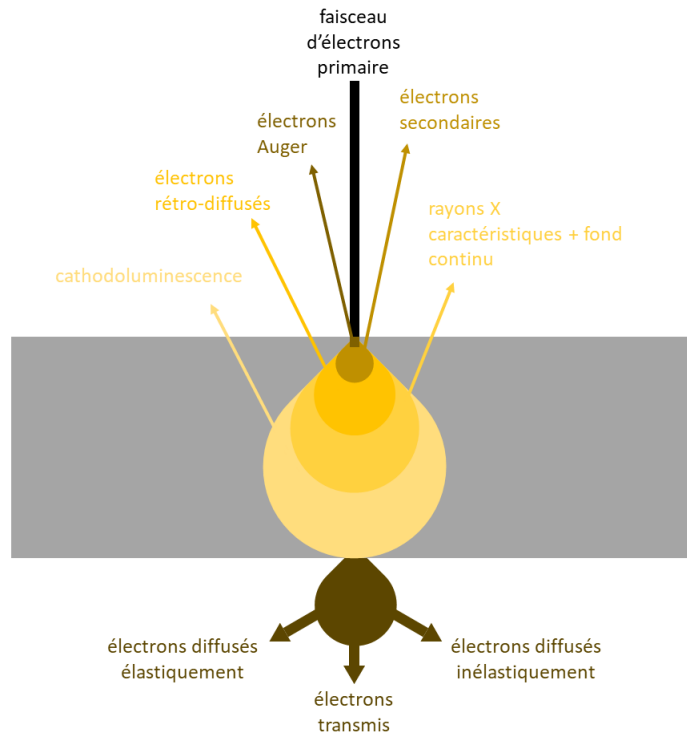


Figure A.15 : Représentation schématique du volume d'interaction entre un faisceau d'électrons incident et un matériau et des différents rayonnement émis, diffusés ou transmis.

permet de capter les électrons secondaires et retro-diffusés lorsqu'il est polarisé. De l'autre, on retrouve un détecteur interne à la colonne électronique donc aligné avec la direction du faisceau électronique. Uniquement les électrons secondaires de plus faible énergie sont détectés par ce dernier [362]. La quantité d'électrons secondaires de plus faible énergie extraits de la surface de l'échantillon dépend de son travail de sortie. Les images acquises avec le détecteur interne à la colonne renseignent donc sur les disparités de travail de sortie de l'échantillon. Dans le cas du graphène, cela permet l'identification du nombre de couches de carbones superposées localement [363, 364]. Les électrons rétrodiffusés (BSE, de l'anglais *backscattered electrons*) proviennent de la diffusion quasi élastique (avec une faible perte d'énergie) des électrons du faisceau incident par les atomes de l'échantillon étudié. Ce phénomène de diffusion est d'autant plus important à mesure que le numéro atomique des éléments concernés augmente. Une image en électrons rétrodiffusés permet ainsi de donner un aperçu des différences de nature chimique présentes dans un matériau. Des différences de composition peuvent être observées selon une variation du contraste au sein de l'image, avec les zones les plus claires correspondant à des éléments chimiques plus lourds que dans des zones sombres. Les informations quant aux numéros atomiques moyens correspondant aux différents contrastes d'une image d'électrons rétrodiffusés restent néanmoins relatives. D'autre part, les électrons rétrodiffusés en direction de la surface de l'échantillon forment un faisceau d'électrons pouvant entrer en conditions de diffraction avec des plans atomiques du réseau cristallin satisfaisant la loi de Bragg. Ces électrons diffractés forment des cônes de diffraction émergent de la surface de l'échantillon et dont l'intersection avec un

écran phosphorescent forme des lignes dites de Kikuchi. Le motif créé par ces différentes lignes rend compte de l'orientation cristalline du matériau dans la zone étudiée. Lors d'un balayage de la surface de l'échantillon, une acquisition de tels motifs de diffraction permet de réaliser une cartographie de diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD, de l'anglais *electron backscatter diffraction*) révélant les différences d'orientations cristallines du matériau étudié. Généralement, deux voire trois cartographies sont générées pour représenter les variations d'orientations selon la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon (cartographie Z) et selon une ou deux directions parallèles au plan de l'échantillon (cartographie X et/ou Y). Il est alors possible d'étudier les inhomogénéités d'orientation d'un film mince selon sa direction de croissance (son axe c par exemple), qui représente l'inclinaison des différents grains par rapport à la surface, ainsi que ces inhomogénéités dans le plan de l'échantillon, qui correspond à la désorientation rotationnelle de ces grains. Une cartographie de qualité de motif de diffraction peut être obtenue en mesurant le contraste d'intensité entre les lignes de Kikuchi et le fond continu. Elle renseigne sur l'intensité de diffraction localement et permet de révéler des joints de grains ainsi que des zones amorphes avec un contraste noir. D'autres interactions électron-matière sont responsables de l'émission d'électrons Auger et de rayons X dépendant de la nature chimique des atomes présents dans le matériau. Les techniques d'imageries et de spectroscopies associées en MEB n'ont cependant pas été utilisées et ne seront pas décrites ici. Enfin, l'émission de photons due au phénomène de cathodoluminescence sera présentée en Annexes.7.2.

6.2 Microscopie électronique en transmission (TEM-STEM)

En microscopie électronique en transmission (MET ou TEM, de l'anglais *transmission electron microscopy*), l'imagerie repose sur la collecte des électrons traversant le volume de l'échantillon et diffusés en direction de détecteurs annulaires dont la position varie en fonction du type d'imagerie. Le faisceau incident d'électrons peut balayer l'échantillon, on parle alors de STEM (scanning transmission electron microscopy). C'est la technique utilisée dans cette thèse. L'épaisseur de l'échantillon se doit d'être de l'ordre de 100 nm ou moins afin qu'une quantité suffisante d'électrons puissent traverser le matériau. De ce fait, une préparation spécifique est généralement requise afin d'amincir l'échantillon entier par polissage ou bien le prélèvement et l'amincissement d'une portion de celui-ci par faisceau d'ion focalisé (FIB, de l'anglais *focalised ion beam*). Deux types d'images ont été acquises en STEM correspondant à la détection d'électrons à différents angles dont une représentation est donnée en figure A.16. La transmission directe et la diffusion d'électrons à des petits angles conduit à la formation d'images en champ clair (BF, de l'anglais *bright field*). Le fond clair de l'image est formé par le faisceau directement transmis tandis que les contrastes plus sombres correspondent aux différents matériaux observés. Ce mode d'imagerie est sensible aux numéros atomiques des éléments de l'échantillon et présente ainsi un contraste en conséquence. Néanmoins, le contraste observé dépend aussi de l'intensité de diffraction des électrons traversant le matériau par divers plans cristallins de ce dernier en fonction de son orientation par rapport au faisceau. La détermination de la différence de masse atomique entre deux zones de contrastes différents n'est pas sans équivoque. A contrario, l'observation de défauts structuraux tels que des dislocations est renforcée de part la sensibilité à l'intensité de

diffraction des électrons. Un deuxième type d'imagerie en champ sombre (HAADF, high-angle annular dark field) reposant sur la collection d'électrons diffusés à plus grand angle est utilisé. Sa sensibilité au numéro atomique des espèces est accrue. Le contraste observé sur de telles images permet de discriminer avec plus de certitudes différentes zones de contrastes en fonction du numéro atomique moyen correspondant. Les deux types d'imageries en champ sombre et champ clair produisent des images de contrastes opposés. Sur une image en champ sombre, un contraste plus clair indique un numéro atomique moyen plus élevé que dans une zone sombre.

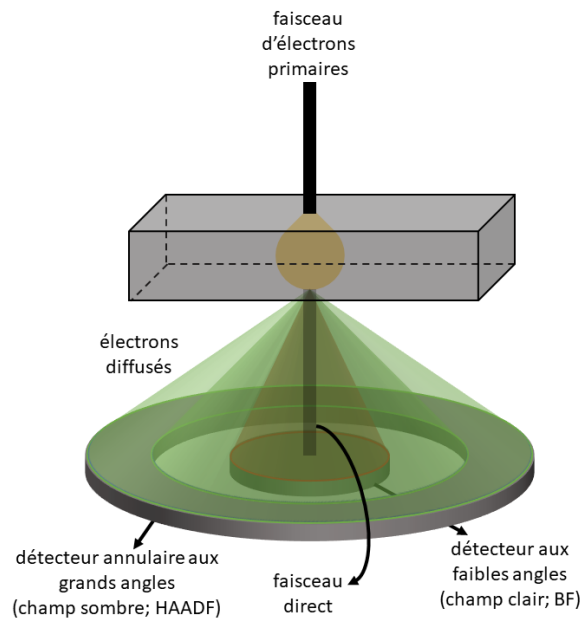


Figure A.16 : Représentation schématique de la configuration de collecte des électrons en fonction du mode d'imagerie pour différents angles de diffusion des électrons traversant le matériau. Ici, BF (de l'anglais *bright field*) signifie la détection pour l'imagerie en champ clair et HAADF (de l'anglais *high-angle annular dark field*) correspond à l'imagerie en champ sombre.

La microscopie électronique en transmission permet d'atteindre une résolution d'image à l'échelle atomique grâce aux faibles longueurs d'ondes associées aux électrons pour des énergies de plusieurs milliers d'électronvolts. Une image de haute résolution en TEM permet une observation directe de la position de rangées atomiques lorsque le matériau étudié est orienté selon une direction cristalline particulière. Le réseau réciproque d'un matériau correspondant à une transformée de Fourier du réseau direct, il est possible d'obtenir une construction de ce réseau réciproque en effectuant une transformée de Fourier d'une image en TEM/STEM. Il en résulte une image présentant un réseau de points correspondant chacun à un plan réticulaire du cristal observé. Après indexation de cette représentation du réseau réciproque, il est possible d'en déduire l'orientation d'un cristal par rapport à la direction d'observation.

7 Mesures optiques

7.1 Photoluminescence (PL)

La photoluminescence (PL) consiste en l'excitation des électrons de la bande de valence d'un matériau vers sa bande de conduction par l'absorption de photons. Ces électrons peuvent se recombiner avec des trous disponibles dans le matériau donnant lieu à l'émission d'un photon. Dans le cas d'un matériau semi-conducteur, l'énergie de ce photon est directement reliée à son énergie de bande interdite. Néanmoins, l'énergie du photon n'est pas exactement égale à celle de la bande interdite sous l'effet du décalage de Stokes [365]. L'énergie d'émission observée pour un matériau est inférieure à son énergie d'absorption, qui elle, correspond à la valeur de l'énergie de la bande interdite. Il est nécessaire de prendre en compte ce décalage énergétique afin de déduire l'énergie de la bande interdite d'un semi-conducteur à partir de mesures en PL. Les spectres de PL présentés dans le cadre de cette thèse ont été acquis à l'aide d'un spectromètre équipé d'un réseau de diffraction de 150 tr.mm^{-1} . Un laser à argon doublé en fréquence a été utilisé pour une énergie d'excitation de 5,08 eV (244 nm).

7.2 Cathodoluminescence (CL)

Le principe de la cathodoluminescence (CL) est similaire à celui de la PL à la différence près que l'excitation du matériau s'effectue par l'exposition à un flux d'électrons. Elle ne représente qu'une partie des conséquences des interactions électron-matières possibles (cf. Annexes.6). Les paires électron-trous générés dans le matériau résultent d'interactions inélastiques avec le faisceau d'électrons incident. La CL s'opère dans un MEB. Il est donc possible d'acquérir une image MEB afin d'observer la surface de l'échantillon pour ensuite effectuer des mesures de CL. Trois mesures sont en général réalisables. Premièrement, il est possible d'acquérir un spectre de CL moyen correspondant à toute la zone d'observation ou une partie de celle-ci en MEB. Il est aussi de faire l'acquisition d'un spectre en un point localisé de l'échantillon. Enfin, la CL permet de réaliser une cartographie de spectres sur une zone d'analyse définie en MEB. Sur une telle cartographie, un spectre de CL est acquis en chaque pixel de l'image MEB lors du balayage. Une correspondance spatiale entre l'émission CL et la morphologie de surface de l'échantillon peut être effectuée. L'avantage de la CL par rapport à la PL réside dans sa résolution spatiale bien meilleure grâce à l'utilisation d'électrons. La résolution spatiale est définie par le volume d'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon, qui dépend de l'énergie des électrons du faisceau incident. Une cartographie de CL peut être représentée selon plusieurs aspects. Une cartographie d'intensité (dite panchromatique) révèle l'intensité maximale d'émission en chaque point de mesure. D'une manière similaire, il est courant de représenter une ou plusieurs cartographies du maximum d'intensité d'émission pour une ou plusieurs gammes de longueurs d'ondes données. Enfin, une cartographie de la longueur d'onde d'émission au maximum d'intensité est couramment utilisée pour révéler des différences de compositions ou de relaxation notamment dans le cas de l'InGaN. Les mesures en CL présentées ici ont été effectuées avec un MEB Rosa de l'entreprise Attolight équipé d'un système de télescope de Cassegrain pour la collection des photons. Une énergie d'électrons de 3 keV est utilisée comme source d'excitation pour une taille de

sonde inférieure à 3 nm. Les spectres sont acquis à l'aide d'un réseau de diffraction de 150 tr.mm^{-1} et d'une caméra CCD (de l'anglais *charge coupled device*). Toutes les mesures ont été effectuées à 10 K à l'aide d'un refroidissement à l'hélium liquide. La figure A.17 représente la dimension du volume d'interaction des électrons d'un faisceau similaire aux conditions expérimentales utilisées avec un alliage d'InGaN à 10 % d'In.

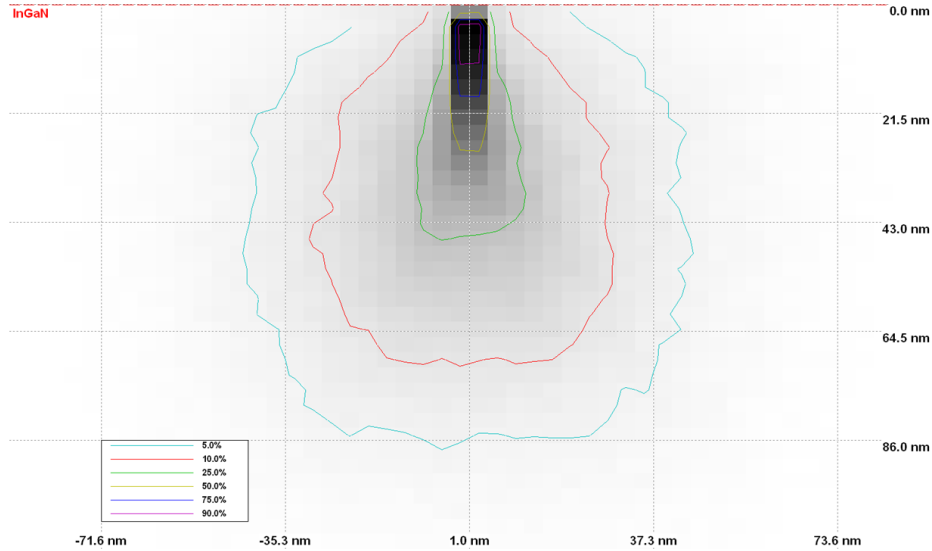


Figure A.17 : Simulation Monte-Carlo réalisée avec le logiciel CASINO ("Monte-Carlo simulation of electron trajectory in solids", développé par l'université de Sherbrooke) du volume d'interaction d'un faisceau d'électrons d'une énergie de 3 keV et de 3 nm de diamètre avec un alliage d'InGaN avec 10 % d'In. Les différentes lignes de couleurs indiquent la quantité d'énergie restante des électrons (en pourcentage de leur énergie initiale) en fonction de leur profondeur de pénétration dans le matériau.

8 Microscopie électronique par photo-émission (PEEM)

La microscopie électronique par photo-émission (PEEM, de l'anglais *photoemission electron microscopy*) repose sur l'effet photoélectrique. Lors de l'absorption d'un photon d'énergie E_0 par un matériau, tout électron dont l'énergie de liaison (E_L) est inférieure à celle du rayonnement peut être arraché. Des longueurs d'ondes d'excitation dans le domaine des ultraviolets (UVs) et des rayons X (RX) sont ainsi utilisées. La différence d'énergie entre le faisceau incident et l'énergie de liaison de l'électron arraché confère une énergie cinétique à cet électron. Afin d'être extrait du matériau, l'électron doit acquérir une énergie cinétique supérieure au travail de sortie $\phi_{éch}$ de la surface de l'échantillon. Ce travail de sortie est défini par l'énergie du matériau possédant N électrons E_N et l'énergie de ce même matériau avec un déficit d'un électron E_{N-1} tout en considérant l'énergie de l'électron extrait au repos défini par le niveau du vide E_V . L'énergie E_V est définie pour distance considérée comme infinie entre l'électron extrait et la surface du matériau. Le travail de sortie s'exprime selon :

$$\phi_{éch} = (E_{N-1} + E_V) - E_N \quad (\text{A.1})$$

Dans les conditions réelles, l'extraction d'un électron de la surface ($E_N - E_{N-1}$) représente un changement d'état thermodynamique correspondant au potentiel chimique μ . Ce potentiel chimique correspond lui-même au niveau de Fermi E_F qui est l'énergie pour laquelle la probabilité d'occupation d'un état vaut 1/2. À 0 K, ce niveau correspond à la plus haute énergie d'occupation, ainsi tous les niveaux supérieurs sont vides et ceux inférieurs occupés. Les électrons proches de ce niveau sont les plus facilement extractibles. Pour un semi-conducteur intrinsèque, le niveau de Fermi se situe au milieu de l'énergie de bande interdite. Un dopage n rapprochera ce niveau de la bande de conduction tandis qu'un dopage p le rapprochera dans la bande de valence. Le travail de sortie s'exprime au final en fonction de E_F par :

$$\phi_{éch} = E_V - E_F \quad (\text{A.2})$$

On exprime alors l'énergie cinétique E_c de l'électron arraché du matériau par :

$$E_c = E_0 - E_L - \phi_{éch} \quad (\text{A.3})$$

Deux représentations schématiques de ce processus d'extraction d'électron sont présentées en figure A.18.a,b. Trois types de photo-électrons sont émis par ce procédé :

- les électrons secondaires, résultant de collisions inélastiques des photo-électrons dans le matériau, possèdent les énergies cinétiques les plus faibles et l'étude de leur seuil de photo-émission renseigne directement sur le travail de sortie de la surface ;
- les électrons de cœur dont l'énergie est dépendante de la nature des éléments présents dans le matériau ainsi que leur environnement chimique ;
- les électrons de valence, aux plus hautes énergies cinétiques, proviennent d'états proches du niveau de Fermi et permettent l'étude de la structure de bande en surface de l'échantillon.

Ces différents types d'électrons sont mis en évidence en figure A.18.c en fonction de leur énergie cinétique.

La microscopie de photo-émission d'électrons s'effectue sous ultra-vide selon plusieurs modes d'acquisition possibles. Le premier mode d'utilisation est le mode microscopique direct qui consiste simplement en l'acquisition des électrons secondaires provenant de la surface afin de reconstituer une image de la topographie de surface à l'instar d'un MEB. Néanmoins, aucun balayage n'est nécessaire car l'échantillon est la source des électrons. L'acquisition se fait en plein champ. Le second mode est le mode micro-spectroscopique avec lequel il est possible de mesurer le spectre de photo-émission (cf. figure A.18.b) de l'échantillon selon le champ de vue du microscope. Enfin, il existe un mode spectro-microscopique pour lequel une série d'images d'intensité de photo-émission de la surface est réalisée pour différentes énergies cinétiques de photo-émission grâce à un filtrage énergétique des électrons (cf. figure A.19). Ainsi, pour chaque pixel une courbe d'intensité de photo-émission en fonction de l'énergie cinétique des électrons collectés E_c peut

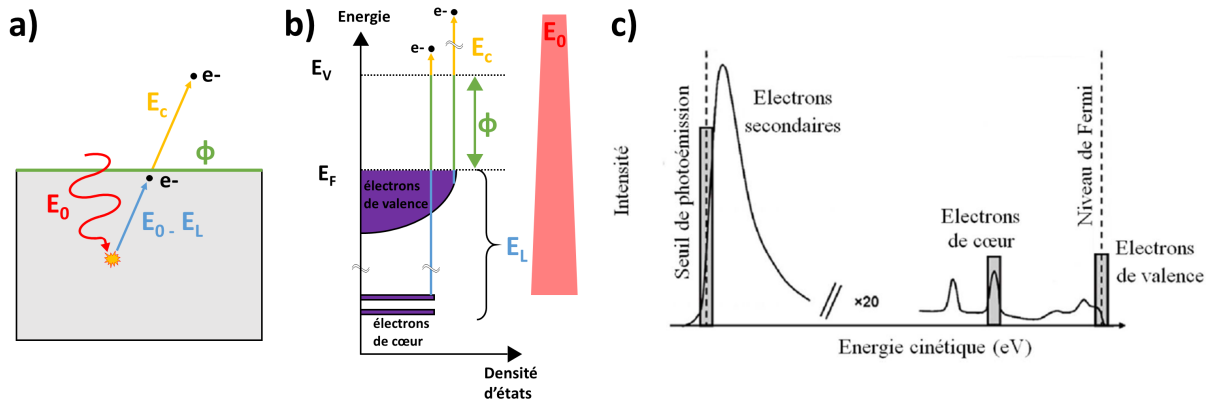


Figure A.18 : (a) Représentation schématique du processus de génération d'un photo-électron au sein d'un matériau et des énergies mises en jeu. La flèche ondulée rouge représente les photons incidents d'énergie E_0 . L'étincelle jaune indique l'arrachement d'un électron se dirigeant vers la surface selon la flèche bleue avec une énergie $E_0 - E_L$ (son énergie de liaison). Il est extrait du matériau avec une énergie E_c après retranchement du travail de sortie de surface ϕ en vert. (b) Représentation schématique en terme d'énergie de la génération de photo-électrons au sein d'un matériau. Les énergies et les couleurs représentées correspondent à celles décrites en (a). (c) Graphique schématique des différents types électrons photo-émis en fonction de leur énergie cinétique [366].

être tracée. Cette énergie cinétique est habituellement exprimée par rapport à l'énergie de Fermi par $E_c = E - E_F$. Le travail de sortie local correspond alors au seuil de photo-émission qui n'est autre que l'énergie cinétique minimale à partir de laquelle des électrons photo-émis sont collectés. Ce seuil de photo-émission est déterminé en calculant l'interception entre une régression linéaire du signal acquis pour les plus faibles énergies cinétiques d'électrons collectés et l'axe des abscisses. Il est alors possible de générer une cartographie de travail de sortie pour chaque pixel la zone d'analyse.

D'autre part, la configuration d'un microscope électronique par photo-émission, exposée en figure A.20.a, permet de connaître la direction angulaire prise par les électrons émis en fonction de l'angle avec le faisceau lumineux incident. La direction angulaire d'un électron associée à son énergie permet de connaître sa quantité de mouvement. L'angle Φ renseigne ainsi sur la quantité de mouvement dans le plan de l'échantillon de l'électron émis. Cette quantité de mouvement est conservée par rapport à celle de l'électron au sein du matériau. Pour un champ d'analyse donné, en sélectionnant une énergie cinétique des électrons observés, il est alors possible d'obtenir une image résolue en quantité de mouvement à partir de la distribution angulaire et l'énergie des électrons collectés. En réalisant une série d'acquisitions à différentes énergies cinétiques jusqu'à atteindre l'énergie cinétique maximum de photo-émission correspondant au niveau de Fermi ($E - E_F = 0$), il est possible de reconstituer la structure de bande en surface de l'échantillon, chaque image étant une coupe en énergie à travers la structure de bande dans l'espace réciproque. On parle alors de k-PEEM du fait de la résolution de l'image selon la quantité de mouvement. La figure A.20.b,c met en évidence l'acquisition de deux images en k-PEEM pour une monocouche de graphène à deux énergies cinétiques d'observation [312]. On retrouve la position du point

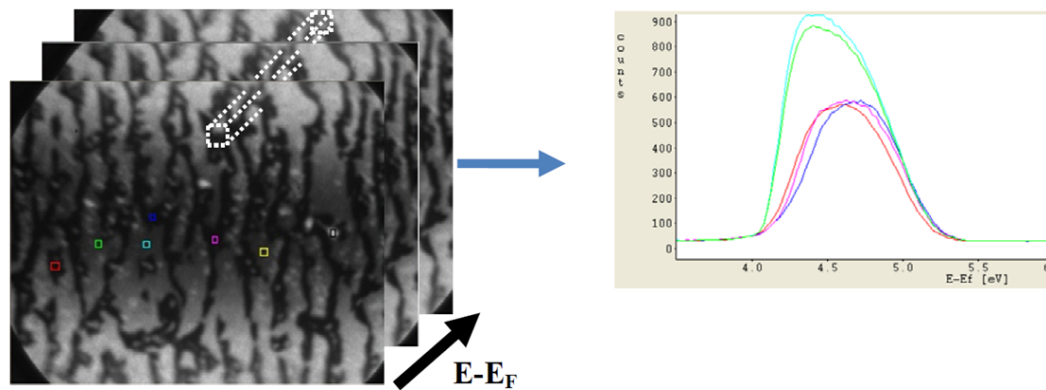


Figure A.19 : Exemple du principe de mesure de spectro-microscopie filtrée en énergie pour la détermination du travail de sortie. Une série d'images (sur la gauche) d'intensité d'émission est acquise pour différentes énergies cinétiques croissantes $E - E_F$. La gamme d'énergie cinétique sélectionnée permet de ne s'intéresser qu'aux électrons secondaires émis. L'intensité en chaque pixel de la série d'images permet de reconstruire un spectre d'intensité d'émission en fonction de $E - E_F$ (sur la droite). L'intersection avec l'axe des abscisses de la régression linéaire de la courbe au seuil niveau du seuil d'émission donne la valeur du travail de sortie. [367]

de Dirac correspondant à l'intersection des cônes de Dirac à une énergie de 0,5 eV en dessous du niveau de Fermi. Cela évoque donc un dopage n de la couche étudiée. D'autre part, la morphologie de cônes adoptée par les bandes est révélée pour une observation à 2 eV sous le niveau de Fermi.

Des éléments complémentaires concernant la microscopie électronique par photo-émission d'un point de vue théorique mais aussi expérimental peuvent être trouvées dans la littérature [366, 368]. Dans cette thèse, un microscope NanoESCA équipé d'une source de rayons X exploitant une raie caractéristique de l'hélium (He I à $E = 21,22$ eV) a été utilisé.

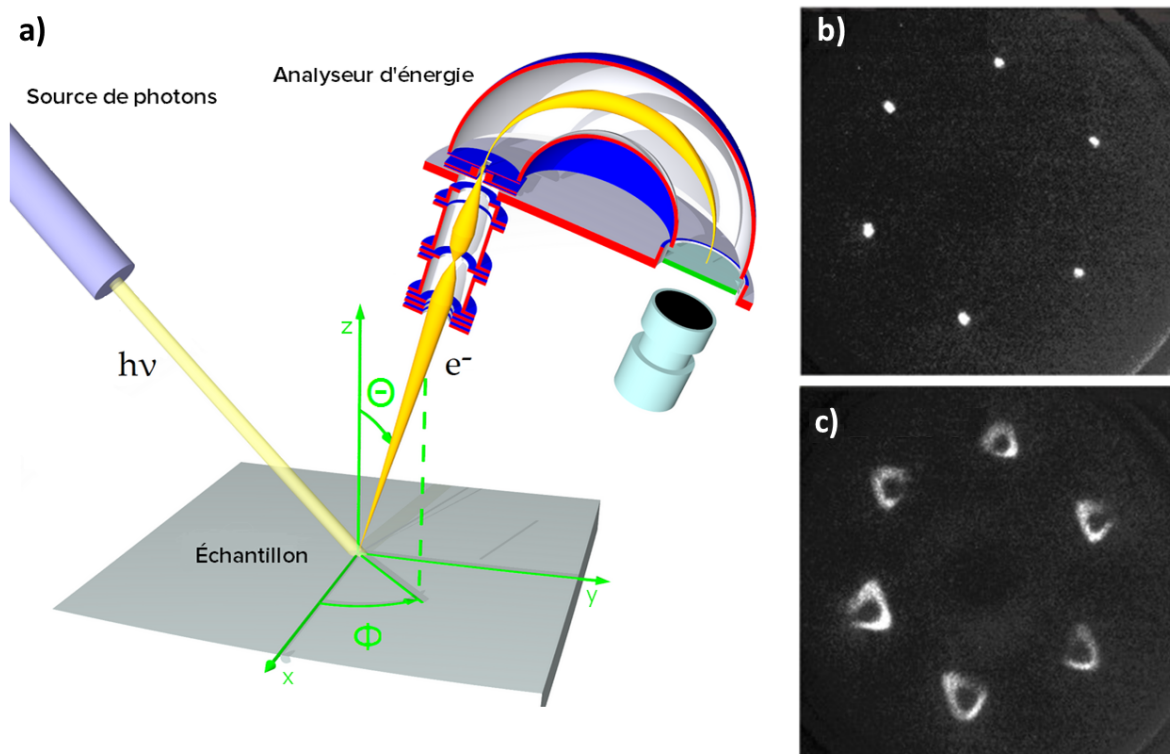


Figure A.20 : (a) Représentation schématique de la configuration d'un appareillage pour la réalisation de mesures en PEEM. Les angles de sorties Φ et Θ d'un électron photo-émis sont mis en évidence en vert. (b-c) Images résolues en quantité de mouvement de la distribution électronique d'une monocouche de graphène à deux énergies d'observation respectives de 0,5 eV et 2 eV en dessous du niveau de Fermi [312].

Bibliographie

- [1] Bernard Gil, editor. *III-Nitride Semiconductors and their Modern Devices*. Series on Semiconductor Science and Technology. Oxford, 2013. doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199681723.001.0001.
- [2] 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*, 43(35) :354002, 2010. doi.org/10.1088/0022-3727/43/35/354002.
- [3] G. Zissis and P. Bertoldi. Status of LED-Lighting world market in 2017. JRC Technical Reports, European Commission, Ispra, 2018. <https://e3p.jrc.ec.europa.eu/publications/status-led-lighting-world-market-2017>.
- [4] T. Wu, C. Sher, Y. Lin, C. Lee, S. Liang, Y. Lu, S. Huang Chen, W. Guo, H. Kuo, and Z. Chen. Mini-LED and Micro-LED : Promising Candidates for the Next Generation Display Technology. *Applied Sciences*, 8(9) :1557, 2018. doi.org/10.3390/app8091557.
- [5] Y. Huang, E. Hsiang, M. Deng, and S. Wu. Mini-LED, Micro-LED and OLED displays : present status and future perspectives. *Light : Science & Applications*, 9(1) :105, 2020. doi.org/10.1038/s41377-020-0341-9.
- [6] L. Svilainis. 22 - LEDs for projectors. In JianJang Huang, Hao-Chung Kuo, and Shyh-Chiang Shen, editors, *Nitride Semiconductor Light-Emitting Diodes (LEDs) (Second Edition)*, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, pages 737–760. 2018. doi.org/10.1016/B978-0-08-101942-9.00022-8.
- [7] Y. Huang, G. Tan, F. Gou, M. Li, S. Lee, and S. Wu. Prospects and challenges of mini-LED and micro-LED displays. *Journal of the Society for Information Display*, 27(7) :387–401, 2019. doi.org/10.1002/jsid.760.
- [8] E. Virey and N. Baron. 45-1 : Status and Prospects of microLED Displays. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 49(1) :593–596, 2018. doi.org/10.1002/sdtp.12415.
- [9] M. Broell, P. Sundgren, A. Rudolph, W. Schmid, A. Vogl, and M. Behringer. New developments on high-efficiency infrared and InGaAlP light-emitting diodes at OSRAM Opto Semiconductors. In *Light-Emitting Diodes : Materials, Devices, and Applications for Solid State Lighting XVIII*, volume 9003, pages 42–47, 2014. doi.org/10.1117/12.2039078.
- [10] J. Phillips, M. Coltrin, M. Crawford, A. Fischer, M. Krames, R. Mueller-Mach, G. Mueller, Y. Ohno, L. Rohwer, J. Simmons, and J. Tsao. Research challenges to ultra-efficient inorganic solid-state lighting. *Laser & Photonics Reviews*, 1(4) :307–333, 2007. doi.org/10.1002/lpor.200710019.

- [11] X. Zhou, P. Tian, C. Sher, J. Wu, H. Liu, R. Liu, and H. Kuo. Growth, transfer printing and colour conversion techniques towards full-colour micro-LED display. *Progress in Quantum Electronics*, 71 :100263, 2020. doi.org/10.1016/j.pquantelec.2020.100263.
- [12] H. Lin, C. Sher, D. Hsieh, X. Chen, H. Chen, T. Chen, K. Lau, C. Chen, C. Lin, and H. Kuo. Optical cross-talk reduction in a quantum-dot-based full-color micro-light-emitting-diode display by a lithographic-fabricated photoresist mold. *Photonics Research*, 5(5) :411–416, 2017. doi.org/10.1364/PRJ.5.000411.
- [13] F. Gou, E. Hsiang, G. Tan, Y. Lan, C. Tsai, and S. Wu. Tripling the Optical Efficiency of Color-Converted Micro-LED Displays with Funnel-Tube Array. *Crystals*, 9(1) :39, 2019. doi.org/10.3390/cryst9010039.
- [14] T. Gessmann and E. Schubert. High-efficiency AlGaInP light-emitting diodes for solid-state lighting applications. *Journal of Applied Physics*, 95(5) :2203–2216, 2004. doi.org/10.1063/1.1643786.
- [15] J. Oh, S. Lee, Y. Moon, J. Moon, S. Park, K. Hong, K. Song, C. Oh, J. Shim, H. Jeong, J. Song, H. Amano, and T. Seong. Light output performance of red AlGaInP-based light emitting diodes with different chip geometries and structures. *Optics Express*, 26(9) :11194–11200, 2018. doi.org/10.1364/OE.26.011194.
- [16] B. Damilano and B. Gil. Yellow–red emission from (Ga,In)N heterostructures. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 48(40) :403001, 2015. doi.org/10.1088/0022-3727/48/40/403001.
- [17] F. Yam and Z. Hassan. InGaN : An overview of the growth kinetics, physical properties and emission mechanisms. *Superlattices and Microstructures*, 43(1) :1–23, 2008. doi.org/10.1016/j.spmi.2007.05.001.
- [18] Z. Li, S. Tripathy, P. Lai, and H. Choi. Effect of indium content on performance and reliability of InGaN/GaN light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, 106(9) :094507, 2009. doi.org/10.1063/1.3253754.
- [19] S. Pasayat, C. Gupta, M. Wong, R. Ley, M. Gordon, S. DenBaars, S. Nakamura, S. Keller, and U. Mishra. Demonstration of ultra-small ($\sim 10 \mu\text{m}$) 632 nm red InGaN micro-LEDs with useful on-wafer external quantum efficiency ($>0.2\%$) for mini-displays. *Applied Physics Express*, 14(1) :011004, 2020. doi.org/10.35848/1882-0786/abd06f.
- [20] A. Dussaigne, P. Maitre, H. Haas, J. Pillet, F. Barbier, A. Grenier, N. Michit, A. Jannaud, R. Templier, D. Vaufrey, F. Rol, O. Ledoux, and D. Sotta. Full InGaN red (625 nm) micro-LED ($10 \mu\text{m}$) demonstration on a relaxed pseudo-substrate. *Applied Physics Express*, 14(9) :092011, 2021. doi.org/10.35848/1882-0786/ac1b3e.
- [21] A. Gupta, T. Sakthivel, and S. Seal. Recent development in 2D materials beyond graphene. *Progress in Materials Science*, 73 :44–126, 2015. doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.02.002.
- [22] A. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Fal’ko, K. Novoselov, S. Roche, P. Bøggild, S. Borini, F. Koppen, V. Palermo, N. Pugno, J. Garrido, R. Sordan, A. Bianco, L. Ballerini, M. Prato, E. Lidorikis, J. Kivioja, C. Marinelli, T. Ryhänen, A. Morpurgo, J. Coleman, V. Nicolosi, L. Colombo, A. Fert, M. Garcia-Hernandez, A. Bachtold, G. Schneider, F. Guinea, C. Dekker, M. Barbone, Z. Sun, C. Galiotis, A. Grigorenko, G. Konstantatos, A. Kis,

- M. Katsnelson, L. Vandersypen, A. Loiseau, V. Morandi, D. Neumaier, E. Treossi, V. Pellegrini, M. Polini, A. Tredicucci, G. Williams, B. Hong, J. Ahn, J. Kim, H. Zirath, B. Wees, H. Zant, L. Occhipinti, A. Matteo, I. Kinloch, T. Seyller, E. Quesnel, X. Feng, K. Teo, N. Rupesinghe, P. Hakonen, S. Neil, Q. Tannock, T. Löfwander, and J. Kinaret. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*, 7(11) :4598–4810, 2015. doi.org/10.1039/C4NR01600A.
- [23] T. Lei, T. Moustakas, R. Graham, Y. He, and S. Berkowitz. Epitaxial growth and characterization of zinc-blende gallium nitride on (001) silicon. *Journal of Applied Physics*, 71(10) :4933–4943, 1992. doi.org/10.1063/1.350642.
- [24] H. Okumura, K. Ohta, G. Feuillet, K. Balakrishnan, S. Chichibu, H. Hamaguchi, P. Hacke, and S. Yoshida. Growth and characterization of cubic GaN. *Journal of Crystal Growth*, 178(1) :113–133, 1997. doi.org/10.1016/S0022-0248(97)00084-5.
- [25] O. Brandt, H. Yang, B. Jenichen, Y. Suzuki, L. Däweritz, and K. Ploog. Surface reconstructions of zinc-blende GaN/GaAs(001) in plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *Physical Review B*, 52(4) :R2253–R2256, 1995. doi.org/10.1103/PhysRevB.52.R2253.
- [26] I. Vurgaftman and J. Meyer. Band parameters for nitrogen-containing semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 94(6) :3675–3696, 2003. doi.org/10.1063/1.1600519.
- [27] F. Scholz. Semipolar GaN grown on foreign substrates : a review. *Semiconductor Science and Technology*, 27(2) :024002, 2012. doi.org/10.1088/0268-1242/27/2/024002.
- [28] T. Wernicke, L. Schade, C. Netzel, J. Rass, V. Hoffmann, S. Ploch, A. Knauer, M. Weyers, U. Schwarz, and M. Kneissl. Indium incorporation and emission wavelength of polar, nonpolar and semipolar InGaN quantum wells. *Semiconductor Science and Technology*, 27(2) :024014, 2012. doi.org/10.1088/0268-1242/27/2/024014.
- [29] M. Caro, S. Schulz, and E. O’Reilly. Theory of local electric polarization and its relation to internal strain : Impact on polarization potential and electronic properties of group-III nitrides. *Physical Review B*, 88(21) :214103, 2013. doi.org/10.1103/PhysRevB.88.214103.
- [30] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt. Accurate calculation of polarization-related quantities in semiconductors. *Physical Review B*, 63(19) :193201, 2001. doi.org/10.1103/PhysRevB.63.193201.
- [31] O. Ambacher, J. Smart, J. Shealy, N. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. Schaff, L. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittmer, M. Stutzmann, W. Rieger, and J. Hilsenbeck. Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face AlGaIn/GaN heterostructures. *Journal of Applied Physics*, 85(6) :3222–3233, 1999. doi.org/10.1063/1.369664.
- [32] B. Monemar, P. Paskov, J. Bergman, A. Toropov, T. Shubina, T. Malinauskas, and A. Usui. Recombination of free and bound excitons in GaN. *physica status solidi (b)*, 245(9) :1723–1740, 2008. doi.org/10.1002/pssb.200844059.
- [33] P. Schley, R. Goldhahn, G. Gobsch, M. Feneberg, K. Thonke, X. Wang, and A. Yoshikawa. Influence of strain on the band gap energy of wurtzite InN. *physica status solidi (b)*, 246(6) :1177–1180, 2009. doi.org/10.1002/pssb.200880924.
- [34] G. Orsal, Y. Gmili, N. Fressengeas, J. Streque, R. Djerboub, T. Moudakir, S. Sundaram, A. Ougazzaden, and J. Salvestrini. Bandgap energy bowing parameter of

- strained and relaxed InGaN layers. *Optical Materials Express*, 4(5) :1030–1041, 2014. doi.org/10.1364/OME.4.001030.
- [35] S. Kazazis, E. Papadomanolaki, M. Androulidaki, M. Kayambaki, and E. Iliopoulos. Optical properties of InGaN thin films in the entire composition range. *Journal of Applied Physics*, 123(12) :125101, 2018. doi.org/10.1063/1.5020988.
- [36] J. Wu, W. Walukiewicz, K. Yu, J. Ager, E. Haller, H. Lu, and W. Schaff. Small band gap bowing in In_{1-x}Ga_xN alloys. *Applied Physics Letters*, 80(25) :4741–4743, 2002. doi.org/10.1063/1.1489481.
- [37] M. Islam, M. Kaysir, M. Islam, A. Hashimoto, and A. Yamamoto. MOVPE Growth of In_xGa_{1-x}N (x = 0.4) and Fabrication of Homo-junction Solar Cells. *Journal of Materials Science & Technology*, 29(2) :128–136, 2013. doi.org/10.1016/j.jmst.2012.12.005.
- [38] E. Sakalauskas, Ö Tuna, A. Kraus, H. Bremers, U. Rossow, C. Giesen, M. Heuken, A. Hangleiter, G. Gobsch, and R. Goldhahn. Dielectric function and bowing parameters of InGaN alloys. *physica status solidi (b)*, 249(3) :485–488, 2012. doi.org/10.1002/pssb.201100334.
- [39] I. Ho and G. Stringfellow. Solid phase immiscibility in GaInN. *Applied Physics Letters*, 69(18) :2701–2703, 1996. doi.org/10.1063/1.117683.
- [40] R. Singh, D. Doppalapudi, T. Moustakas, and L. Romano. Phase separation in InGaN thick films and formation of InGaN/GaN double heterostructures in the entire alloy composition. *Applied Physics Letters*, 70(9) :1089–1091, 1997. doi.org/10.1063/1.118493.
- [41] K. Osamura, S. Naka, and Y. Murakami. Preparation and optical properties of Ga_{1-x}In_xN thin films. *Journal of Applied Physics*, 46(8) :3432–3437, 1975. doi.org/10.1063/1.322064.
- [42] S. Karpov. Suppression of phase separation in InGaN due to elastic strain. *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, 3(1) :16, 1998. doi.org/10.1557/S1092578300000880.
- [43] L. Lymperakis, T. Schulz, C. Freysoldt, M. Anikeeva, Z. Chen, X. Zheng, B. Shen, C. Chèze, M. Siekacz, X. Wang, M. Albrecht, and J. Neugebauer. Elastically frustrated rehybridization : Origin of chemical order and compositional limits in InGaN quantum wells. *Physical Review Materials*, 2(1) :011601, 2018. doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.011601.
- [44] I. Vasileiadis, L. Lymperakis, A. Adikimenakis, A. Gkotlinakos, V. Devulapalli, C. Liebischer, M. Androulidaki, R. Hübner, T. Karakostas, A. Georgakilas, P. Komninou, E. Dimakis, and G. Dimitrakopoulos. Substitutional synthesis of sub-nanometer InGaN/GaN quantum wells with high indium content. *Scientific Reports*, 11(1) :20606, 2021. doi.org/10.1038/s41598-021-99989-0.
- [45] D. Doppalapudi, S. Basu, K. Ludwig, and T. Moustakas. Phase separation and ordering in InGaN alloys grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 84(3) :1389–1395, 1998. doi.org/10.1063/1.368251.
- [46] N. El-Masry, E. Piner, S. Liu, and S. Bedair. Phase separation in InGaN grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 72(1) :40–42, 1998. doi.org/10.1063/1.120639.
- [47] I. Park, M. Kwon, S. Baek, Y. Ok, T. Seong, S. Park, Y. Kim, Y. Moon, and D. Kim.

- Enhancement of phase separation in the InGaN layer for self-assembled In-rich quantum dots. *Applied Physics Letters*, 87(6) :061906, 2005. doi.org/10.1063/1.2008365.
- [48] T. Kelly and M. Miller. Atom probe tomography. *Review of Scientific Instruments*, 78(3) :031101, 2007. doi.org/10.1063/1.2709758.
- [49] F. Tang, T. Zhu, F. Oehler, W. Fu, J. Griffiths, F. Massabuau, M. Kappers, T. Martin, P. Bagot, M. Moody, and R. Oliver. Indium clustering in a-plane InGaN quantum wells as evidenced by atom probe tomography. *Applied Physics Letters*, 106(7) :072104, 2015. doi.org/10.1063/1.4909514.
- [50] T. Smeeton, M. Kappers, J. Barnard, M. Vickers, and C. Humphreys. Electron-beam-induced strain within InGaN quantum wells : False indium “cluster” detection in the transmission electron microscope. *Applied Physics Letters*, 83(26) :5419–5421, 2003. doi.org/10.1063/1.1636534.
- [51] K. Hiramatsu, Y. Kawaguchi, M. Shimizu, N. Sawaki, T. Zheleva, R. Davis, H. Tsuda, W. Taki, N. Kuwano, and K. Oki. The Composition Pulling Effect in MOVPE Grown InGaN on GaN and AlGaIn and its TEM Characterization. *Materials Research Society Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, 2, 1997. doi.org/10.1557/S1092578300001320.
- [52] S. Pereira, M. Correia, E. Pereira, K. O’Donnell, E. Alves, A. Sequeira, N. Franco, I. Watson, and C. Deatcher. Strain and composition distributions in wurtzite InGaN/GaN layers extracted from x-ray reciprocal space mapping. *Applied Physics Letters*, 80(21) :3913–3915, 2002. doi.org/10.1063/1.1481786.
- [53] A. Dussaigne, B. Damilano, N. Grandjean, and J. Massies. In surface segregation in InGaN/GaN quantum wells. *Journal of Crystal Growth*, 251(1) :471–475, 2003. doi.org/10.1016/S0022-0248(02)02443-0.
- [54] Y. Inatomi, Y. Kangawa, T. Ito, T. Suski, Y. Kumagai, K. Kakimoto, and A. Koukitu. Theoretical study of the composition pulling effect in InGaN metalorganic vapor-phase epitaxy growth. *Japanese Journal of Applied Physics*, 56(7) :078003, 2017. doi.org/10.7567/JJAP.56.078003.
- [55] M. Reshchikov and H. Morkoç. Luminescence properties of defects in GaN. *Journal of Applied Physics*, 97(6) :061301, 2005. doi.org/10.1063/1.1868059.
- [56] J. Neugebauer and C. Van de Walle. Gallium vacancies and the yellow luminescence in GaN. *Applied Physics Letters*, 69(4) :503–505, 1996. doi.org/10.1063/1.117767.
- [57] S. Christenson, W. Xie, Y. Sun, and S. Zhang. Carbon as a source for yellow luminescence in GaN : Isolated CN defect or its complexes. *Journal of Applied Physics*, 118(13) :135708, 2015. doi.org/10.1063/1.4932206.
- [58] M. Reshchikov, D. Demchenko, A. Usikov, H. Helava, and Y. Makarov. Carbon defects as sources of the green and yellow luminescence bands in undoped GaN. *Physical Review B*, 90(23) :235203, 2014. doi.org/10.1103/PhysRevB.90.235203.
- [59] M. Razeghi. Defects. In Manijeh Razeghi, editor, *Fundamentals of Solid State Engineering*, pages 623–640. Cham, 2019. doi.org/10.1007/978-3-319-75708-7_19.
- [60] D. Hull and D. Bacon. *Introduction to dislocations*. Amsterdam Heidelberg, 5. ed edition, 2011.

- [61] S. Srinivasan, L. Geng, R. Liu, F. Ponce, Y. Narukawa, and S. Tanaka. Slip systems and misfit dislocations in InGaN epilayers. *Applied Physics Letters*, 83(25) :5187–5189, 2003. doi.org/10.1063/1.1633029.
- [62] X. Ning, F. Chien, P. Pirouz, J. Yang, and M. Khan. Growth defects in GaN films on sapphire : The probable origin of threading dislocations. *Journal of Materials Research*, 11(3) :580–592, 1996. doi.org/10.1557/JMR.1996.0071.
- [63] R. Datta, M. Kappers, M. Vickers, J. Barnard, and C. Humphreys. Growth and characterisation of GaN with reduced dislocation density. *Superlattices and Microstructures*, 36(4) :393–401, 2004. doi.org/10.1016/j.spmi.2004.09.003.
- [64] M. Moram, C. Ghedia, D. Rao, J. Barnard, Y. Zhang, M. Kappers, and C. Humphreys. On the origin of threading dislocations in GaN films. *Journal of Applied Physics*, 106(7) :073513, 2009. doi.org/10.1063/1.3225920.
- [65] R. Liu, J. Mei, S. Srinivasan, H. Omiya, F. Ponce, D. Cherns, Y. Narukawa, and T. Mukai. Misfit Dislocation Generation in InGaN Epilayers on Free-Standing GaN. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(6L) :L549, 2006. doi.org/10.1143/JJAP.45.L549.
- [66] M. Iwaya, T. Yamamoto, D. Iida, Y. Kondo, M. Sowa, H. Matsubara, K. Ishihara, T. Takeuchi, S. Kamiyama, and I. Akasaki. Relationship between misfit-dislocation formation and initial threading-dislocation density in GaInN/GaN heterostructures. *Japanese Journal of Applied Physics*, 54(11) :115501, 2015. doi.org/10.7567/JJAP.54.115501.
- [67] S. Rhode, M. Horton, S. Sahonta, M. Kappers, S. Haigh, T. Pennycook, C. McAleese, C. Humphreys, R. Dusane, and M. Moram. Dislocation core structures in (0001) InGaN. *Journal of Applied Physics*, 119(10) :105301, 2016. doi.org/10.1063/1.4942847.
- [68] A. Mouti, J. Rouvière, M. Cantoni, J. Carlin, E. Feltin, N. Grandjean, and P. Stadelmann. Stress-modulated composition in the vicinity of dislocations in nearly lattice matched Al_xIn_{1-x}N/GaN heterostructures : A possible explanation of defect insensitivity. *Physical Review B*, 83(19) :195309, 2011. doi.org/10.1103/PhysRevB.83.195309.
- [69] T. Sugahara, M. Hao, T. Wang, D. Nakagawa, Y. Naoi, K. Nishino, and S. Sakai. Role of Dislocation in InGaN Phase Separation. *Japanese Journal of Applied Physics*, 37(10B) :L1195, 1998. doi.org/10.1143/JJAP.37.L1195.
- [70] D. Cherns, S. Henley, and F. Ponce. Edge and screw dislocations as nonradiative centers in InGaN/GaN quantum well luminescence. *Applied Physics Letters*, 78(18) :2691–2693, 2001. doi.org/10.1063/1.1369610.
- [71] T. Sugahara, H. Sato, M. Hao, Y. Naoi, S. Kurai, S. Tottori, K. Yamashita, K. Nishino, L. Romano, and S. Sakai. Direct Evidence that Dislocations are Non-Radiative Recombination Centers in GaN. *Japanese Journal of Applied Physics*, 37(4A) :L398, 1998. doi.org/10.1143/JJAP.37.L398.
- [72] J. Northrup. Theory of the (12₁₀) prismatic stacking fault in GaN. *Applied Physics Letters*, 72(18) :2316–2318, 1998. doi.org/10.1063/1.121347.
- [73] J. Moneta, E. Grzanka, H. Turski, C. Skierbiszewski, and J. Smalc-Koziorowska. Stacking faults in plastically relaxed InGaN epilayers. *Semiconductor Science and Technology*, 35(3) :034003, 2020. doi.org/10.1088/1361-6641/ab6bb1.

- [74] H. Cho, J. Lee, K. Kim, and G. Yang. Superlattice-like stacking fault and phase separation of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ grown on sapphire substrate by metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 77(2) :247–249, 2000. doi.org/10.1063/1.126939.
- [75] C. Bazioti, E. Papadomanolaki, T. Kehagias, T. Walther, J. Smalc-Koziorowska, E. Pavlidou, P. Komninou, T. Karakostas, E. Iliopoulos, and G. Dimitrakopoulos. Defects, strain relaxation, and compositional grading in high indium content InGaN epilayers grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 118(15) :155301, 2015. doi.org/10.1063/1.4933276.
- [76] Z. Liliental-Weber, K. Yu, M. Hawkrige, S. Bedair, A. Berman, A. Emara, J. Domagala, and J. Bak-Misiuk. Spontaneous stratification of InGaN layers and its influence on optical properties. *physica status solidi c*, 6(S2) :S433–S436, 2009. doi.org/10.1002/pssc.200880985.
- [77] J. Northrup, J. Neugebauer, and L. Romano. Inversion Domain and Stacking Mismatch Boundaries in GaN . *Physical Review Letters*, 77(1) :103–106, 1996. doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.103.
- [78] J. Lähnemann, U. Jahn, O. Brandt, T. Flissikowski, P. Dogan, and H. Grahn. Luminescence associated with stacking faults in GaN . *Journal of Physics D : Applied Physics*, 47(42) :423001, 2014. doi.org/10.1088/0022-3727/47/42/423001.
- [79] I. Kim, H. Park, Y. Park, and T. Kim. Formation of V-shaped pits in InGaN/GaN multiquantum wells and bulk InGaN films. *Applied Physics Letters*, 73(12) :1634–1636, 1998. doi.org/10.1063/1.122229.
- [80] X. Wu, C. Elsass, A. Abare, M. Mack, S. Keller, P. Petroff, S. DenBaars, J. Speck, and S. Rosner. Structural origin of V-defects and correlation with localized excitonic centers in InGaN/GaN multiple quantum wells. *Applied Physics Letters*, 72(6) :692–694, 1998. doi.org/10.1063/1.120844.
- [81] H. Cho, J. Lee, G. Yang, and C. Kim. Formation mechanism of V defects in the InGaN/GaN multiple quantum wells grown on GaN layers with low threading dislocation density. *Applied Physics Letters*, 79(2) :215–217, 2001. doi.org/10.1063/1.1384906.
- [82] S. Rhode, W. Fu, M. Moram, F. Massabuau, M. Kappers, C. McAleese, F. Oehler, C. Humphreys, R. Dusane, and S. Sahonta. Structure and strain relaxation effects of defects in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ epilayers. *Journal of Applied Physics*, 116(10) :103513, 2014. doi.org/10.1063/1.4894688.
- [83] F. Massabuau, P. Chen, M. Horton, S. Rhode, C. Ren, T. O’Hanlon, A. Kovács, M. Kappers, C. Humphreys, R. Dunin-Borkowski, and R. Oliver. Carrier localization in the vicinity of dislocations in InGaN . *Journal of Applied Physics*, 121(1) :013104, 2017. doi.org/10.1063/1.4973278.
- [84] James H. Edgar and Institution of Electrical Engineers, editors. *Properties of group III nitrides*. Number 11 in EMIS datareviews series. London, 1994.
- [85] C. Gallinat, G. Koblmüller, J. Brown, and J. Speck. A growth diagram for plasma-assisted molecular beam epitaxy of In-face InN . *Journal of Applied Physics*, 102(6) :064907, 2007. doi.org/10.1063/1.2781319.

- [86] T. Matsuoka. Progress in nitride semiconductors from GaN to InN—MOVPE growth and characteristics. *Superlattices and Microstructures*, 37(1) :19–32, 2005. doi.org/10.1016/j.spmi.2004.06.003.
- [87] R. Martin, P. Edwards, R. Pecharroman-Gallego, C. Liu, C. Deatcher, I. Watson, and I. O'Donnell. Light emission ranging from blue to red from a series of InGaN/GaN single quantum wells. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 35(7) :604–608, 2002. doi.org/10.1088/0022-3727/35/7/306.
- [88] E. Papadomanolaki, C. Bazioti, S. Kazazis, M. Androulidaki, G. Dimitrakopoulos, and E. Iliopoulos. Molecular beam epitaxy of thick InGaN(0001) films : Effects of substrate temperature on structural and electronic properties. *Journal of Crystal Growth*, 437 :20–25, 2016. doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.12.012.
- [89] Y. Guo, X. Liu, H. Song, A. Yang, X. Xu, G. Zheng, H. Wei, S. Yang, Q. Zhu, and Z. Wang. A study of indium incorporation in In-rich InGaN grown by MOVPE. *Applied Surface Science*, 256(10) :3352–3356, 2010. doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.11.081.
- [90] V. Chaly, B. Borisov, D. Demidov, D. Krasovitsky, Y. Pogorelsky, A. Shkurko, I. Sokolov, and S. Karpov. Indium droplet formation during molecular beam epitaxy of InGaN. *Journal of Crystal Growth*, 206(1) :147–149, 1999. doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00298-5.
- [91] T. Böttcher, S. Einfeldt, V. Kirchner, S. Figge, H. Heinke, D. Hommel, H. Selke, and P. Ryder. Incorporation of indium during molecular beam epitaxy of InGaN. *Applied Physics Letters*, 73(22) :3232–3234, 1998. doi.org/10.1063/1.122728.
- [92] M. Mesrine, N. Grandjean, and J. Massies. Efficiency of NH₃ as nitrogen source for GaN molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 72(3) :350–352, 1998. doi.org/10.1063/1.120733.
- [93] K. Harafuji. Transport of Gas-Phase Species Stored in Stagnant Volumes under a GaN Metalorganic Vapor Phase Epitaxy Horizontal Reactor. *Japanese Journal of Applied Physics*, 40(11R) :6263, 2001. doi.org/10.1143/JJAP.40.6263.
- [94] K. Rönby, H. Pedersen, and L. Ojamäe. Kinetic modeling of ammonia decomposition at chemical vapor deposition conditions. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 38(5) :050402, 2020. doi.org/10.1116/6.0000369.
- [95] W. Van der Stricht, I. Moerman, P. Demeester, L. Considine, E. Thrush, and J. Crawley. MOVPE growth optimization of high quality InGaN films. *Materials Research Society Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, 2, 1997. doi.org/10.1557/S1092578300001423.
- [96] P. Waltereit, O. Brandt, K. Ploog, M. Tagliente, and L. Tapfer. Indium Surface Segregation during Growth of (In,Ga)N/GaN Multiple Quantum Wells by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy. *physica status solidi (b)*, 228(1) :49–53, 2001. doi.org/10.1002/1521-3951(200111)228 :1<49 : :AID-PSSB49>3.0.CO ;2-C.
- [97] D. Fuhrmann, H. Jönen, L. Hoffmann, H. Bremers, U. Rossow, and A. Hangleiter. High quality, high efficiency and ultrahigh In-content InGaN QWs – the problem of thermal stability. *physica status solidi c*, 5(6) :1662–1664, 2008. doi.org/10.1002/pssc.200778575.

- [98] S. Lee, T. Sakong, W. Lee, H. Paek, M. Seon, I. Lee, O. Nam, and Y. Park. Characterization of optical and crystal qualities in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ multi-quantum wells grown by MOCVD. *Journal of Crystal Growth*, 250(1) :256–261, 2003. doi.org/10.1016/S0022-0248(02)02247-9.
- [99] H. Chen, R. Feenstra, J. Northrup, J. Neugebauer, and D. Greve. Indium incorporation and surface segregation during InGaN growth by molecular beam epitaxy : experiment and theory. *Materials Research Society Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, 6, 2001. doi.org/10.1557/S1092578300000235.
- [100] N. Grandjean, B. Damilano, and J. Massies. Group-III nitride quantum heterostructures grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 13(32) :6945–6960, 2001. doi.org/10.1088/0953-8984/13/32/305.
- [101] E. Iliopoulos, A. Georgakilas, E. Dimakis, A. Adikimenakis, K. Tsagaraki, M. Androulidaki, and N. Pelekanos. InGaN(0001) alloys grown in the entire composition range by plasma assisted molecular beam epitaxy. *physica status solidi (a)*, 203(1) :102–105, 2006. doi.org/10.1002/pssa.200563509.
- [102] K. Wang, T. Araki, K. Yu, T. Katsuki, M. Mayer, E. Alarcon-Llado, J. Ager, W. Walukiewicz, and Y. Nanishi. P-type InGaN across the entire alloy composition range. *Applied Physics Letters*, 102(10) :102111, 2013. doi.org/10.1063/1.4795718.
- [103] P. Aseev, P. Rodriguez, V. Gómez, N. Alvi, J. Manuel, F. Morales, J. Jiménez, R. García, A. Senichev, C. Lienau, E. Calleja, and R. Nötzel. Near-infrared emitting In-rich InGaN layers grown directly on Si : Towards the whole composition range. *Applied Physics Letters*, 106(7) :072102, 2015. doi.org/10.1063/1.4909515.
- [104] M. Siekacz, M. Sawicka, H. Turski, G. Cywiński, A. Khachapuridze, P. Perlin, T. Suski, M. Boćkowski, J. Smalc-Koziorowska, M. Kryśko, R. Kudrawiec, M. Syperek, J. Misiewicz, Z. Wasilewski, S. Porowski, and C. Skierbiszewski. Optically pumped 500 nm InGaN green lasers grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 110(6) :063110, 2011. doi.org/10.1063/1.3639292.
- [105] C. Chang, C. Shih, N. Chen, T. Lin, and K. Liu. In-rich $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ films by metalorganic vapor phase epitaxy. *Applied Physics Letters*, 85(25) :6131–6133, 2004. doi.org/10.1063/1.1842375.
- [106] B. Pantha, J. Li, J. Lin, and H. Jiang. Single phase $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0.25 \leq x \leq 0.63$) alloys synthesized by metal organic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 93(18) :182107, 2008. doi.org/10.1063/1.3006432.
- [107] M. Moret, B. Gil, S. Ruffenach, O. Briot, C. Giesen, M. Heuken, S. Rushworth, T. Leese, and M. Succi. Optical, structural investigations and band-gap bowing parameter of GaInN alloys. *Journal of Crystal Growth*, 311(10) :2795–2797, 2009. doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.01.009.
- [108] E. Clinton, E. Vadiée, C. Fabien, M. Moseley, B. Gunning, W. Doolittle, A. Fischer, Y. Wei, H. Xie, and F. Ponce. A review of the synthesis of reduced defect density $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ for all indium compositions. *Solid-State Electronics*, 136 :3–11, 2017. doi.org/10.1016/j.sse.2017.06.020.

- [109] O. Ambacher, M. Brandt, R. Dimitrov, T. Metzger, M. Stutzmann, R. Fischer, A. Miehr, A. Bergmaier, and G. Dollinger. Thermal stability and desorption of Group III nitrides prepared by metal organic chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 14(6) :3532–3542, 1996. doi.org/10.1116/1.588793.
- [110] R. Jones and K. Rose. Thermal stability of InN. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 48(6) :587–590, 1987. doi.org/10.1016/0022-3697(87)90057-6.
- [111] A. Bhuiyan, A. Hashimoto, and A. Yamamoto. Indium nitride (InN) : A review on growth, characterization, and properties. *Journal of Applied Physics*, 94(5) :2779–2808, 2003. doi.org/10.1063/1.1595135.
- [112] E. Piner, M. Behbehani, N. El-Masry, F. McIntosh, J. Roberts, K. Boutros, and S. Bedair. Effect of hydrogen on the indium incorporation in InGaN epitaxial films. *Applied Physics Letters*, 70(4) :461–463, 1997. doi.org/10.1063/1.118181.
- [113] A. Koukitu, T. Taki, N. Takahashi, and H. Seki. Thermodynamic study on the role of hydrogen during the MOVPE growth of group III nitrides. *Journal of Crystal Growth*, 197(1-2) :99–105, 1999. doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00894-X.
- [114] M. Bosi and R. Fornari. A study of Indium incorporation efficiency in In-GaN grown by MOVPE. *Journal of Crystal Growth*, 265(3) :434–439, 2004. doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.02.103.
- [115] J. Hwang, R. Hashimoto, S. Saito, and S. Nunoue. Development of InGaN-based red LED grown on (0001) polar surface. *Applied Physics Express*, 7(7) :071003, 2014. doi.org/10.7567/APEX.7.071003.
- [116] K. Lekhal, B. Damilano, H. Ngo, D. Rosales, P. De Mierry, S. Hussain, P. Vennéguès, and B. Gil. Strain-compensated (Ga,In)N/(Al,Ga)N/GaN multiple quantum wells for improved yellow/amber light emission. *Applied Physics Letters*, 106(14) :142101, 2015. doi.org/10.1063/1.4917222.
- [117] D. Iida, Z. Zhuang, P. Kirilenko, M. Velazquez-Rizo, M. Najmi, and K. Ohkawa. 633-nm InGaN-based red LEDs grown on thick underlying GaN layers with reduced in-plane residual stress. *Applied Physics Letters*, 116(16) :162101, 2020. doi.org/10.1063/1.5142538.
- [118] Z. Zhuang, D. Iida, M. Velazquez-Rizo, and K. Ohkawa. 630-nm red InGaN micro-light-emitting diodes ($20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$) exceeding $1\ \text{mW}/\text{mm}^2$ for full-color micro-displays. *Photonics Research*, 9(9) :1796–1802, 2021. doi.org/10.1364/PRJ.428168.
- [119] A. Dussaigne, F. Barbier, B. Damilano, S. Chenot, A. Grenier, A. Papon, B. Samuel, B. Ben Bakir, D. Vaufrey, J. Pillet, A. Gasse, O. Ledoux, M. Rozhavskaia, and D. Sotta. Full InGaN red light emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, 128(13) :135704, 2020. doi.org/10.1063/5.0016217.
- [120] A. Even, G. Laval, O. Ledoux, P. Ferret, D. Sotta, E. Guiot, F. Levy, I. Robin, and A. Dussaigne. Enhanced In incorporation in full InGaN heterostructure grown on relaxed InGaN pseudo-substrate. *Applied Physics Letters*, 110(26) :262103, 2017. doi.org/10.1063/1.4989998.
- [121] A. Dussaigne, F. Barbier, B. Samuel, A. Even, R. Templier, F. Lévy, O. Ledoux, M. Rozhavskaia, and D. Sotta. Strongly reduced V pit density on InGaNOS sub-

- strate by using InGaN/GaN superlattice. *Journal of Crystal Growth*, 533 :125481, 2020. doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125481.
- [122] R. White, M. Houry, F. Wu, S. Keller, M. Rozhavskaia, D. Sotta, S. Nakamura, and S. DenBaars. MOCVD growth of thick V-pit-free InGaN films on semi-relaxed InGaN substrates. *Semiconductor Science and Technology*, 36(1) :015011, 2020. doi.org/10.1088/1361-6641/abc51c.
- [123] T. Ozaki, M. Funato, and Y. Kawakami. Red-emitting In_xGa_{1-x}N/In_yGa_{1-y}N quantum wells grown on lattice-matched In_yGa_{1-y}N/ScAlMgO₄(0001) templates. *Applied Physics Express*, 12(1) :011007, 2018. doi.org/10.7567/1882-0786/aaf4b1.
- [124] S. Pasayat, C. Gupta, D. Acker-James, D. Cohen, S. DenBaars, S. Nakamura, S. Keller, and U. and. Fabrication of relaxed InGaN pseudo-substrates composed of micron-sized pattern arrays with high fill factors using porous GaN. *Semiconductor Science and Technology*, 34(11) :115020, 2019. doi.org/10.1088/1361-6641/ab4372.
- [125] Porotech develops ‘world’s first’ native red InGaN microdisplay. <https://optics.org/news/12/10/24>.
- [126] B. Mitchell, V. Dierolf, T. Gregorkiewicz, and Y. Fujiwara. Perspective : Toward efficient GaN-based red light emitting diodes using europium doping. *Journal of Applied Physics*, 123(16) :160901, 2018. doi.org/10.1063/1.5010762.
- [127] Bo Monemar, B. Ohlsson, N. Gardner, and L. Samuelson. Chapter Seven - Nanowire-Based Visible Light Emitters, Present Status and Outlook. In Shadi A. Dayeh, Anna Fontcuberta i Morral, and Chennupati Jagadish, editors, *Semiconductors and Semimetals*, volume 94 of *Semiconductor Nanowires II : Properties and Applications*, pages 227–271. 2016. doi.org/10.1016/bs.semsem.2015.10.002.
- [128] A. Gustafsson, Z. BI, and L. Samuelson. From InGaN pyramids to micro-LEDs characterized by cathodoluminescence. *Nano Express*, 2(1) :014006, 2021. doi.org/10.1088/2632-959X/abed3d.
- [129] R. Vadivelu, Y. Igawa, and K. Kishino. 633 nm Red Emissions from InGaN Nanocolumn Light-Emitting Diode by Radio Frequency Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 52(8S) :08JE18, 2013. doi.org/10.7567/JJAP.52.08JE18.
- [130] K. Kishino, A. Yanagihara, K. Ikeda, and K. Yamano. Monolithic integration of four-colour InGaN-based nanocolumn LEDs. *Electronics Letters*, 51(11) :852–854, 2015. doi.org/10.1049/el.2015.0770.
- [131] H. Bui, R. Velpula, B. Jain, O. Aref, H. Nguyen, T. Lenka, and H. Nguyen. Full-Color InGaN/AlGaN Nanowire Micro Light-Emitting Diodes Grown by Molecular Beam Epitaxy : A Promising Candidate for Next Generation Micro Displays. *Micromachines*, 10(8) :492, 2019. doi.org/10.3390/mi10080492.
- [132] R. Hashimoto, J. Hwang, S. Saito, and S. Nunoue. High-efficiency green-yellow light-emitting diodes grown on sapphire (0001) substrates. *physica status solidi c*, 10(11) :1529–1532, 2013. doi.org/10.1002/pssc.201300238.
- [133] T. Mukai. Recent progress in group-III nitride light-emitting diodes. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 8(2) :264–270, 2002. doi.org/10.1109/2944.999179.

- [134] T. Mukai, M. Yamada, and S. Nakamura. Characteristics of InGaN-Based UV/Blue/Green/Amber/Red Light-Emitting Diodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 38(7R) :3976, 1999. doi.org/10.1143/JJAP.38.3976.
- [135] J. Plutnar, M. Pumera, and Z. Sofer. The chemistry of CVD graphene. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(23) :6082–6101, 2018. doi.org/10.1039/C8TC00463C.
- [136] S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O. Yazyev, and A. Kis. 2D transition metal dichalcogenides. *Nature Reviews Materials*, 2(8) :1–15, 2017. doi.org/10.1038/natrevmats.2017.33.
- [137] A. Koma. Van der Waals epitaxy—a new epitaxial growth method for a highly lattice-mismatched system. *Thin Solid Films*, 216(1) :72–76, 1992. doi.org/10.1016/0040-6090(92)90872-9.
- [138] S. Bae, K. Lu, Y. Han, S. Kim, K. Qiao, C. Choi, Y. Nie, H. Kim, H. Kum, P. Chen, W. Kong, B. Kang, C. Kim, J. Lee, Y. Baek, J. Shim, J. Park, M. Joo, D. Muller, K. Lee, and J. Kim. Graphene-assisted spontaneous relaxation towards dislocation-free heteroepitaxy. 15(4) :272–276, 2020. doi.org/10.1038/s41565-020-0633-5.
- [139] Y. Kim, S. Cruz, K. Lee, B. Alawode, C. Choi, Yi Song, J. Johnson, C. Heidelberger, W. Kong, S. Choi, K. Qiao, I. Almansouri, E. Fitzgerald, J. Kong, A. Kolpak, J. Hwang, and J. Kim. Remote epitaxy through graphene enables two-dimensional material-based layer transfer. *Nature*, 544(7650) :340–343, 2017. doi.org/10.1038/nature22053.
- [140] T. Ayari, S. Sundaram, X. Li, S. Alam, C. Bishop, W. El Huni, M. Jordan, Y. Halfaya, S. Gautier, P. Voss, J. Salvestrini, and A. Ougazzaden. Heterogeneous Integration of Thin-Film InGaN-Based Solar Cells on Foreign Substrates with Enhanced Performance. *ACS Photonics*, 5(8) :3003–3008, 2018. doi.org/10.1021/acsp Photonics.8b00663.
- [141] Yi Liu, Yu Xu, B. Cao, Z. Li, En Zhao, S. Yang, C. Wang, J. Wang, and Ke Xu. Transferable GaN Films on Graphene/SiC by van der Waals Epitaxy for Flexible Devices. *physica status solidi (a)*, 216(11) :1801027, 2019. doi.org/10.1002/pssa.201801027.
- [142] K. Chung, C. Lee, and G. Yi. Transferable GaN Layers Grown on ZnO-Coated Graphene Layers for Optoelectronic Devices. *Science*, 330(6004) :655–657, 2010. doi.org/10.1126/science.1195403.
- [143] J. Kim, C. Bayram, H. Park, C. Cheng, C. Dimitrakopoulos, J. Ott, K. Reuter, S. Bedell, and D. Sadana. Principle of direct van der Waals epitaxy of single-crystalline films on epitaxial graphene. *Nature Communications*, 5(1) :4836, 2014. doi.org/10.1038/ncomms5836.
- [144] W. Kong, H. Li, K. Qiao, Y. Kim, K. Lee, Y. Nie, D. Lee, T. Osadchy, R. Molnar, D. Gaskill, R. Myers-Ward, K. Daniels, Y. Zhang, S. Sundram, Y. Yu, S. Bae, S. Rajan, Y. Shao-Horn, K. Cho, A. Ougazzaden, J. Grossman, and J. Kim. Polarity governs atomic interaction through two-dimensional materials. *Nature Materials*, 17(11) :999–1004, 2018. doi.org/10.1038/s41563-018-0176-4.
- [145] P. Gupta, A. Rahman, N. Hatui, M. Gokhale, M. Deshmukh, and A. Bhattacharya. MOVPE growth of semipolar III-nitride semiconductors on CVD graphene. *Journal of Crystal Growth*, 372 :105–108, 2013. doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.03.020.
- [146] J. Shon, J. Ohta, K. Ueno, A. Kobayashi, and H. Fujioka. Fabrication of full-color InGaN-

- based light-emitting diodes on amorphous substrates by pulsed sputtering. *Scientific Reports*, 4(1) :5325, 2014. doi.org/10.1038/srep05325.
- [147] T. Li, C. Liu, Z. Zhang, B. Yu, H. Dong, W. Jia, Z. Jia, C. Yu, L. Gan, and B. Xu. GaN epitaxial layers grown on multilayer graphene by MOCVD. *AIP Advances*, 8(4) :045105, 2018. doi.org/10.1063/1.5025899.
- [148] Z. Chen, Z. Liu, T. Wei, S. Yang, Z. Dou, Y. Wang, H. Ci, H. Chang, Y. Qi, J. Yan, J. Wang, Y. Zhang, P. Gao, J. Li, and Z. Liu. Improved Epitaxy of AlN Film for Deep-Ultraviolet Light-Emitting Diodes Enabled by Graphene. *Advanced Materials*, 31(23) :1807345, 2019. doi.org/10.1002/adma.201807345.
- [149] T. Ayari, S. Sundaram, X. Li, Y. El Gmili, P. Voss, J. Salvestrini, and A. Ougazzaden. Wafer-scale controlled exfoliation of metal organic vapor phase epitaxy grown InGaN/GaN multi quantum well structures using low-tack two-dimensional layered h-BN. *Applied Physics Letters*, 108(17) :171106, 2016. doi.org/10.1063/1.4948260.
- [150] M. Snure, G. Siegel, D. Look, and Q. Paduano. GaN and AlGaIn/GaN heterostructures grown on two dimensional BN templates. *Journal of Crystal Growth*, 464 :168–174, 2017. doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.11.088.
- [151] D. Mun, H. Bae, S. Bae, H. Lee, J. Ha, and S. Lee. Stress relaxation of GaN microstructures on a graphene-buffered Al₂O₃ substrate. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 8(4) :341–344, 2014. doi.org/10.1002/pssr.201400001.
- [152] Z. Al Balushi, T. Miyagi, Y. Lin, Ke Wang, L. Calderin, G. Bhimanapati, J. Redwing, and J. Robinson. The impact of graphene properties on GaN and AlN nucleation. *Surface Science*, 634 :81–88, 2015. doi.org/10.1016/j.susc.2014.11.020.
- [153] T. Journot, H. Okuno, N. Mollard, A. Michon, R. Dagher, P. Gergaud, J. Dijon, A. Kolobov, and B. Hyot. Remote epitaxy using graphene enables growth of stress-free GaN. 30(50) :505603, 2019. doi.org/10.1088/1361-6528/ab4501.
- [154] M. Heilmann, G. Sarau, M. Göbelt, M. Latzel, S. Sadhujan, C. Tessarek, and S. Christiansen. Growth of GaN Micro- and Nanorods on Graphene-Covered Sapphire : Enabling Conductivity to Semiconductor Nanostructures on Insulating Substrates. *Crystal Growth & Design*, 15(5) :2079–2086, 2015. doi.org/10.1021/cg5015219.
- [155] V. Kumaresan, L. Largeau, A. Madouri, F. Glas, H. Zhang, F. Oehler, A. Cavanna, A. Babichev, L. Travers, N. Gogneau, M. Tchernycheva, and J. Harmand. Epitaxy of GaN Nanowires on Graphene. *Nano Letters*, 16(8) :4895–4902, 2016. doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01453.
- [156] S. Fernández-Garrido, M. Ramsteiner, G. Gao, L. Galves, B. Sharma, P. Corfdir, G. Calabrese, Z. de Souza Schiaber, C. Pfüller, A. Trampert, J. Lopes, O. Brandt, and L. Geelhaar. Molecular Beam Epitaxy of GaN Nanowires on Epitaxial Graphene. *Nano Letters*, 17(9) :5213–5221, 2017. doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b01196.
- [157] Y. Zheng, W. Wang, Y. Li, J. Lan, Yu Xia, Z. Yang, X. He, and G. Li. Self-Integrated Hybrid Ultraviolet Photodetectors Based on the Vertically Aligned InGaIn Nanorod Array Assembly on Graphene. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(14) :13589–13597, 2019. doi.org/10.1021/acsami.9b00940.

- [158] G. Sarau, M. Heilmann, M. Bashouti, M. Latzel, C. Tessarek, and S. Christiansen. Efficient Nitrogen Doping of Single-Layer Graphene Accompanied by Negligible Defect Generation for Integration into Hybrid Semiconductor Heterostructures. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(11) :10003–10011, 2017. doi.org/10.1021/acsami.7b00067.
- [159] U. Ooe, S. Mouri, S. Arakawa, F. Abas, Y. Nanishi, and T. Araki. Metal-covered van der Waals epitaxy of gallium nitride films on graphitic substrates by ECR-MBE. *Japanese Journal of Applied Physics*, 58(SC) :SC1053, 2019. doi.org/10.7567/1347-4065/ab07ac.
- [160] P. Wallace. The Band Theory of Graphite. *Physical Review*, 71(9) :622–634, 1947. doi.org/10.1103/PhysRev.71.622.
- [161] A. Van Bommel, J. Crombeen, and A. Van Tooren. LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface. *Surface Science*, 48(2) :463–472, 1975. doi.org/10.1016/0039-6028(75)90419-7.
- [162] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva, and A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696) :666–669, 2004. doi.org/10.1126/science.1102896.
- [163] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. Marchenkov, E. Conrad, P. First, and W. de Heer. Ultrathin Epitaxial Graphite : 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(52) :19912–19916, 2004. doi.org/10.1021/jp040650f.
- [164] Y. Baskin and L. Meyer. Lattice Constants of Graphite at Low Temperatures. *Physical Review*, 100(2) :544–544, 1955. doi.org/10.1103/PhysRev.100.544.
- [165] J. Hass, W. Heer, and E. Conrad. The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20(32) :323202, 2008. doi.org/10.1088/0953-8984/20/32/323202.
- [166] A. Castro Neto, F. Guinea, N. Peres, K. Novoselov, and A. Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1) :109–162, 2009. doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109.
- [167] M. Orlita, C. Faugeras, P. Plochocka, P. Neugebauer, G. Martinez, D. Maude, A. Barra, M. Sprinkle, C. Berger, W. de Heer, and M. Potemski. Approaching the Dirac Point in High-Mobility Multilayer Epitaxial Graphene. *Physical Review Letters*, 101(26) :267601, 2008. doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.267601.
- [168] A. Mayorov, R. Gorbachev, S. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L. Ponomarenko, P. Blake, K. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi, and A. Geim. Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature. *Nano Letters*, 11(6) :2396–2399, 2011. doi.org/10.1021/nl200758b.
- [169] Z. Jiang, Y. Zhang, Y. Tan, H. Stormer, and P. Kim. Quantum Hall effect in graphene. *Solid State Communications*, 143(1) :14–19, 2007. doi.org/10.1016/j.ssc.2007.02.046.
- [170] K. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. Morozov, H. Stormer, U. Zeitler, J. Maan, G. Boebinger, P. Kim, and A. Geim. Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene. *Science*, 315(5817) :1379–1379, 2007. doi.org/10.1126/science.1137201.
- [171] Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, and P. Jarillo-

- Herrero. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. *Nature*, 556(7699) :43–50, 2018. doi.org/10.1038/nature26160.
- [172] M. Yankowitz, S. Chen, H. Polshyn, Y. Zhang, K. Watanabe, T. Taniguchi, D. Graf, A. Young, and C. Dean. Tuning superconductivity in twisted bilayer graphene. *Science*, 363(6431) :1059–1064, 2019. doi.org/10.1126/science.aav1910.
- [173] J. Fuchs and M. Goerbig. Introduction to the Physical Properties of Graphene. https://web.physics.ucsb.edu/phys123B/w2015/pdf_CoursGraphene2008.pdf, 2008.
- [174] J. Güttinger, F. Molitor, C. Stampfer, S. Schnez, A. Jacobsen, S. Dröscher, T. Ihn, and K. Ensslin. Transport through graphene quantum dots. *Reports on Progress in Physics*, 75(12) :126502, 2012. doi.org/10.1088/0034-4885/75/12/126502.
- [175] V. Pereira, A. Castro Neto, and N. Peres. Tight-binding approach to uniaxial strain in graphene. *Physical Review B*, 80(4) :045401, 2009. doi.org/10.1103/PhysRevB.80.045401.
- [176] J. Wong, B. Wu, and M. Lin. Strain Effect on the Electronic Properties of Single Layer and Bilayer Graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(14) :8271–8277, 2012. doi.org/10.1021/jp300840k.
- [177] M. Dvorak, W. Oswald, and Z. Wu. Bandgap Opening by Patterning Graphene. *Scientific Reports*, 3(1) :2289, 2013. doi.org/10.1038/srep02289.
- [178] M. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim. Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons. *Physical Review Letters*, 98(20) :206805, 2007. doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.206805.
- [179] A. Celis, M. Nair, A. Taleb-Ibrahimi, E. Conrad, C. Berger, W. Heer, and A. Tejada. Graphene nanoribbons : fabrication, properties and devices. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 49(14) :143001, 2016. doi.org/10.1088/0022-3727/49/14/143001.
- [180] S. Fujii and T. Enoki. Nanographene and Graphene Edges : Electronic Structure and Nanofabrication. *Accounts of Chemical Research*, 46(10) :2202–2210, 2013. doi.org/10.1021/ar300120y.
- [181] T. Zhang, S. Wu, R. Yang, and G. Zhang. Graphene : Nanostructure engineering and applications. *Frontiers of Physics*, 12(1) :127206, 2017. doi.org/10.1007/s11467-017-0648-z.
- [182] D. Elias, R. Nair, T. Mohiuddin, S. Morozov, P. Blake, M. Halsall, A. Ferrari, D. Boukhvalov, M. Katsnelson, A. Geim, and K. Novoselov. Control of Graphene’s Properties by Reversible Hydrogenation : Evidence for Graphane. *Science*, 323(5914) :610–613, 2009. doi.org/10.1126/science.1167130.
- [183] R. Balog, B. Jørgensen, L. Nilsson, M. Andersen, E. Rienks, M. Bianchi, M. Fanetti, E. Lægsgaard, A. Baraldi, S. Lizzit, Z. Sljivancanin, F. Besenbacher, B. Hammer, T. Pedersen, P. Hofmann, and L. Hornekær. Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption. *Nature Materials*, 9(4) :315–319, 2010. doi.org/10.1038/nmat2710.
- [184] W. Zhang, C. Lin, K. Liu, T. Tite, C. Su, C. Chang, Y. Lee, C. Chu, K. Wei, J. Kuo, and L. Li. Opening an Electrical Band Gap of Bilayer Graphene with Molecular Doping. *ACS Nano*, 5(9) :7517–7524, 2011. doi.org/10.1021/nn202463g.
- [185] J. Park, S. Jo, Y. Yu, Y. Kim, J. Yang, W. Lee, H. Kim, B. Hong, P. Kim, K. Cho, and

- K. Kim. Single-Gate Bandgap Opening of Bilayer Graphene by Dual Molecular Doping. *Advanced Materials*, 24(3) :407–411, 2012. doi.org/10.1002/adma.201103411.
- [186] E. Castro, K. Novoselov, S. Morozov, N. Peres, J. dos Santos, J. Nilsson, F. Guinea, A. Geim, and A. Neto. Biased Bilayer Graphene : Semiconductor with a Gap Tunable by the Electric Field Effect. *Physical Review Letters*, 99(21) :216802, 2007. doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.216802.
- [187] Y. Zhang, T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M. Martin, A. Zettl, M. Crommie, Y. Shen, and F. Wang. Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. *Nature*, 459(7248) :820–823, 2009. doi.org/10.1038/nature08105.
- [188] L. Galves. *Fabrication and characterization of graphene nanoribbons epitaxially grown on SiC(0001)*. Thèse de doctorat, HU Berlin, Berlin, 2018. <https://edoc.hu-berlin.de/handle/18452/20357>.
- [189] R. Nair, P. Blake, A. Grigorenko, K. Novoselov, T. Booth, T. Stauber, N. Peres, and A. Geim. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science*, 320(5881) :1308–1308, 2008. doi.org/10.1126/science.1156965.
- [190] A. Balandin. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature Materials*, 10(8) :569–581, 2011. doi.org/10.1038/nmat3064.
- [191] J. Bunch, S. Verbridge, J. Alden, A. van der Zande, J. Parpia, H. Craighead, and P. McEuen. Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets. *Nano Letters*, 8(8) :2458–2462, 2008. doi.org/10.1021/nl801457b.
- [192] C. Lee, X. Wei, J. Kysar, and J. Hone. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, 321(5887) :385–388, 2008. doi.org/10.1126/science.1157996.
- [193] D. Yoon, Y. Son, and H. Cheong. Negative Thermal Expansion Coefficient of Graphene Measured by Raman Spectroscopy. *Nano Letters*, 11(8) :3227–3231, 2011. doi.org/10.1021/nl201488g.
- [194] P. Shaina, L. George, V. Yadav, and M. Jaiswal. Estimating the thermal expansion coefficient of graphene : the role of graphene–substrate interactions. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 28(8) :085301, 2016. doi.org/10.1088/0953-8984/28/8/085301.
- [195] F. Schwierz. Graphene transistors. 5(7) :487–496, 2010. doi.org/10.1038/nnano.2010.89.
- [196] G. Jo, M. Choe, S. Lee, W. Park, Y. Kahng, and T. Lee. The application of graphene as electrodes in electrical and optical devices. 23(11) :112001, 2012. doi.org/10.1088/0957-4484/23/11/112001.
- [197] J. Wu, H. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, and P. Peumans. Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes. *Applied Physics Letters*, 92(26) :263302, 2008. doi.org/10.1063/1.2924771.
- [198] J. Wu, M. Agrawal, H. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, and P. Peumans. Organic Light-Emitting Diodes on Solution-Processed Graphene Transparent Electrodes. *ACS Nano*, 4(1) :43–48, 2010. doi.org/10.1021/nn900728d.
- [199] G. Jo, M. Choe, C. Cho, J. Kim, W. Park, S. Lee, W. Hong, T. Kim, S. Park, B. Hong, Y. Kahng, and T. Lee. Large-scale patterned multi-layer graphene films as

- transparent conducting electrodes for GaN light-emitting diodes. 21(17) :175201, 2010. doi.org/10.1088/0957-4484/21/17/175201.
- [200] C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu, and B. Jang. Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density. *Nano Letters*, 10(12) :4863–4868, 2010. doi.org/10.1021/nl102661q.
- [201] R. Raccichini, A. Varzi, S. Passerini, and B. Scrosati. The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nature Materials*, 14(3) :271–279, 2015. doi.org/10.1038/nmat4170.
- [202] R. Ribeiro-Palau, F. Lafont, J. Brun-Picard, D. Kazazis, A. Michon, F. Cheynis, O. Couturaud, C. Consejo, B. Jouault, W. Poirier, and F. Schopfer. Quantum Hall resistance standard in graphene devices under relaxed experimental conditions. 10(11) :965–971, 2015. doi.org/10.1038/nnano.2015.192.
- [203] H. Arjmandi-Tash, L. A. Belyaeva, and G. F. Schneider. Single molecule detection with graphene and other two-dimensional materials : nanopores and beyond. *Chemical Society Reviews*, 45(3) :476–493, 2016. doi.org/10.1039/C5CS00512D.
- [204] F. Schedin, A. Geim, S. Morozov, E. Hill, P. Blake, M. Katsnelson, and K. Novoselov. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, 6(9) :652–655, 2007. doi.org/10.1038/nmat1967.
- [205] Y. Huang, X. Dong, Y. Liu, L. Li, and P. Chen. Graphene -based biosensors for detection of bacteria and their metabolic activities. *Journal of Materials Chemistry*, 21(33) :12358–12362, 2011. doi.org/10.1039/C1JM11436K.
- [206] H. Cheng, Y. Huang, G. Shi, L. Jiang, and L. Qu. Graphene-Based Functional Architectures : Sheets Regulation and Macrostructure Construction toward Actuators and Power Generators. *Accounts of Chemical Research*, 50(7) :1663–1671, 2017. doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00131.
- [207] K. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. Booth, V. Khotkevich, S. Morozov, and A. Geim. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(30) :10451–10453, 2005. doi.org/10.1073/pnas.0502848102.
- [208] M. Yi and Z. Shen. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(22) :11700–11715, 2015. doi.org/10.1039/C5TA00252D.
- [209] K. Parvez, S. Yang, X. Feng, and K. Müllen. Exfoliation of graphene via wet chemical routes. *Synthetic Metals*, 210 :123–132, 2015. doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.07.014.
- [210] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. Blighe, Z. Sun, S. De, I. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. Gun'Ko, J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. Ferrari, and J. Coleman. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. 3(9) :563–568, 2008. doi.org/10.1038/nnano.2008.215.
- [211] Y. Wang, Z. Ni, T. Yu, Z. Shen, H. Wang, Y. Wu, W. Chen, and A. Shen Wee. Raman Studies of Monolayer Graphene : The Substrate Effect. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(29) :10637–10640, 2008. doi.org/10.1021/jp8008404.
- [212] P. Solís-Fernández, M. Bissett, and H. Ago. Synthesis, structure and applications of

- graphene-based 2D heterostructures. *Chemical Society Reviews*, 46(15) :4572–4613, 2017. doi.org/10.1039/C7CS00160F.
- [213] B. Cho, J. Yoon, S. Lim, A. Kim, D. Kim, S. Park, J. Kwon, Y. Lee, K. Lee, B. Lee, H. Ko, and M. Hahm. Chemical Sensing of 2D Graphene/MoS₂ Heterostructure device. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(30) :16775–16780, 2015. doi.org/10.1021/acsami.5b04541.
- [214] J. Wang, F. Ma, W. Liang, and M. Sun. Electrical properties and applications of graphene, hexagonal boron nitride (h-BN), and graphene/h-BN heterostructures. *Materials Today Physics*, 2 :6–34, 2017. doi.org/10.1016/j.mtphys.2017.07.001.
- [215] O. Compton and S. Nguyen. Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene : Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. *Small*, 6(6) :711–723, 2010. doi.org/10.1002/smll.200901934.
- [216] S. Pei and H. Cheng. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50(9) :3210–3228, 2012. doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010.
- [217] C. Gómez-Navarro, R. Weitz, A. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, and K. Kern. Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets. *Nano Letters*, 7(11) :3499–3503, 2007. doi.org/10.1021/nl072090c.
- [218] K. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. Kellogg, L. Ley, J. McChesney, T. Ohta, S. Reshanov, J. Röhrl, E. Rotenberg, A. Schmid, D. Waldmann, H. Weber, and T. Seyller. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nature Materials*, 8(3) :203–207, 2009. doi.org/10.1038/nmat2382.
- [219] S. Adachi, M. Mohri, and T. Yamashina. Surface graphitization process of SiC(0001) single-crystal at elevated temperatures. *Surface Science*, 161(2) :479–490, 1985. doi.org/10.1016/0039-6028(85)90822-2.
- [220] J. Hannon and R. Tromp. Pit formation during graphene synthesis on SiC(0001) : In situ electron microscopy. *Physical Review B*, 77(24) :241404, 2008. doi.org/10.1103/PhysRevB.77.241404.
- [221] C. Riedl. *Epitaxial Graphene on Silicon Carbide Surfaces : Growth, Characterization, Doping and Hydrogen Intercalation*. Thèse de doctorat, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), 2010. <https://opus4.kobv.de/opus4-fau/frontdoor/index/index/docId/1364>.
- [222] K. Emtsev, F. Speck, T. Seyller, L. Ley, and J. Riley. Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC{0001} surfaces : A comparative photoelectron spectroscopy study. *Physical Review B*, 77(15) :155303, 2008. doi.org/10.1103/PhysRevB.77.155303.
- [223] M. Hupalo, E. Conrad, and M. Tringides. Growth mechanism for epitaxial graphene on vicinal $6H\text{-SiC}(0001)$ surfaces : A scanning tunneling microscopy study. *Physical Review B*, 80(4) :041401, 2009. doi.org/10.1103/PhysRevB.80.041401.
- [224] S. Poon, W. Chen, A. Wee, and E. Tok. Growth dynamics and kinetics of monolayer and multilayer graphene on a $6H\text{-SiC}(0001)$ substrate. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(41) :13522–13533, 2010. doi.org/10.1039/B927452A.
- [225] V. Borovikov and A. Zangwill. Step bunching of vicinal $6H\text{-SiC}(0001)$ surfaces. *Physical Review B*, 79(24) :245413, 2009. doi.org/10.1103/PhysRevB.79.245413.

- [226] L. Muehlhoff, W. Choyke, M. Bozack, and J. Yates. Comparative electron spectroscopic studies of surface segregation on SiC(0001) and SiC(0001). *Journal of Applied Physics*, 60(8) :2842–2853, 1986. doi.org/10.1063/1.337068.
- [227] I Forbeaux, J. Themlin, A Charrier, F Thibaudau, and J. Debever. Solid-state graphitization mechanisms of silicon carbide 6H–SiC polar faces. *Applied Surface Science*, 162-163 :406–412, 2000. doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00224-5.
- [228] M. Kairi, M. Khavarian, S. Bakar, B. Vigolo, and A. Mohamed. Recent trends in graphene materials synthesized by CVD with various carbon precursors. *Journal of Materials Science*, 53(2) :851–879, 2018. doi.org/10.1007/s10853-017-1694-1.
- [229] C. Seah, S. Chai, and A. Mohamed. Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals. *Carbon*, 70 :1–21, 2014. doi.org/10.1016/j.carbon.2013.12.073.
- [230] X. Li, W. Cai, L. Colombo, and R. Ruoff. Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling. *Nano Letters*, 9(12) :4268–4272, 2009. doi.org/10.1021/nl902515k.
- [231] S. Bhaviripudi, X. Jia, M. Dresselhaus, and J. Kong. Role of Kinetic Factors in Chemical Vapor Deposition Synthesis of Uniform Large Area Graphene Using Copper Catalyst. *Nano Letters*, 10(10) :4128–4133, 2010. doi.org/10.1021/nl102355e.
- [232] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. Banerjee, L. Colombo, and R. Ruoff. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science*, 324(5932) :1312–1314, 2009. doi.org/10.1126/science.1171245.
- [233] J. Wofford, M. Oliveira, T. Schumann, B. Jenichen, M. Ramsteiner, U. Jahn, S. Fölsch, J. Lopes, and H. Riechert. Molecular beam epitaxy of graphene on ultra-smooth nickel : growth mode and substrate interactions. *New Journal of Physics*, 16(9) :093055, 2014. doi.org/10.1088/1367-2630/16/9/093055.
- [234] M. Lin, W. Guo, M. Wu, P. Wang, T. Liu, C. Pao, C. Chang, S. Lee, and S. Lin. Low-temperature grown graphene films by using molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 101(22) :221911, 2012. doi.org/10.1063/1.4768948.
- [235] I. Hernández-Rodríguez, J. García, J. Martín-Gago, P. de Andrés, and J. Méndez. Graphene growth on Pt(111) and Au(111) using a MBE carbon solid-source. *Diamond and Related Materials*, 57 :58–62, 2015. doi.org/10.1016/j.diamond.2015.03.004.
- [236] Y. Dedkov and E. Voloshina. Graphene growth and properties on metal substrates. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 27(30) :303002, 2015. doi.org/10.1088/0953-8984/27/30/303002.
- [237] K. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Lee, J. Kim, K. Kim, J. Ahn, P. Kim, J. Choi, and B. Hong. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457(7230) :706–710, 2009. doi.org/10.1038/nature07719.
- [238] J. Suk, A. Kitt, C. Magnuson, Y. Hao, S. Ahmed, J. An, A. Swan, B. Goldberg, and R. Ruoff. Transfer of CVD-Grown Monolayer Graphene onto Arbitrary Substrates. *ACS Nano*, 5(9) :6916–6924, 2011. doi.org/10.1021/nn201207c.

- [239] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. Park, Yi Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. Song, Y. Kim, K. Kim, B. Özyilmaz, J. Ahn, B. Hong, and S. Iijima. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *5(8)* :574–578, 2010. doi.org/10.1038/nnano.2010.132.
- [240] M. Fanton, J. Robinson, C. Puls, Y. Liu, M. Hollander, B. Weiland, M. LaBella, K. Trumbull, R. Kasarda, C. Howsare, J. Stitt, and D. Snyder. Characterization of Graphene Films and Transistors Grown on Sapphire by Metal-Free Chemical Vapor Deposition. *ACS Nano*, *5(10)* :8062–8069, 2011. doi.org/10.1021/nn202643t.
- [241] A. Michon, A. Tiberj, S. Vézian, E. Roudon, D. Lefebvre, M. Portail, M. Zielinski, T. Chassagne, J. Camassel, and Y. Cordier. Graphene growth on AlN templates on silicon using propane-hydrogen chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, *104(7)* :071912, 2014. doi.org/10.1063/1.4866285.
- [242] H. Wang and G. Yu. Direct CVD Graphene Growth on Semiconductors and Dielectrics for Transfer-Free Device Fabrication. *Advanced Materials*, *28(25)* :4956–4975, 2016. doi.org/10.1002/adma.201505123.
- [243] I. Shtepliuk, V. Khranovskyy, and R. Yakimova. Combining graphene with silicon carbide : synthesis and properties – a review. *Semiconductor Science and Technology*, *31(11)* :113004, 2016. doi.org/10.1088/0268-1242/31/11/113004.
- [244] K. Grodecki, J. Blaszczyk, W. Strupinski, A. Wyszomolek, R. Stepniowski, A. Drabinska, M. Sochacki, A. Dominiak, and J. Baranowski. Pinned and unpinned epitaxial graphene layers on SiC studied by Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, *111(11)* :114307, 2012. doi.org/10.1063/1.4721673.
- [245] S. Cai, Z. Liu, Ni Zhong, S. Liu, and X. Liu. Effect of Growth Pressure on Epitaxial Graphene Grown on 4H-SiC Substrates by Using Ethene Chemical Vapor Deposition. *Materials*, *8(9)* :5586–5596, 2015. doi.org/10.3390/ma8095263.
- [246] J. Hwang, V. Shields, C. Thomas, S. Shivaraman, D. Hao, M. Kim, A. Woll, G. Tompa, and M. Spencer. Epitaxial growth of graphitic carbon on C-face SiC and sapphire by chemical vapor deposition (CVD). *Journal of Crystal Growth*, *312(21)* :3219–3224, 2010. doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.07.046.
- [247] A. Michon, S. Vézian, E. Roudon, D. Lefebvre, M. Zielinski, T. Chassagne, and M. Portail. Effects of pressure, temperature, and hydrogen during graphene growth on SiC(0001) using propane-hydrogen chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, *113(20)* :203501, 2013. doi.org/10.1063/1.4806998.
- [248] R. Dagher, E. Blanquet, C. Chatillon, T. Journot, M. Portail, L. Nguyen, Y. Cordier, and A. Michon. A comparative study of graphene growth on SiC by hydrogen-CVD or Si sublimation through thermodynamic simulations. *CrystEngComm*, *20(26)* :3702–3710, 2018. doi.org/10.1039/C8CE00383A.
- [249] M. Oliveira, T. Schumann, R. Gargallo-Caballero, F. Fromm, T. Seyller, M. Ramsteiner, A. Trampert, L. Geelhaar, J. Lopes, and H. Riechert. Mono- and few-layer nanocrystalline graphene grown on Al₂O₃(0001) by molecular beam epitaxy. *Carbon*, *56* :339–350, 2013. doi.org/10.1016/j.carbon.2013.01.032.

- [250] G. Lippert, J. Dabrowski, M. Lemme, C. Marcus, O. Seifarth, and G. Lupina. Direct graphene growth on insulator. *physica status solidi (b)*, 248(11) :2619–2622, 2011. doi.org/10.1002/pssb.201100052.
- [251] G. Lippert, J. Dąbrowski, T. Schroeder, M. Schubert, Y. Yamamoto, F. Herziger, J. Maultzsch, J. Baringhaus, C. Tegenkamp, M. Asensio, J. Avila, and G. Lupina. Graphene grown on Ge(001) from atomic source. *Carbon*, 75 :104–112, 2014. doi.org/10.1016/j.carbon.2014.03.042.
- [252] E. Moreau, F. Ferrer, D. Vignaud, S. Godey, and X. Wallart. Graphene growth by molecular beam epitaxy using a solid carbon source. *physica status solidi (a)*, 207(2) :300–303, 2010. doi.org/10.1002/pssa.200982412.
- [253] I. Rizado-Colambo, J. Avila, C. Chen, J. Nys, X. Wallart, M. Asensio, and D. Vignaud. Probing the electronic properties of graphene on C-face SiC down to single domains by nanoresolved photoelectron spectroscopies. *Physical Review B*, 92(3) :035105, 2015. doi.org/10.1103/PhysRevB.92.035105.
- [254] B. Kip and R. Meier. Determination of the Local Temperature at a Sample during Raman Experiments Using Stokes and Anti-Stokes Raman Bands. *Applied Spectroscopy*, 44(4) :707–711, 1990.
- [255] R. Loudon and N. Kurti. Theory of the first-order Raman effect in crystals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 275(1361) :218–232, 1963. doi.org/10.1098/rspa.1963.0166.
- [256] DS Moore and SD McGrane. Raman temperature measurement. *Journal of Physics : Conference Series*, 500(19) :192011, 2014. doi.org/10.1088/1742-6596/500/19/192011.
- [257] J. Watanabe. Stokes to Anti-Stokes Intensity Ratio in the Raman Scattering Spectra of Rutile TiO₂. *Journal of the Physical Society of Japan*, 88(9) :094706, 2019. doi.org/10.7566/JPSJ.88.094706.
- [258] M. Born and K. Huang. Dynamical Theory of Crystal Lattices. *American Journal of Physics*, 23(7) :474–474, 1955. doi.org/10.1119/1.1934059.
- [259] A. Ferrari, J. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. Novoselov, S. Roth, and A. Geim. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*, 97(18) :187401, 2006. doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401.
- [260] A. Ferrari and J. Robertson. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Physical Review B*, 64(7) :075414, 2001. doi.org/10.1103/PhysRevB.64.075414.
- [261] A. Ferrari and D. Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. 8(4) :235–246, 2013. doi.org/10.1038/nnano.2013.46.
- [262] P. May, M. Lazzeri, P. Venezuela, F. Herziger, G. Callsen, J. Reparaz, A. Hoffmann, F. Mauri, and J. Maultzsch. Signature of the two-dimensional phonon dispersion in graphene probed by double-resonant Raman scattering. *Physical Review B*, 87(7) :075402, 2013. doi.org/10.1103/PhysRevB.87.075402.
- [263] P. Tan, W. Han, W. Zhao, Z. Wu, K. Chang, H. Wang, Y. Wang, N. Bonini, N. Marzari, N. Pugno, G. Savini, A. Lombardo, and A. Ferrari. The shear mode of multilayer graphene. *Nature Materials*, 11(4) :294–300, 2012. doi.org/10.1038/nmat3245.

- [264] R. Rao, D. Tishler, J. Katoch, and M. Ishigami. Multiphonon Raman scattering in graphene. *Physical Review B*, 84(11) :113406, 2011. doi.org/10.1103/PhysRevB.84.113406.
- [265] L. Malard, M. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5) :51–87, 2009. doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003.
- [266] I. Pócsik, M. Hundhausen, M. Koós, and L. Ley. Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 227-230 :1083–1086, 1998. doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00349-4.
- [267] M. Matthews, M. Pimenta, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, and M. Endo. Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials. *Physical Review B*, 59(10) :R6585–R6588, 1999. doi.org/10.1103/PhysRevB.59.R6585.
- [268] C. Lui, Z. Li, Z. Chen, P. Klimov, L. Brus, and T. Heinz. Imaging Stacking Order in Few-Layer Graphene. *Nano Letters*, 11(1) :164–169, 2011. doi.org/10.1021/nl1032827.
- [269] K. Kim, S. Coh, L. Tan, W. Regan, J. Yuk, E. Chatterjee, M. Crommie, M. Cohen, S. Louie, and A. Zettl. Raman Spectroscopy Study of Rotated Double-Layer Graphene : Misorientation-Angle Dependence of Electronic Structure. *Physical Review Letters*, 108(24) :246103, 2012. doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.246103.
- [270] Z. Ni, T. Yu, Y. Lu, Y. Wang, Y. Feng, and Z. Shen. Uniaxial Strain on Graphene : Raman Spectroscopy Study and Band-Gap Opening. *ACS Nano*, 2(11) :2301–2305, 2008. doi.org/10.1021/nn800459e.
- [271] C. Stampfer, F. Molitor, D. Graf, K. Ensslin, A. Jungen, C. Hierold, and L. Wirtz. Raman imaging of doping domains in graphene on SiO₂. *Applied Physics Letters*, 91(24) :241907, 2007. doi.org/10.1063/1.2816262.
- [272] C. Casiraghi, S. Pisana, K. Novoselov, A. Geim, and A. Ferrari. Raman fingerprint of charged impurities in graphene. *Applied Physics Letters*, 91(23) :233108, 2007. doi.org/10.1063/1.2818692.
- [273] L. Panchakarla, K. Subrahmanyam, S. Saha, A. Govindaraj, H. Krishnamurthy, U. Waghmare, and C. Rao. Synthesis, Structure, and Properties of Boron- and Nitrogen-Doped Graphene. *Advanced Materials*, 21(46) :4726–4730, 2009. doi.org/10.1002/adma.200901285.
- [274] J. Lee, G. Ahn, J. Shim, Y. Lee, and S. Ryu. Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene. *Nature Communications*, 3(1) :1024, 2012. doi.org/10.1038/ncomms2022.
- [275] N. Mueller, S. Heeg, M. Alvarez, P. Kusch, S. Wasserroth, N. Clark, F. Schedin, J. Parthenios, K. Papagelis, C. Galiotis, M. Kalbáč, A. Vijayaraghavan, U. Huebner, R. Gorbachev, O. Frank, and S. Reich. Evaluating arbitrary strain configurations and doping in graphene with Raman spectroscopy. *2D Materials*, 5(1) :015016, 2017. doi.org/10.1088/2053-1583/aa90b3.
- [276] G. Froehlicher and S. Berciaud. Raman spectroscopy of electrochemically gated graphene transistors : Geometrical capacitance, electron-phonon, electron-electron, and electron-defect scattering. *Physical Review B*, 91(20) :205413, 2015. doi.org/10.1103/PhysRevB.91.205413.

- [277] D. Metten, F. Federspiel, M. Romeo, and S. Berciaud. All-Optical Blister Test of Suspended Graphene Using Micro-Raman Spectroscopy. *Physical Review Applied*, 2(5) :054008, 2014. doi.org/10.1103/PhysRevApplied.2.054008.
- [278] J. Zabel, R. Nair, A. Ott, T. Georgiou, A. Geim, K. Novoselov, and C. Casiraghi. Raman Spectroscopy of Graphene and Bilayer under Biaxial Strain : Bubbles and Balloons. *Nano Letters*, 12(2) :617–621, 2012. doi.org/10.1021/nl203359n.
- [279] F. Ding, H. Ji, Y. Chen, A. Herklotz, K. Dörr, Y. Mei, A. Rastelli, and O. Schmidt. Stretchable Graphene : A Close Look at Fundamental Parameters through Biaxial Straining. *Nano Letters*, 10(9) :3453–3458, 2010. doi.org/10.1021/nl101533x.
- [280] D. Basko, S. Piscanec, and A. Ferrari. Electron-electron interactions and doping dependence of the two-phonon Raman intensity in graphene. *Physical Review B*, 80(16) :165413, 2009. doi.org/10.1103/PhysRevB.80.165413.
- [281] F. Banhart, J. Kotakoski, and A. Krasheninnikov. Structural Defects in Graphene. *ACS Nano*, 5(1) :26–41, 2011. doi.org/10.1021/nn102598m.
- [282] F. Tuinstra and J. Koenig. Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 53(3) :1126–1130, 1970. doi.org/10.1063/1.1674108.
- [283] L. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. Coelho, R. Magalhães-Paniago, and M. Pimenta. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 88(16) :163106, 2006. doi.org/10.1063/1.2196057.
- [284] L. Cançado, A. Jorio, E. Ferreira, F. Stavale, C. Achete, R. Capaz, M. Moutinho, A. Lombardo, T. Kulmala, and A. Ferrari. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. *Nano Letters*, 11(8) :3190–3196, 2011. doi.org/10.1021/nl201432g.
- [285] M. Lucchese, F. Stavale, E. Ferreira, C. Vilani, M. Moutinho, R. Capaz, C. Achete, and A. Jorio. Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. *Carbon*, 48(5) :1592–1597, 2010. doi.org/10.1016/j.carbon.2009.12.057.
- [286] Z. Luo, T. Yu, Z. Ni, S. Lim, H. Hu, J. Shang, L. Liu, Z. Shen, and J. Lin. Electronic Structures and Structural Evolution of Hydrogenated Graphene Probed by Raman Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(5) :1422–1427, 2011. doi.org/10.1021/jp107109h.
- [287] A. Ferrari and J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61(20) :14095–14107, 2000. doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095.
- [288] A. Ferrari, S. Rodil, and J. Robertson. Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides. *Physical Review B*, 67(15) :155306, 2003. doi.org/10.1103/PhysRevB.67.155306.
- [289] E. Martins Ferreira, M. Moutinho, F. Stavale, M. Lucchese, R. Capaz, C. Achete, and A. Jorio. Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder. *Physical Review B*, 82(12) :125429, 2010. doi.org/10.1103/PhysRevB.82.125429.

- [290] L. Cançado, A. Jorio, and M. Pimenta. Measuring the absolute Raman cross section of nanographites as a function of laser energy and crystallite size. *Physical Review B*, 76(6) :064304, 2007. doi.org/10.1103/PhysRevB.76.064304.
- [291] W. Strupinski, K. Grodecki, P. Caban, P. Ciepielewski, I. Jozwik-Biala, and J. Baranowski. Formation mechanism of graphene buffer layer on SiC(0001). *Carbon*, 81 :63–72, 2015. doi.org/10.1016/j.carbon.2014.08.099.
- [292] M. Kruskopf, K. Pierz, D. Pakdehi, S. Wundrack, R. Stosch, A. Bakin, and H. Schumacher. A morphology study on the epitaxial growth of graphene and its buffer layer. *Thin Solid Films*, 659 :7–15, 2018. doi.org/10.1016/j.tsf.2018.05.025.
- [293] F. Fromm, M. Jr, A. Molina-Sánchez, M. Hundhausen, J. Lopes, H. Riechert, L. Wirtz, and T. Seyller. Contribution of the buffer layer to the Raman spectrum of epitaxial graphene on SiC(0001). *New Journal of Physics*, 15(4) :043031, 2013. doi.org/10.1088/1367-2630/15/4/043031.
- [294] P. Landois, T. Wang, A. Nachawaty, M. Bayle, J. Decams, W. Desrat, A. Zahab, B. Jouault, M. Paillet, and S. Contreras. Growth of low doped monolayer graphene on SiC(0001) via sublimation at low argon pressure. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(24) :15833–15841, 2017. doi.org/10.1039/C7CP01012E.
- [295] S. Wundrack, D. Momeni Pakdehi, P. Schädlich, F. Speck, K. Pierz, T. Seyller, H. Schumacher, A. Bakin, and R. Stosch. Probing the structural transition from buffer layer to quasifreestanding monolayer graphene by Raman spectroscopy. *Physical Review B*, 99(4) :045443, 2019. doi.org/10.1103/PhysRevB.99.045443.
- [296] D. Lee, C. Riedl, B. Krauss, K. von Klitzing, U. Starke, and J. Smet. Raman Spectra of Epitaxial Graphene on SiC and of Epitaxial Graphene Transferred to SiO₂. *Nano Letters*, 8(12) :4320–4325, 2008. doi.org/10.1021/nl802156w.
- [297] R. Yang, Q. Huang, X. Chen, G. Zhang, and H. Gao. Substrate doping effects on Raman spectrum of epitaxial graphene on SiC. *Journal of Applied Physics*, 107(3) :034305, 2010. doi.org/10.1063/1.3283922.
- [298] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg. Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene. *Science*, 313(5789) :951–954, 2006. doi.org/10.1126/science.1130681.
- [299] A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg. Quasiparticle dynamics in graphene. *Nature Physics*, 3(1) :36–40, 2007. doi.org/10.1038/nphys477.
- [300] S. Zhou, G. Gweon, A. Fedorov, P. First, W. de Heer, D. Lee, F. Guinea, A. Castro Neto, and A. Lanzara. Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene. *Nature Materials*, 6(10) :770–775, 2007. doi.org/10.1038/nmat2003.
- [301] C. Riedl, A. Zakharov, and U. Starke. Precise in situ thickness analysis of epitaxial graphene layers on SiC(0001) using low-energy electron diffraction and angle resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 93(3) :033106, 2008. doi.org/10.1063/1.2960341.
- [302] Y. Tan, Y. Zhang, K. Bolotin, Y. Zhao, S. Adam, E. Hwang, S. Das Sarma, H. Stormer, and P. Kim. Measurement of Scattering Rate and Minimum Conductivity in Graphene. *Physical Review Letters*, 99(24) :246803, 2007. doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.246803.

- [303] F. Qing, Y. Shu, L. Qing, Y. Niu, He Guo, S. Zhang, C. Liu, C. Shen, W. Zhang, S. Mao, W. Zhu, and X. Li. A general and simple method for evaluating the electrical transport performance of graphene by the van der Pauw–Hall measurement. *Science Bulletin*, 63(22) :1521–1526, 2018. doi.org/10.1016/j.scib.2018.10.007.
- [304] J. Ristein, S. Mammadov, and T. Seyller. Origin of Doping in Quasi-Free-Standing Graphene on Silicon Carbide. *Physical Review Letters*, 108(24) :246104, 2012. doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.246104.
- [305] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. Zakharov, and U. Starke. Quasi-Free-Standing Epitaxial Graphene on SiC Obtained by Hydrogen Intercalation. *Physical Review Letters*, 103(24) :246804, 2009. doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.246804.
- [306] F. Speck, J. Jobst, F. Fromm, M. Ostler, D. Waldmann, M. Hundhausen, H. Weber, and T. Seyller. The quasi-free-standing nature of graphene on H-saturated SiC(0001). *Applied Physics Letters*, 99(12) :122106, 2011. doi.org/10.1063/1.3643034.
- [307] S. Oida, F. McFeely, J. Hannon, R. Tromp, M. Copel, Z. Chen, Y. Sun, D. Farmer, and J. Yurkas. Decoupling graphene from SiC(0001) via oxidation. *Physical Review B*, 82(4) :041411, 2010. doi.org/10.1103/PhysRevB.82.041411.
- [308] T. Schumann, M. Dubslaff, M. Oliveira, M. Hanke, J. Lopes, and H. Riechert. Effect of buffer layer coupling on the lattice parameter of epitaxial graphene on SiC(0001). *Physical Review B*, 90(4) :041403, 2014. doi.org/10.1103/PhysRevB.90.041403.
- [309] C. Coletti, C. Riedl, D. Lee, B. Krauss, L. Patthey, K. von Klitzing, J. Smet, and U. Starke. Charge neutrality and band-gap tuning of epitaxial graphene on SiC by molecular doping. *Physical Review B*, 81(23) :235401, 2010. doi.org/10.1103/PhysRevB.81.235401.
- [310] I. Shtepliuk, I. Ivanov, T. Iakimov, R. Yakimova, A. Kakanakova-Georgieva, P. Fiorenza, and F. Giannazzo. Raman probing of hydrogen-intercalated graphene on Si-face 4H-SiC. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 96 :145–152, 2019. doi.org/10.1016/j.mssp.2019.02.039.
- [311] F. Giannazzo, I. Shtepliuk, I. Ivanov, T. Iakimov, A. Kakanakova-Georgieva, E. Schilirò, P. Fiorenza, and R. Yakimova. Probing the uniformity of hydrogen intercalation in quasi-free-standing epitaxial graphene on SiC by micro-Raman mapping and conductive atomic force microscopy. 30(28) :284003, 2019. doi.org/10.1088/1361-6528/ab134e.
- [312] S. Watcharinyanon, C. Virojanadara, J. Osiecki, A. Zakharov, R. Yakimova, R. Uhrberg, and L. Johansson. Hydrogen intercalation of graphene grown on 6H-SiC(0001). *Surface Science*, 605(17) :1662–1668, 2011. doi.org/10.1016/j.susc.2010.12.018.
- [313] S. Mammadov, J. Ristein, J. Krone, C. Raidel, M. Wanke, V. Wiesmann, F. Speck, and T. Seyller. Work function of graphene multilayers on SiC(0001). *2D Materials*, 4(1) :015043, 2017. doi.org/10.1088/2053-1583/4/1/015043.
- [314] X. Wang, X. Li, Li Zhang, Y. Yoon, P. Weber, H. Wang, J. Guo, and H. Dai. N-Doping of Graphene Through Electrothermal Reactions with Ammonia. *Science*, 324(5928) :768–771, 2009. doi.org/10.1126/science.1170335.
- [315] Q. Wang, Z. Jin, K. Kim, A. Hilmer, G. Paulus, C. Shih, M. Ham, J. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Kong, P. Jarillo-Herrero, and M. Strano. Understanding

- and controlling the substrate effect on graphene electron-transfer chemistry via reactivity imprint lithography. *Nature Chemistry*, 4(9) :724–732, 2012. doi.org/10.1038/nchem.1421.
- [316] G. Bigras, X. Glad, R. Martel, A. Sarkissian, and L. Stafford. Treatment of graphene films in the early and late afterglows of N₂ plasmas : comparison of the defect generation and N-incorporation dynamics. *Plasma Sources Science and Technology*, 27(12) :124004, 2018. doi.org/10.1088/1361-6595/aaedfd.
- [317] Y. Lin, C. Lin, and P. Chiu. Controllable graphene N-doping with ammonia plasma. *Applied Physics Letters*, 96(13) :133110, 2010. doi.org/10.1063/1.3368697.
- [318] T. Journot. *Épitaxie van der Waals de GaN sur graphène pour des applications en photonique*. Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes (ComUE), 2018. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01990542.
- [319] C Paillet, S Vézian, C Matei, A Michon, B Damilano, A Dussaigne, and B Hyot. InGaN islands and thin films grown on epitaxial graphene. 31(40) :405601, 2020. doi.org/10.1088/1361-6528/ab98bd.
- [320] H. Okumura, K. Balakrishnan, H. Hamaguchi, and H. Takayoshi Koizumi. Analysis of MBE growth mode for GaN epilayers by RHEED. *Journal of Crystal Growth*, 189-190 :364–369, 1998. doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00313-3.
- [321] M. Bartelt and J. Evans. Dendritic islands in metal-on-metal epitaxy I. Shape transitions and diffusion at island edges. *Surface Science*, 314(1) :L829–L834, 1994. doi.org/10.1016/0039-6028(94)90203-8.
- [322] T. Michely and J. Krug. *Islands, Mounds and Atoms*. Springer Series in Surface Sciences. Berlin Heidelberg, 2004. doi.org/10.1007/978-3-642-18672-1.
- [323] A. Das, B. Chakraborty, and A. Sood. Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects. *Bulletin of Materials Science*, 31(3) :579–584, 2008. doi.org/10.1007/s12034-008-0090-5.
- [324] T. Araki, S. Uchimura, J. Sakaguchi, Y. Nanishi, T. Fujishima, A. Hsu, K. Kim, T. Palacios, A. Pesquera, A. Centeno, and A. Zurutuza. Radio-frequency plasma-excited molecular beam epitaxy growth of GaN on graphene/Si(100) substrates. *Applied Physics Express*, 7(7) :071001, 2014. doi.org/10.7567/APEX.7.071001.
- [325] M. Öztürk, Yu Hongbo, B. Sarıkavak, S. Korçak, S. Özçelik, and E. Özbay. Structural analysis of an InGaN/GaN based light emitting diode by X-ray diffraction. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 21(2) :185–191, 2010. doi.org/10.1007/s10854-009-9891-6.
- [326] Ye Yu, T. Wang, X. Chen, L. Zhang, Y. Wang, Y. Niu, J. Yu, H. Ma, X. Li, F. Liu, G. Deng, Z. Shi, B. Zhang, X. Wang, and Y. Zhang. Demonstration of epitaxial growth of strain-relaxed GaN films on graphene/SiC substrates for long wavelength light-emitting diodes. *Light : Science & Applications*, 10(1) :117, 2021. doi.org/10.1038/s41377-021-00560-3.
- [327] K. Barghout and J. Chaudhuri. Calculation of residual thermal stress in GaN epitaxial layers grown on technologically important substrates. *Journal of Materials Science*, 39(18) :5817–5823, 2004. doi.org/10.1023/B :JMSE.0000040094.33095.6f.
- [328] K. Wang and R. Reeber. Thermal expansion and elastic properties of InN. *Applied Physics Letters*, 79(11) :1602–1604, 2001. doi.org/10.1063/1.1400082.

- [329] R. Martin, P. Middleton, K. O'Donnell, and W. Van der Stricht. Exciton localization and the Stokes' shift in InGaN epilayers. *Applied Physics Letters*, 74(2) :263–265, 1999. doi.org/10.1063/1.123275.
- [330] J Wu, W Walukiewicz, K. Yu, J. Ager, S. Li, E. Haller, H. Lu, and W. Schaff. Universal bandgap bowing in group-III nitride alloys. *Solid State Communications*, 127(6) :411–414, 2003. doi.org/10.1016/S0038-1098(03)00457-5.
- [331] X. Zheng, H. Liang, P. Wang, X. Sun, Z. Chen, T. Wang, B. Sheng, Y. Wang, L. Chen, D. Wang, X. Rong, Mo Li, J. Zhang, and X. Wang. Effect of indium droplets on growth of InGaN film by molecular beam epitaxy. *Superlattices and Microstructures*, 113 :650–656, 2018. doi.org/10.1016/j.spmi.2017.11.053.
- [332] Y. Lo. New approach to grow pseudomorphic structures over the critical thickness. *Applied Physics Letters*, 59(18) :2311–2313, 1991. doi.org/10.1063/1.106053.
- [333] L. Freund and W. Nix. A critical thickness condition for a strained compliant substrate/epitaxial film system. *Applied Physics Letters*, 69(2) :173–175, 1996. doi.org/10.1063/1.117362.
- [334] J. Ayers. Compliant Substrates for Heteroepitaxial Semiconductor Devices : Theory, Experiment, and Current Directions. *Journal of Electronic Materials*, 37(10) :1511–1523, 2008. doi.org/10.1007/s11664-008-0504-6.
- [335] R. Reeber and K. Wang. High Temperature Elastic Constant Prediction of Some Group III-Nitrides. *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, 6(1) :3, 2001. doi.org/10.1557/S1092578300000156.
- [336] C. Soh, W. Liu, S. Chua, S. Ang, R. Tan, and S. Chow. Generation of amber III-nitride based light emitting diodes by indium rich InGaN quantum dots with InGaN wetting layer and AlN encapsulation layer. *Journal of Applied Physics*, 108(9) :093501, 2010. doi.org/10.1063/1.3499618.
- [337] H. Heard and C. Cline. Mechanical behaviour of polycrystalline BeO, Al₂O₃ and AlN at high pressure. *Journal of Materials Science*, 15(8) :1889–1897, 1980. doi.org/10.1007/BF00550614.
- [338] J. Guo, K. Madhav Reddy, A. Hirata, T. Fujita, G. Gazonas, J. McCauley, and M. Chen. Sample size induced brittle-to-ductile transition of single-crystal aluminum nitride. *Acta Materialia*, 88 :252–259, 2015. doi.org/10.1016/j.actamat.2015.01.043.
- [339] S. Murugkar, R. Merlin, A. Botchkarev, A. Salvador, and H. Morkoç. Second order Raman spectroscopy of the wurtzite form of GaN. *Journal of Applied Physics*, 77(11) :6042–6043, 1995. doi.org/10.1063/1.359190.
- [340] E. Yakovlev, R. Talalaev, A. Segal, A. Lobanova, W. Lundin, E. Zavarin, M. Sinitsyn, A. Tsatsulnikov, and A. Nikolaev. Hydrogen effects in III-nitride MOVPE. *Journal of Crystal Growth*, 310(23) :4862–4866, 2008. doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.07.099.
- [341] S. Li, S. Fuendling, X. Wang, S. Merzsch, M. Al-Suleiman, J. Wei, 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*, 11(5) :1573–1577, 2011. doi.org/10.1021/cg101537m.

- [342] J. Emery, V. Wheeler, J. Johns, M. McBriarty, B. Detlefs, M. Hersam, D. Kurt Gaskill, and M. Bedzyk. Structural consequences of hydrogen intercalation of epitaxial graphene on SiC(0001). *Applied Physics Letters*, 105(16) :161602, 2014. doi.org/10.1063/1.4899142.
- [343] O. Renault, A. Pascon, H. Rotella, K. Kaja, C. Mathieu, J. Rault, P. Blaise, T. Poiroux, N. Barrett, and L. Fonseca. Charge spill-out and work function of few-layer graphene on SiC(0001). *Journal of Physics D : Applied Physics*, 47(29) :295303, 2014. doi.org/10.1088/0022-3727/47/29/295303.
- [344] J. Robinson, X. Weng, K. Trumbull, R. Cavalero, M. Wetherington, E. Frantz, M. LaBella, Z. Hughes, M. Fanton, and D. Snyder. Nucleation of Epitaxial Graphene on SiC(0001). *ACS Nano*, 4(1) :153–158, 2010. doi.org/10.1021/nn901248j.
- [345] L. Zagonel, S. Mazzucco, M. Tencé, K. March, R. Bernard, B. Laslier, G. Jacopin, M. Tchernycheva, L. Rigutti, F. Julien, R. Songmuang, and M. Kociak. Nanometer Scale Spectral Imaging of Quantum Emitters in Nanowires and Its Correlation to Their Atomically Resolved Structure. *Nano Letters*, 11(2) :568–573, 2011. doi.org/10.1021/nl103549t.
- [346] C. Humphreys. Does In form In-rich clusters in InGaN quantum wells? *Philosophical Magazine*, 87(13) :1971–1982, 2007. doi.org/10.1080/14786430701342172.
- [347] M. Morassi, N. Guan, V. Dubrovskii, Y. Berdnikov, C. Barbier, L. Mancini, L. Largeau, A. Babichev, V. Kumaresan, F. Julien, L. Travers, N. Gogneau, J. Harmand, and M. Tchernycheva. Selective Area Growth of GaN Nanowires on Graphene Nanodots. *Crystal Growth & Design*, 20(2) :552–559, 2020. doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00556.
- [348] J. Jeong, D. Jin, J. Cha, B. Kang, Q. Wang, J. Choi, S. Lee, V. Mikhailovskii, V. Neplokh, N. Amador-Mendez, M. Tchernycheva, W. Yang, J. Yoo, M. Kim, S. Hong, and Y. Hong. Selective-Area Remote Epitaxy of ZnO Microrods Using Multilayer–Monolayer-Patterned Graphene for Transferable and Flexible Device Fabrications. *ACS Applied Nano Materials*, 3(9) :8920–8930, 2020. doi.org/10.1021/acsanm.0c01656.
- [349] N. Feldberg, O. Klymov, N. Garro, A. Cros, N. Mollard, H. Okuno, M. Gruart, and B. Daudin. Spontaneous intercalation of Ga and In bilayers during plasma-assisted molecular beam epitaxy growth of GaN on graphene on SiC. *Carbon*, 30(37) :375602, 2019. doi.org/10.1088/1361-6528/ab261f.
- [350] S. Wundrack, D. Momeni, W. Dempwolf, N. Schmidt, K. Pierz, L. Michaliszyn, H. Spende, A. Schmidt, H. Schumacher, R. Stosch, and A. Bakin. Liquid metal intercalation of epitaxial graphene : Large-area gallene layer fabrication through gallium self-propagation at ambient conditions. *Physical Review Materials*, 5(2) :024006, 2021. doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.024006.
- [351] T. Hu, D. Yang, W. Hu, Q. Xia, F. Ma, and K. Xu. The structure and mechanism of large-scale indium-intercalated graphene transferred from SiC buffer layer. *Carbon*, 171 :829–836, 2021. doi.org/10.1016/j.carbon.2020.09.055.
- [352] Z. Wang, M. Wei, Li Jin, Y. Ning, L. Yu, Q. Fu, and X. Bao. Simultaneous N-intercalation and N-doping of epitaxial graphene on 6H-SiC(0001) through thermal reactions with ammonia. *Nano Research*, 6(6) :399–408, 2013. doi.org/10.1007/s12274-013-0317-7.

- [353] Z. Al Balushi, Ke Wang, R. Ghosh, R. Vilá, S. Eichfeld, J. Caldwell, X. Qin, Y. Lin, P. DeSario, G. Stone, S. Subramanian, D. Paul, R. Wallace, S. Datta, J. Redwing, and J. Robinson. Two-dimensional gallium nitride realized via graphene encapsulation. *Nature Materials*, 15(11) :1166–1171, 2016. doi.org/10.1038/nmat4742.
- [354] B. Pécz, G. Nicotra, F. Giannazzo, R. Yakimova, A. Koos, and A. Kakanakova-Georgieva. Indium Nitride at the 2D Limit. *Advanced Materials*, 33(1) :2006660, 2021. doi.org/10.1002/adma.202006660.
- [355] A. Leycuras. Growth of CVD Thin Films and Thick LPE 3C SiC in a Specially Designed Reactor. *Materials Science Forum*, 338-342 :241–244, 2000. doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.338-342.241.
- [356] P. Eaton and P. West. *Atomic Force Microscopy*. Oxford, New York, 2018. doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199570454.001.0001.
- [357] M. Bolen, S. Harrison, L. Biedermann, and M. Capano. Graphene formation mechanisms on $\text{SiC}(0001)$. *Physical Review B*, 80(11) :115433, 2009. doi.org/10.1103/PhysRevB.80.115433.
- [358] B. Cullity. *Elements of X-ray Diffraction*. Second edition, 1956.
- [359] I. Noyan and J. Cohen. *Residual Stress*. New York, NY, 1987. doi.org/10.1007/978-1-4613-9570-6.
- [360] R. Egerton. *Physical Principles of Electron Microscopy : An Introduction to TEM, SEM, and AEM*. 2005. doi.org/10.1007/b136495.
- [361] F. Krumeich. Properties of Electrons, their Interactions with Matter and Applications in Electron Microscopy. <https://www.microscopy.ethz.ch/downloads/Interactions.pdf>, 2015.
- [362] L. Reimer. *Scanning Electron Microscopy*. Berlin, Heidelberg, 1985. doi.org/10.1007/978-3-662-13562-4.
- [363] V. Kochat, A. Nath Pal, E. Sneha, A. Sampathkumar, A. Gairola, S. Shivashankar, S. Raghavan, and A. Ghosh. High contrast imaging and thickness determination of graphene with in-column secondary electron microscopy. *Journal of Applied Physics*, 110(1) :014315, 2011. doi.org/10.1063/1.3608062.
- [364] Y. Zhou, D. Fox, P. Maguire, R. O’Connell, R. Masters, C. Rodenburg, H. Wu, M. Dapor, Y. Chen, and H. Zhang. Quantitative secondary electron imaging for work function extraction at atomic level and layer identification of graphene. *Scientific Reports*, 6(1) :21045, 2016. doi.org/10.1038/srep21045.
- [365] B. Ullrich, D. Ariza-Flores, and M. Bhowmick. Intrinsic photoluminescence Stokes shift in semiconductors demonstrated by thin-film CdS formed with pulsed-laser deposition. *Thin Solid Films*, 558 :24–26, 2014. doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.047.
- [366] J. Morin. *Etude de fils semi-conducteurs dopés individuels par techniques locales d’analyse de surface*. Thèse de doctorat, Grenoble, 2013. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01202679>.
- [367] H. Rotella. Graphène sur SiC pour la nanoélectronique du futur : propriétés électroniques et chimiques locales par photoémission et sonde de Kelvin. Stage de fin d’études, CEA-LETI, Grenoble, 2010.

- [368] K. Kaja. *Development of nano-probe techniques for work function assessment and application to materials for microelectronics*. Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2010. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00515370>.

Liste des figures

Figure I.1:	Structure hexagonale wurtzite des nitrures d'élément III.	6
Figure I.2:	Schémas des polarités (a) métal et (b) azote dans la structure wurtzite des nitrures d'éléments III.	7
Figure I.3:	(a) Energie de bande interdite en fonction du paramètre de maille pour l'alliage d'InGaN. (b) Désaccord de paramètre de maille entre l'InGaN et différents substrats de croissance en fonction de la concentration en indium dans l'alliage.	8
Figure I.4:	Diagramme de phase binaire GaN-InN présentant la courbe de décomposition binodale (trait plein) et spinodale (pointillés) [39].	9
Figure I.5:	Spectres de photoluminescence (PL) normalisés en intensité de la bande jaune de couches de GaN déposées par EPVOM (mo76) et EJM (svt1066, svt1374, svt1440)[55].	11
Figure I.6:	Schéma de dislocations vis, coin et mixte[59].	11
Figure I.7:	Plans et directions de glissement associés au réseau hexagonal compact [61].	12
Figure I.8:	Images d'intensité de CL en vue plane de couches d'InGaN sur (a) template GaN/saphir et (b) template GaN déposées par ELOG (de l'anglais <i>epitaxial lateral overgrowth</i>) sur saphir [61]. La couche déposée sur GaN (ELOG) présente un réseau de dislocations donnant l'impression de hachures.	13
Figure I.9:	(a) Image TEM d'une coupe transversale dans un réseau de puits quantiques InGaN/GaN présentant des défauts en "v". (b) Représentation schématique en perspective d'un tel défaut défini par les plans $\{10\bar{1}0\}$. (c) Représentation en coupe du même défaut dans le cas d'un réseau de puits quantiques montrant l'inclinaison des différentes couches de l'empilement au niveau du creux [80].	14
Figure I.10:	Pic de longueur d'onde d'électroluminescence d'une LED rouge à base d'InGaN et sa largeur à mi-hauteur en fonction du courant d'injection. L'image en encart montre une photographie de cette LED lors de l'expérience [115].	16
Figure I.11:	Spectres d'électroluminescence d'une structure de LED rouge à base d'InGaN de $10\mu\text{m}$ de diamètre émettant à 625 nm pour différents courants d'injection. L'encart présente une image en microscopie électronique à balayage en vue plane de la structure [20].	16

Figure I.12:	(a) Pic de longueur d'onde d'électroluminescence de micro-LEDs à base d'InGaN de $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ sur GaN poreux et non poreux et largeur à mi-hauteur de l'émission de la LED sur GaN poreux. Électroluminescence des LEDs sur (b) GaN poreux et (c) non poreux [19].	17
Figure I.13:	Schéma de principe de l'intérêt de l'épitaxie sur matériau 2D par rapport à l'épitaxie conventionnelle.	18
Figure I.14:	(a) Structure atomique de l'empilement GaAs/Gr/GaAs et GaN/Gr/GaN avec deux couches atomiques de graphène à l'interface entre le substrat et le matériau épitaxié. (b) Cartographie de l'orientation cristalline hors plan (perpendiculaire à la surface de l'échantillon) des couches de GaAs (à gauche) et GaN (à droite) par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD, de l'anglais <i>electron backscatter diffraction</i>) [144].	19
Figure I.15:	(a) Fluctuation du potentiel électrostatique provenant du substrat de GaN à travers une couche atomique de graphène ou d'h-BN. La distance exprimée en abscisse est relative au paramètre de maille du GaN selon la direction étudiée. (b) Structure de l'empilement de GaN/graphène/GaN pour 1, 2 et 3 couches atomiques de graphène et cartographies EBSD associées. (c) Structure de l'empilement de GaN/h-BN/GaN pour 1, 2 et 3 couches atomiques de 3h-BN et cartographies EBSD associées [144].	20
Figure I.16:	(a) Image en vue plane en microscopie électronique à balayage (MEB) d'îlots de GaN déposés par EPVOM à 900°C sur du graphène. Cartographies Raman des pics (b) E_2 du GaN et (c) D du graphène associées à la région présentée sur l'image MEB. (d) Spectres Raman du graphène extraits aux positions 1, 2 et 3 indiquées en (b) [152].	21
Figure I.17:	(a) Image MEB en vue plane de deux îlots de GaN déposés sur graphène/SiC. (b-g) Images STEM à différents grossissements de l'interface GaN/graphène/SiC d'un îlot de GaN (b-d) à base hexagonale et (e-g) à base triangulaire. Les images c-d et f-g correspondent aux zones indiquées respectivement sur les images b et e [153].	22
Figure II.1:	(a) Réseau hexagonal 2D du graphène constitué d'atomes de carbone non-équivalents A et B. La maille élémentaire est représentée en orange. (b) Première zone de Brillouin (en bleu) dans l'espace réciproque associée à la structure du graphène avec en son centre le point Γ , aux coins non-équivalents les points K et K' et le point M au centre de chaque face.	24

Figure II.2:	(a) Coupe de la dispersion en énergie dans l'espace réciproque des bandes π et π^* du graphène entre les points $K' \rightarrow \Gamma \rightarrow M \rightarrow K$ [173]. L'encart en haut à gauche symbolise le chemin dans la première zone de Brillouin associé à cette coupe. (b) Représentation en trois dimensions de la dispersion en énergie des bandes π et π^* dans l'espace réciproque. Un encart à droite montre un grandissement de cette dispersion en énergie au voisinage d'un coin de la première zone de Brillouin où l'on observe des cônes de Dirac [174].	25
Figure II.3:	Représentation schématique de la structuration de graphène sous forme (a) de nano-îlots, (b) maillage percé et (c) nano-rubans avec deux configuration de terminaisons latérales (« zig-zag » et créneaux). Représentation schématique de la structure de bande du graphène au voisinage des points K et K' pour (d) un nano-ruban, un empilement de deux couches (e) non-polarisées et (f) polarisées [188].	26
Figure II.4:	(a) Structure cristallographique du polytype 6H du SiC. Les différentes couches de couleurs notées A, B et C ainsi que les traits rouges mettent en évidence la séquence d'empilement dans le cristal. (b) Représentation schématique des différences de hauteur de marches générées en surface d'un échantillon lors de la synthèse de graphène sur SiC par sublimation du silicium. (c) Image STM de $250 \times 125 \text{ nm}^2$ (image annotée a) de la surface graphitisée de 6H-SiC montrant les différences de hauteurs relatives entre les marches. G1 et G2 indiquent respectivement des zones où une et deux couches de graphène sont formées. L'image annotée b présente une image à plus petite échelle de la zone encadrée sur l'image a. Un insert sur le côté gauche montre la continuité de la couche d'une marche à une autre [223].	29
Figure II.5:	(a) Image MEB en vue plane de graphène déposé sur cuivre et reporté sur SiO_2/Si . Les zones indiquées en rouge, bleu et vert correspondent respectivement à des épaisseurs de 1, 2 et 3 couches atomiques de graphène. (b) Cartographie en spectroscopie Raman de l'intensité du pic D du graphène de la même zone qu'en (a) [232]. .	30
Figure II.6:	(a) Diagramme de phase de la croissance de graphène sur 6H-SiC par CVD au propane sous atmosphère H_2 en fonction de la pression et la température. (b-c) Clichés LEED de graphène sur SiC déposés respectivement à 1550°C et 100 mbar, et 1350°C et 800 mbar. Les triangles bleus correspondent au SiC, les flèches rouges au graphène et les hexagones violets à la reconstruction de surface $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}) - R30^\circ$ associée à la couche tampon. (d-e) Images AFM de la topographie associée aux échantillons de (b) et (c)[247]. (f) Représentations schématiques respectives des morphologies $6\sqrt{3}$ et IRD du graphène.	32

- Figure II.7:** (a) Représentation schématique des processus de diffusion élastique et inélastique de la lumière. (b) Spectre de diffusion Raman présentant les signatures dues à la diffusion Stokes et anti-Stokes du tétrachlorométhane (CCl_4) [254]. 33
- Figure II.8:** Spectre de diffusion Raman typique de graphène immaculé (spectre supérieur) et défectueux (spectre inférieur) [261]. 34
- Figure II.9:** (a,c,f) Représentations schématiques des processus de diffusion Raman, respectivement des pics G, D et 2D montrant la dispersion électronique (traits noirs) et les états occupés (zones vertes) dans le graphène ainsi que l'absorption (flèches bleues) et l'émission (flèches rouges) de photons, l'émission de phonons (flèches pointillées « — — — ») et la diffusion par des défauts (flèches pointillées « - · - · - · - ») [261]. (b,d) Représentation des modes de vibration du réseau du graphène associés aux pics (b) G et (d) D. (e,g) Représentation dans l'espace réel du processus de génération des phonons associés aux pics (e) D et (g) 2D [261]. L'éclair jaune représente l'absorption d'un photon générant une paire électron-trou diffusés dans des directions opposées (quantité de mouvement opposée) de l'espace (flèches bleues). Ces électrons et trous peuvent être diffusés (flèches rouges) lors de l'émission de phonons (flèches vertes) et/ou en interagissant avec un défaut (point noir) pour ensuite se recombiner de manière radiative (étincelle jaune) s'ils se rencontrent avec un quantité de mouvement opposée après s'être déplacés pendant la même durée. 36
- Figure II.10:** (a-e) Spectres de diffusion Raman du pic 2D (a-d) de graphène de 1 à 4 couches atomiques et (e) de graphite pyrolytique hautement ordonné (HOPG). (f) Représentations schématiques des mécanismes de transitions électroniques entre les points K et K' de la zone de Brillouin pour un empilement de deux couches atomiques de graphène [265]. 37
- Figure II.11:** Dispersion de la position en spectroscopie Raman du pic 2D en fonction de celle du pic G pour trois échantillons de graphène (noir, bleu et rouge) avant (+) et après (×) recuit [274]. Le point O (vert) correspond à la position des pics pour du graphène libre de toute contrainte et non dopé ayant pour coordonnées ω_G^0 et ω_G^0 . Le trait en pointillés noirs correspond à l'influence de la contrainte bi-axiale sur cette dispersion, tandis que le trait en pointillés magenta correspond à l'influence d'un dopage p. L'encart présente un agrandissement autour du point P, mettant en évidence la construction graphique à faire à l'aide de vecteurs pour dissocier l'effet de la contrainte (vecteur e_T) et celui du dopage p (vecteur e_H). Ainsi, la distance OH renseigne sur le taux de dopage p et OT sur la déformation du graphène. [274] 38

- Figure II.12:** Evolution du rapport I_D/I_G (en prenant en compte la dépendance à l'énergie d'excitation selon un facteur E_L^4) en fonction (a) de la taille des grains (L_a) dans du graphite polycristallin [283] et (b) de la distance moyenne entre les défauts (L_D) dans du graphène [284]. En (a), les différentes formes en étoiles, carrés, losanges, triangles orientés vers le bas et le haut correspondent à des mesures faites à des énergies d'excitations respectives de 1,92, 2,18, 2,41, 2,54 et 2,71 eV. 40
- Figure II.13:** Spectres de diffusion Raman de graphène sur 6H-SiC pour une longueur d'onde d'excitation de 532 nm, avant (noir) et après (rouge) soustraction du signal du substrat. 41
- Figure II.14:** (a) Spectre de diffusion Raman de la couche tampon associée à la reconstruction de surface $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})-R30^\circ$ sur SiC pour différentes longueurs d'onde d'excitation de 476, 514 et 532 nm (à gauche). Quatre contributions peuvent être attribuées à la présence de la couche tampon. Evolution du pic centré à 1355 cm^{-1} en fonction de l'énergie d'excitation utilisée (à droite) [293]. (b-c) Spectres de diffusion Raman de (b) la couche tampon et (c) d'une monocouche de graphène recouvrant la couche tampon sur SiC [294]. Les encarts présentent les fonctions gaussiennes ajustées avec les différentes contributions provenant de la couche tampon. 42
- Figure II.15:** Spectre de diffusion Raman d'une monocouche de graphène sur SiC synthétisé par hydrogénation de l'interface entre la couche tampon initiale et le substrat [306]. 43
- Figure II.16:** (a-j) Dispersion électronique de la bande π mesurée par spectroscopie photo-électronique résolue en angle (ARPES) (a-e) d'une couche tampon et (f-j) d'une monocouche de graphène sur couche tampon. (a,f) Echantillons dans leur configuration initiale. (b,g) Structures de bande après hydrogénation de l'interface. (c-e,h-j) Evolution de la structure de bande des échantillons lors de recuits à différentes températures [305]. (k-m) Représentation schématique de l'occupation des états électroniques dans la bande π et π^* pour une monocouche de graphène (k) dopé p, (l) non dopé et (m) dopé n. Seuls les états électroniques en-dessous de l'énergie de E_F peuvent être observés en ARPES. 44

Figure II.17: (a) Spectres moyens de diffusion Raman extraits de cartographies réalisées sur du graphène reporté sur saphir directement après transfert (noir), après recuit à 1200 °C sous H₂ (violet), après exposition à l’ammoniac (orange) et après croissance de GaN (vert). (b) Valeurs moyennes extraites des spectres en (a), avec de haut en bas respectivement la position du pic G, la position du pic 2D, le rapport d’intensité I_{2D}/I_G et le rapport d’intensité I_D/I_G. (c) Evolution de la position du pic 2D en fonction de celle du pic G, pour les quatres types d’échantillons présentés en (a), extraite des cartographies Raman. La droite noire indique la contribution de la contrainte sur la modification de la position relative des deux pics tandis que les courbes bleue et rouge correspondent aux contributions dues au dopage n et p. Evolution du rapport I_{2D}/I_G en fonction de (d) la position du pic G et (e) la position du pic 2D. Evolution (f) de la largeur à mi-hauteur du pic G en fonction de sa position et (g) de la largeur à mi-hauteur du pic 2D en fonction de sa position. [158] . 46

Figure II.18: Images AFM de la topographie de surface d’échantillons de graphène synthétisés dans les conditions suivantes : (a) 1550 °C sous un flux de 10 sccm de propane (C₃H₈) et 1 slm d’H₂ pour 10 slm d’argon (9 % H₂ – 91 % Ar) pendant 15 minutes, (b) 1450 °C sous 10 sccm de C₃H₈ et 4 slm d’H₂ pour 8 slm d’argon (33 % H₂ - 67 % Ar) pendant 5 minutes et (c) 1450 °C sous 10 sccm de C₃H₈ et 12 slm d’H₂ (100 % H₂) pendant 5 minutes. Quelques artéfacts apparaissent le long de certaines lignes des images (bruit électronique présent sur l’appareil utilisé). Les flèches blanches sur chaque image indiquent l’orientation cristallographique du substrat de SiC. (d-f) Clichés LEED obtenus à 140 kV de tension d’accélération associés aux échantillons en a, b et c. (g-i) Spectres de diffusion Raman associés aux échantillon présentés en a, b et c pour une longueur d’onde d’excitation de 532 nm. L’intensité des spectres est normalisée en fonction de l’intensité du pic G qui apparaît donc égale pour les trois spectres. ω et Γ indique respectivement la position et la largeur à mi-hauteur des pics identifiés. 48

Figure II.19: Spectres de diffusion Raman de graphène sur 6H-SiC présentant la signature de la couche tampon (a) sans et (b) avec la présence d’un pic D. Les courbes rouges indiquent l’ajustement du spectre réalisé à l’aide de trois fonctions lorentziennes pour les pics D (ou la couche tampon), G et 2D. Les encarts correspondent à un agrandissement des spectres aux niveaux des différents pics. 49

- Figure II.20:** Images AFM (a) topographique et (b) de phase obtenues sur un échantillon de graphène synthétisé à 1650 °C sous 10 cm³.cm⁻¹ et 1 slm d'H₂ pour 10 slm d'argon (9 % H₂ – 91 % Ar) pendant 5 minutes. (c) Profil de hauteur le long de la ligne verte indiquée en (a). (d) Image MEB en vue plane obtenue avec le détecteur *in-lens* (dans la colonne) d'un échantillon de graphène déposé sur SiC. La différence de contraste indique une différence de travail de sortie des électrons. (e) Cartographie en spectroscopie Raman de la largeur à mi-hauteur du pic 2D du graphène effectuée dans la zone correspondant au cadre rouge en (d). L'échelle de couleur indique la largeur à mi-hauteur en cm⁻¹. (f) Spectre Raman correspondant au pixel encadré en bleu sur la cartographie en (e) démontrant la présence de 4 contributions lorentziennes participant au pic 2D, caractéristiques d'une bicouche de graphène [318]. 50
- Figure III.1:** Images MEB en vue plane de la nucléation d'InGaN sur graphène sur 6H-SiC par épitaxie par jets moléculaires (EJM) pendant 15 minutes à (a) 515 °C, (b) 685 °C et (c) 765 °C. (d-f) Clichés de diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) associés aux échantillons observés en MEB selon une direction $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ du graphène. Les cercles bleus indiquent les tâches de diffractions associées à l'InGaN hexagonal et les formes ovales rouges indiquent celles pour l'InGaN cubique. 52
- Figure III.2:** Image AFM topographique d'îlots d'InGaN déposés à 685 °C pendant 15 minutes sur graphène sur 6H-SiC. (b) Vue en 3D de la surface de l'échantillon observée en (a) indiquée par le cadre en pointillés verts. La flèche verte représente l'orientation de la prise de vue. . . . 53
- Figure III.3:** (a) Schémas de diffusions d'adatoms en périphérie d'un îlot déjà existant présentant (i) la diffusion autour de l'îlot, (ii) et (iii) l'agrégation d'atomes au niveau d'une marche dans le contour de l'îlot, (iv) la formation d'une nouvelle terrasse en bordure de l'îlot par la rencontre de deux atomes diffusant autour de ce dernier et (v) l'agrégation d'un atome au coin de l'îlot. Les flèches indiquent le parcours respectif des différents atomes. (b) Simulation numérique de la morphologie d'un îlot composé de 7500 atomes en fonction du rapport h_e/I entre la probabilité de saut d'un atome d'un site à l'autre en bordure de l'îlot (h_e) et sa probabilité d'agrégation à l'îlot (I). Le rapport h_e/I augmente de la gauche vers la droite ce qui correspond à une augmentation de la mobilité des atomes. [321] (c-f) Observations en microscopie à effet tunnel (STM) de la nucléation d'îlots de Pt sur Pt (111) à (c) 300 K, (d) 400 K, (e) 500 K et (f) 700 K. La dimension des images est de 156 nm x 156 nm [322]. 54

Figure III.4:	(a) Image MEB en vue plane d'îlots d'InGaN déposés à 685 °C pendant 3 minutes sur du graphène présentant des plis. (b) Image AFM topographique de ces mêmes îlots d'InGaN. L'échelle de hauteur de l'image est ajustée pour faire ressortir au mieux les plis dans le graphène. La flèche rouge indique un de ces plis pour exemple.	55
Figure III.5:	(a) Image MEB en vue plane d'îlots d'InGaN déposés à 685 °C pendant 15 minutes sur graphène sur 6H-SiC. Cartographies en spectroscopie Raman des positions du pic (b) G (ω_G) et (c) 2D (ω_{2D}) acquises dans la zone délimitée par le cadre en pointillés rouge en (a). 56	56
Figure III.6:	(a) Spectres de diffusion Raman de graphène à nu (rouge) et sous un îlot d'InGaN (orange). (b) Position du pic 2D en fonction de la position du pic G du graphène pour chaque spectre extrait des cartographies présentées en figure III.5.	57
Figure III.7:	Spectres de diffusion Raman autour de la gamme de fréquence du pic G du graphène à nu (rouge) et sous un îlot (orange) avant soustraction du signal dû au substrat de SiC et spectre du SiC seul (noir). 58	58
Figure III.8:	(a) Image MEB en vue plane d'un alliage d'InGaN déposé sur graphène sur 6H-SiC à 615 °C pendant 2 heures. Les flèches blanches indiquent l'orientation cristalline du substrat de SiC. (b) Cliché RHEED de l'alliage d'InGaN observé en (a) selon une direction $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ du graphène. Le trait rouge indique l'ordre 0 du faisceau électronique, les flèches bleues foncées, vertes et bleues claires indiquent les motifs de diffraction associés respectivement aux familles de plan $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$ et $\{21\bar{3}0\}$	59
Figure III.9:	Cartographies EBSD acquises avec une tension d'accélération de 20 kV d'un film d'InGaN déposé à 615 °C pendant deux heures sur graphène sur 6H-SiC avec : (a) cartographie de la qualité de diffraction, (b) cartographie de l'orientation hors plan et (c) cartographie de l'orientation dans le plan du film. (d) Echelle de couleur associée aux cartographies en (b) et (c) rendant compte des différentes orientations cristallines observées. Les directions cristallines sont nommées par leur notation à trois indices. (e) Schéma des différentes directions cristallines dans le réseau hexagonal. (f) Distribution de la désorientation angulaire dans le plan des grains associée à la cartographie en (c).	60
Figure III.10:	(a) Mesure de DRX selon l'angle φ pour les plans $(10\bar{1}3)$ du SiC et de l'InGaN. (b) Courbe de basculement (<i>rocking curve</i> en anglais) en DRX selon angle ω pour le plan (0002) de l'InGaN.	61
Figure III.11:	Cartographies RSM autour des réflexions $(10\bar{1}5)$ de l'InGaN et $(10\bar{1}15)$ du substrat de 6H-SiC. Les intensités sont normalisées en fonction de la durée d'acquisition.	62

Figure III.12:	(a) Cartographie RSM de l'InGaN. L'étoile noire indique le centre de la tâche de diffraction. Le polygone rouge constitué par quatres points indique les limites de la tâche de diffraction. (b) Paramètres de mailles déterminés en fonction des coordonnées dans l'espace réciproque pour le centre (étoile noire) et les limites (point rouges) de la tâche de diffraction	62
Figure III.13:	Déformation des plans ($h0il$) en fonction de $\sin^2(\Psi)$ pour le film d'InGaN.	64
Figure III.14:	Spectre de PL de l'InGaN mesuré à 10 K avec une longueur d'onde d'excitation de 244 nm ($E = 5,08$ eV).	65
Figure III.15:	(a) Image STEM en champ sombre d'une coupe transversale à travers un îlot d'InGaN déposé à 685 °C sur graphène sur 6H-SiC. Le repère en flèches blanches indique l'orientation du SiC. Transformée de Fourier locale de l'image (a) dans la zone correspondant (b) à l'InGaN et (c) au 6H-SiC. Les plans cristallins sont indexés en bleu pour l'InGaN et en vert pour le SiC.	66
Figure III.16:	Spectres de diffusion Raman pour le graphène sur 6H-SiC avant croissance (orange), après croissance d'un film d'InGaN (rouge) et après décollement du film avec du ruban adhésif (brun). Les spectres sont normalisés par rapport à l'intensité du pic G.	67
Figure III.17:	Images MEB en vue plane d'îlots d'InGaN (déposés à 685 °C sur graphène sur 6H-SiC) (a) avant et (b) après balayage en microscopie à force atomique de la partie gauche de la zone observée. Cartographies en spectroscopie Raman de la position du pic G (ω_G) acquises dans les zones délimitées par les rectangles en pointillés rouges en (a) et (b).	69
Figure IV.1:	Images MEB en vue plane : (a) nucléation d'îlots d'AlN à 765 °C pendant 10 secondes et (b) croissance consécutive d'InGaN à 515 °C pendant 2 heures, (c) nucléation d'AlInGaN à 515 °C pendant 10 secondes et (d) croissance consécutive d'InGaN à 515 °C pendant 2 heures, (e) nucléation d'InGaN à 615 °C pendant 30 minutes et (f) croissance consécutive d'InGaN à 545 °C.	72
Figure IV.2:	Cartographies de diffusion Raman de la largeur à mi-hauteur (a) du pic 2D (Γ_{2D}) et (b) du pic D (Γ_D). Spectres de diffusion Raman extraits des cartographies en (a-b) aux positions (c) $x = 8,5 \mu\text{m}$; $y = 13,5 \mu\text{m}$ (indiqué en bleu en b) et (d) $x = 7,5 \mu\text{m}$; $y = 11,5 \mu\text{m}$ (indiqué en vert en b).	74
Figure IV.3:	(a) Mesure DRX selon l'angle 2θ pour les plans (0002) de l'InGaN et (0006) du 6H-SiC pour les croissances des différents films d'InGaN à basse et haute température. (b) Spectres PL des différents films d'InGaN déposés à basse et haute température.	75

Figure IV.4:	Schéma de principe de la croissance d'InGaN sur AlN/graphène compliant.	75
Figure IV.5:	Clichés RHEED lors de la croissance d'AlN sur graphène à 905 °C après (a) 2 minutes et (b) 15 minutes de croissance selon une direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ du graphène. La flèche orange indique la réflexion associée au plan $(10\bar{1}0)$ et les flèches violettes et roses indiquent respectivement les familles de plan $\{10\bar{1}0\}$ et $\{11\bar{2}0\}$. Images AFM topographiques de l'AlN sur graphène après (c) 6 minutes et (d) 15 minutes de croissance.	77
Figure IV.6:	(a) Image MEB en vue plane de la surface d'un film d'InGaN déposé sur AlN/graphène à 695 °C pendant 2 heures. La flèche rouge indique une zone non-coalescée du film tandis que la flèche jaune indique une dislocation traversante. (b-e) Clichés RHEED de la surface de l'échantillon à différents stades de la croissance selon une direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ du graphène. Les flèches violettes et roses indiquent respectivement les familles de plans $\{10\bar{1}0\}$ et $\{11\bar{2}0\}$ de l'AlN tandis que les flèches bleues foncées et bleues claires représentent les mêmes directions pour l'InGaN.	78
Figure IV.7:	Mesure de DRX selon l'angle φ pour les plans $(10\bar{1}3)$ du SiC et de l'InGaN. Image STEM en champ sombre en coupe d'InGaN sur AlN/graphène à faible grandissement. Le système de flèches indique l'orientation du substrat de SiC.	79
Figure IV.8:	(a-b) Images STEM en champ clair d'une coupe transversale à travers un film d'InGaN sur AlN/graphène à deux grandissements différents. Le système de flèche indique l'orientation du SiC. Les traits orange en (b) indiquent les couches de graphène. Transformée de Fourier locale au niveau (c) de l'InGaN et (d) du SiC.	80
Figure IV.9:	(a) Image MEB en vue plane de la surface de l'alliage d'InGaN déposé à 555 °C sur AlN/graphène/SiC. (b) Mesure de DRX selon l'angle φ pour les plans $(10\bar{1}3)$ de l'InGaN et du substrat de SiC. . .	80
Figure IV.10:	Spectres PL de films d'InGaN déposés sur AlN à 695 et 555 °C. . .	81
Figure IV.11:	Déformation des plans $(h0il)$ en fonction de $\sin^2(\Psi)$ pour les couches d'AlN (a) de 7 nm et (b) 80 nm déposées sur graphène à 905 °C. . .	82
Figure IV.12:	Mesures DRX avec un rayonnement synchrotron ($E = 27$ keV soit une longueur d'onde de $0,4592$ Å) selon l'angle φ sur des couches d'AlN sur graphène et d'InGaN sur AlN sur graphène.	83
Figure IV.13:	Déformation des plans $(h0il)$ en fonction de $\sin^2(\Psi)$ pour la couche d'InGaN déposée à 695 °C sur AlN sur graphène.	84
Figure V.1:	Image MEB en vue plane d'îlots de GaN déposés sur graphène/SiC à 980 °C après un recuit sous NH_3 à 1070 °C [153].	88

Figure V.2:	Description de la température et de la pression lors du procédé de croissance. Images MEB en vue plane d'îlots de GaN sur graphène/SiC après un recuit sous NH_3 et une croissance à (b) 925 °C, (c) 937 °C, (d) 950 °C, (e) 970 °C, (f) 1000 °C et (g) 1040 °C.	89
Figure V.3:	(a,b) Spectres de diffusion Raman du graphène après nucléation de GaN par EPVOM à 1000 °C. (c) Rapport entre le nombre d'îlots "triangulaires" et "hexagonaux" de GaN en fonction de la température de croissance.	90
Figure V.4:	Images MEB en vue plane d'îlots de GaN déposés à 970 °C pendant 10 minutes après un recuit sous NH_3 à la même température d'une durée de (a) 5, (b) 15 et (c) 25 minutes. Images MEB d'îlots de GaN synthétisés à 1000 °C après un recuit sous NH_3 à la même température avec (d) 10, (e) 30 et (f) 50 % d' H_2 dans le mélange de gaz porteurs.	91
Figure V.5:	Image MEB en vue plane de variations de contraste observées dans le graphène dans une zone sans germes après une croissance de GaN à 1040 °C. Le contraste de l'image est réajusté pour faire ressortir les variations.	92
Figure V.6:	Images AFM topographiques (a,c) et de phase (b,d) de la surface de graphène/SiC après un essai de croissance d' AlN à 1000 °C. Les images en (c) et (d) correspondent à la zone en pointillée bleue dessinée sur les images en (a) et (b). Profils de (e) hauteur et (f) phase le long de la ligne rouge tracée en (c) et (d).	93
Figure V.7:	(a) Cartographie Raman de la largeur à mi-hauteur du pic 2D du graphène (Γ_{2D}). (b) Spectres de diffusion Raman extraits de la cartographie en (a). Le spectre orange correspond à la position $x = 3 \mu\text{m}$ et $y = 14 \mu\text{m}$ tandis que le spectre brun correspond à la position $x = 14,5 \mu\text{m}$ et $y = 12 \mu\text{m}$. L'encart présente l'ajustement du pic 2D (vert) pour le spectre orange avec 4 fonctions lorentziennes (bleues).	94
Figure V.8:	(a) Image X-PEEM en vue plane avec une source d'excitation X de 21,22 eV. L'image est acquise pour une énergie cinétique des électrons collectés $E - E_F$ de 4,5 eV. (b) Courbes de photo-émission électronique correspondant aux deux zones de l'image (a) indiquées par les cercles de couleurs. (c) Cartographie de seuil de photo-émission correspondant au travail de sortie associée à l'image en (a).	95
Figure V.9:	Images k-PEEM de graphène/SiC après le procédé de croissance en EPVOM (a) à l'énergie Dirac et (b) en dessous de cette énergie. (c) Coupe transversale aux alentours d'un point K du graphène de l'image k-PEEM en (a). (d-f) Série d'images présentant les mêmes caractérisations pour un échantillon de graphène de référence. L'encart en blanc met en évidence la zone de la structure de bande sondée pour les images (a), (b), (d) et (e).	96

Figure V.10:	Images MEB en vue plane d'îlots d'InGaN déposés à 800 °C (a) sous atmosphère N ₂ , (b) avec 5 % d'H ₂ dans le mélange de gaz vecteur et (c) sous atmosphère N ₂ après un recuit sous NH ₃ à 1100 °C. (d) Mesure de DRX selon l'angle 2θ de l'échantillon en (b) ne montrant que la réflexion (0006) du substrat de SiC.	97
Figure V.11:	(a,b) Images MEB en vue plane d'îlots d'InGaN déposés sur graphène à 800 °C après un recuit à 1100 °C sous NH ₃ avec 5 % d'H ₂ dans le mélange de gaz vecteurs. (c) Transformée de Fourier de l'image MEB en (b). (d) Profil AFM le long d'un îlot d'InGaN. (e) Structure atomique d'une pyramide de GaN de polarité gallium sous l'effet de la gravure par l'hydrogène [341].	98
Figure V.12:	Mesures de DRX (a) selon l'angle 2θ pour les plans (0002) de l'InGaN et (0006) du SiC et (b) selon l'angle φ pour les plans (10 $\bar{1}$ 3) de l'InGaN (synthétisé avec 5 % d'H ₂) et du SiC.	98
Figure V.13:	Images STEM d'une coupe transversale à travers un îlot d'InGaN sur graphène déposé à 800 °C avec 10 % d'H ₂ dans le mélange de gaz porteurs après un recuit à 1100 °C sous H ₂ . L'image en (a) est en champ clair tandis que les images en (b) et (c) sont en champ sombre. L'image en (c) correspond à la zone encadrée en rouge pointillé en (b).	99
Figure V.14:	(a) Image MEB en vue plane d'un îlot d'InGaN déposé à 800 °C sur graphène. Cartographies de CL à 10 K (b) du maximum d'intensité d'émission et (c) de la longueur d'onde du pic principal d'émission. (d) Spectre de CL moyen de la cartographie en (b) et (c). (e) Image STEM d'une coupe transversale à travers un îlot d'InGaN. Les flèches rouges indiquent la présence de défauts linéaires orientés horizontalement tandis que la flèche orange indique une dislocation orientée verticalement.	100
Figure V.15:	(a) Image MEB en vue plane de l'InGaN après 6 heures de croissance. (b) Mesures de DRX selon l'angle 2θ pour les plans (0002) de l'InGaN et (0006) du SiC. (c) Mesure de DRX selon l'angle φ des plans (10 $\bar{1}$ 3) de l'InGaN et du SiC.	101
Figure V.16:	Représentation schématique d'une structure de multi-puits quantiques InGaN/InGaN épitaxiée sur un îlot d'InGaN sur graphène/SiC.	102
Figure V.17:	Caractérisation CL à 10 K d'îlots d'InGaN avec une structure de multi-puits quantiques (InGaN/InGaN) sur graphène. (a-c) Images MEB en vue plane. (d-f) Spectres moyens de CL issus des cartographies. (g-i) Cartographies d'intensité d'émission (images panchromatiques) de CL. (j-l) Cartographies de longueur d'onde du pic d'émission attribué aux puits quantiques.	104

Figure V.18:	(a-c) Spectres de PL en fonction de la température de pyramides hexagonales couvertes de multi-puits quantiques. (d-f) Intensité et longueur d'onde d'émission de PL des multi-puits quantiques en fonction de la température.	105
Figure V.19:	Série de photographies de l'échantillon à multi-puits quantiques crus sur des pyramides d'InGaN sur graphène sous excitation laser (325 nm). 106	
Figure V.20:	Etapes du procédé de lithographie par faisceau d'électrons : (a) dépôt de la résine de PMMA et insolation localisée sous faisceau d'électrons, (b) gravure par plasma d'O ₂ et (c) nettoyage de l'échantillon dans de l'acétone puis un mélange H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ (acide de Caro). Images MEB en vue plane de la surface de graphène après le procédé de gravure et de nettoyage pour (a) un réseau de trous et (b) un réseau de lignes.	107
Figure V.21:	Images MEB en vue plane (a) d'un réseau de trous circulaires et (b) d'un réseau de lignes obtenus par lithographie par faisceau d'électrons sur graphène sur SiC. (c) Distribution de la dimensions des trous circulaires de l'image en (a). (d) Spectre de diffusion Raman du graphène après procédé de lithographie par faisceau d'électrons.	108
Figure V.22:	Images MEB en vue plane de la nucléation de l'InGaN après 1 minute de croissance dans des motifs circulaires gravés dans le graphène sur le réseau avec un pas de (a) 0,5 μm, (b) 1 μm et après une croissance de 30 minutes sur le réseau avec un pas de (c) 0,5 μm et (d) 1 μm. Les encarts en (a) et (b) présentent chacun un profil AFM obtenus à travers un anneau d'InGaN.	110
Figure V.23:	Image MEB en vue plane de la nucléation d'InGaN sur un réseau de lignes gravées avec un pas de 1 μm.	110
Figure V.24:	Caractérisation CL d'îlots d'InGaN sur graphène/SiC structuré avec des motifs circulaires et un pas de 0,5 μm : (a) image MEB en vue plane, (b) image panchromatique et (c) cartographie de longueur d'onde d'émission. Les pixels blancs en (c) correspondent à des erreurs dans l'ajustement des fonctions lorentziennes aux pics d'émissions de l'InGaN. Images STEM d'une coupe transversale à travers un îlot d'InGaN au niveau d'un motif de gravure (d,e) en champ clair et (f) en champ sombre au bord d'une gravure.	113
Figure V.25:	Images MEB en vue plane d'îlots d'InGaN sur graphène structuré épitaxiés à (a) 760 °C pendant 30 minutes, 800 °C pendant (b) 1 heure et (c) 5 heures.	114
Figure A.1:	Représentation schématique du réacteur pour la croissance de graphène utilisé dans cette thèse.	120
Figure A.2:	Représentation schématique du réacteur Riber 32P utilisé lors de cette thèse.	121

Figure A.3:	Représentation schématique du réacteur Aixtron CCS utilisé lors de cette thèse.	122
Figure A.4:	Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM).	123
Figure A.5:	(a) Représentation schématique des forces d'interaction entre la pointe et la surface d'un échantillon en fonction de la distance qui les sépare. (b) Représentation schématique de la notion de déphasage entre l'oscillateur piézoélectrique et le levier lors de l'utilisation du mode "contact intermittent".	124
Figure A.6:	(a-c) Images AFM topographiques de la surface de 4H-SiC après graphitisation sous vide à 1475 °C pendant 10 minutes. Les images en (b) et (c) correspondent aux zones mises décrites sur l'image (a) et mettent en évidence des creux correspondant à des variations de hauteur respectives de 0,5 nm et 1 nm. (d-f) Images AFM de phase des mêmes zones qu'en (a-d).[357]	125
Figure A.7:	Représentation schématique de la diffraction d'un faisceau de rayons X par des plans atomiques d'un cristal.	126
Figure A.8:	Représentation schématique d'un réseau hexagonal et du réseau réciproque associé.	127
Figure A.9:	Représentation schématique de la construction d'Ewald.	127
Figure A.10:	Représentation schématique de la configuration Bragg-Brentano du diffractomètre.	129
Figure A.11:	Représentation schématique des directions de l'espace réciproque balayées pour les mesures selon l'angle ω , $2\theta - \omega$ et φ	130
Figure A.12:	Représentation schématique d'un tracé de la déformation des plans en fonction de $\sin^2(\Psi)$ (leur inclinaison).	132
Figure A.13:	Représentations schématiques des configurations de mesures en (a) LEED et (b) en RHEED.	133
Figure A.14:	Représentation schématique de la construction d'Ewald pour la diffraction électronique (LEED et RHEED).	134
Figure A.15:	Représentation schématique du volume d'interaction entre un faisceau d'électrons incident et un matériau et des différents rayonnement émis, diffusés ou transmis.	135
Figure A.16:	Représentation schématique de la configuration de collecte des électrons en fonction du mode d'imagerie pour différents angles de diffusion des électrons traversant le matériau. Ici, BF (de l'anglais <i>bright field</i>) signifie la détection pour l'imagerie en champ clair et HAADF (de l'anglais <i>high-angle annular dark field</i>) correspond à l'imagerie en champ sombre.	137

- Figure A.17:** Simulation Monte-Carlo réalisée avec le logiciel CASINO ("Monte-Carlo simulation of electron trajectory in solids", développé par l'université de Sherbrooke) du volume d'interaction d'un faisceau d'électrons d'une énergie de 3 keV et de 3 nm de diamètre avec un alliage d'InGaN avec 10 % d'In. Les différentes lignes de couleurs indiquent la quantité d'énergie restante des électrons (en pourcentage de leur énergie initiale) en fonction de leur profondeur de pénétration dans le matériau. 139
- Figure A.18:** (a) Représentation schématique du processus de génération d'un photo-électron au sein d'un matériau et des énergies mises en jeu. La flèche ondulée rouge représente les photons incidents d'énergie E_0 . L'étincelle jaune indique l'arrachement d'un électron se dirigeant vers la surface selon la flèche bleue avec une énergie $E_0 - E_L$ (son énergie de liaison). Il est extrait du matériau avec une énergie E_c après retranchement du travail de sortie de surface ϕ en vert. (b) Représentation schématique en terme d'énergie de la génération de photo-électrons au sein d'un matériau. Les énergies et les couleurs représentées correspondent à celles décrites en (a). (c) Graphique schématique des différents types électrons photo-émis en fonction de leur énergie cinétique [366]. 141
- Figure A.19:** Exemple du principe de mesure de spectro-microscopie filtrée en énergie pour la détermination du travail de sortie. Une série d'images (sur la gauche) d'intensité d'émission est acquise pour différentes énergies cinétiques croissantes $E - E_F$. La gamme d'énergie cinétique sélectionnée permet de ne s'intéresser qu'aux électrons secondaires émis. L'intensité en chaque pixel de la série d'images permet de reconstruire un spectre d'intensité d'émission en fonction de $E - E_F$ (sur la droite). L'intersection avec l'axe des abscisses de la régression linéaire de la courbe au seuil niveau du seuil d'émission donne la valeur du travail de sortie. [367] 142
- Figure A.20:** (a) Représentation schématique de la configuration d'un appareillage pour la réalisation de mesures en PEEM. Les angles de sorties Φ et Θ d'un électron photo-émis sont mis en évidence en vert. (b-c) Images résolues en quantité de mouvement de la distribution électronique d'une monocouche de graphène à deux énergies d'observation respectives de 0,5 eV et 2 eV en dessous du niveau de Fermi [312]. 143

Résumé

Ce travail de thèse présente l'étude de la croissance d'InGaN sur graphène/SiC qui est motivée par l'obtention d'un film d'InGaN complètement relaxé avec une concentration en indium la plus élevée possible. L'état de relaxation de l'InGaN s'avère être crucial pour la fabrication de diodes électroluminescentes (LEDs) notamment pour une émission efficace à grande longueur d'onde. L'utilisation d'un matériau 2D comme substrat permet en théorie d'empêcher la formation de liaisons chimiques avec le matériau épitaxié limitant la contrainte dans celui-ci. Un aspect fondamental de la croissance sur un matériau 2D comme le graphène est la préservation de ce dernier afin d'éviter que la croissance ne s'initie sur le substrat sous-jacent de SiC.

Deux techniques de croissance, l'épitaxie par jet moléculaire (EJM) et l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (EPVOM) ont été mises en œuvre dans cette thèse. Dans un premier temps, l'EJM a permis de nucléer puis croître une couche mince d'InGaN à faible concentration en indium sans endommagement du graphène bien qu'une contrainte en tension soit toutefois présente dans le matériau. La modification de l'étape de nucléation grâce à l'utilisation d'aluminium en début de croissance a permis de diminuer la température de croissance et d'augmenter la concentration en indium dans les films d'InGaN obtenus mais au détriment de leur qualité cristalline. Un effet compliant de l'AlN a pu être mis en évidence lors de son intercalation entre le graphène et l'InGaN. Dans un second temps, la croissance de l'InGaN par EPVOM n'a été possible qu'en dégradant le graphène. La nucléation de l'alliage sous forme d'îlots pyramidaux s'initie sur le substrat de SiC à travers des ouvertures dans le graphène. La croissance de multi-puits quantiques en surface de ces îlots a permis d'obtenir une émission de lumière allant du bleu au rouge en fonction de la densité de nucléation locale. Une structuration du graphène par lithographie par faisceau d'électrons a ainsi été réalisée afin de contrôler la localisation et la densité des sites de nucléation. Cette approche démontre une sélectivité de croissance qui reste à améliorer.

Mots-clés : InGaN, graphène, épitaxie par jet moléculaire (EJM), épitaxie par phase vapeur aux organométalliques (EPVOM)

Abstract

The herein manuscript describes the study of the growth of InGaN on graphene/SiC. This work aims to obtain a fully relaxed InGaN film with the highest possible indium concentration. The strain state of this alloy is of a great importance for long emission wavelength light emitting diodes (LEDs). A 2D material free of dangling bonds theoretically allows a strain-free state of the material grown on its surface. One of the key aspect of the growth on such a 2D surface lies on its preservation in order to prevent the growth to start on the underlying bulk substrate (SiC here).

Two growth techniques ; molecular beam epitaxy (MBE) and metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE) were used to carry out this study. MBE demonstrated the nucleation and the growth of InGaN with a low indium concentration without degradation of graphene. The alloy appears however to be tensively strained. An alternative nucleation step using aluminum leads to an enhanced nucleation density and allows the growth of InGaN at a lower temperature and a higher indium content. A compliant effect of AlN could be demonstrated by inserting a thin layer of AlN between graphene and InGaN. EPVOM growth failed to nucleate InGaN without damaging graphene. The InGaN seeds are hexagonal pyramids grown on the SiC substrate through defects in graphene. The growth of multi-quantum wells on the surface of the nuclei resulted in light emission ranging from blue to red depending on the local nucleation density. A patterning of the graphene layer (by electron beam lithography) was thus used in order to control the localization and the density of the nucleation sites. This approach demonstrates a growth selectivity that remains to be improved.

Keywords : InGaN, graphene, molecular beam epitaxy (MBE), metalorganic vapor-phase epitaxy (MOVPE)