



**HAL**  
open science

# Epitaxie sélective en phase vapeur aux organométalliques pour la modulation de la longueur d'onde de multipuits quantiques InGaN/GaN

Cédric Lacam

► **To cite this version:**

Cédric Lacam. Epitaxie sélective en phase vapeur aux organométalliques pour la modulation de la longueur d'onde de multipuits quantiques InGaN/GaN. Matière Condensée [cond-mat]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2022. Français. NNT : 2022GRALY021 . tel-03885939

**HAL Id: tel-03885939**

**<https://theses.hal.science/tel-03885939>**

Submitted on 6 Dec 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 : NANOPHYSIQUE

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

### **Cédric LACAM**

Thèse dirigée par **Joël EYMERY**, Docteur Ingénieur, Université Grenoble Alpes

Préparée au sein du **III-V Lab** et du **Laboratoire Modélisation et Exploration des Matériaux**  
dans l'**École Doctorale Physique**

### **Épitaxie sélective en phase vapeur aux organométalliques pour la modulation de la longueur d'onde de multipuits quantiques InGaN/GaN**

### **MOVPE Selective area growth for wavelength modulation of InGaN/GaN Multi-Quantum Wells**

Thèse soutenue publiquement le 26 avril 2022,  
devant le jury composé de :

**Madame ISABELLE SAGNES**

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

**Monsieur BENJAMIN DAMILANO**

Chargé de recherche HDR, CNRS DELEGATION COTE D'AZUR,  
Rapporteur

**Madame EVELYNE GIL**

Professeur des Universités, UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE,  
Rapporteur

**Monsieur HUBERT RENEVIER**

Professeur des Universités, GRENOBLE INP, Examineur

**Madame MAGALI MORALES**

Maître de conférences HDR, UNIVERSITE DE CAEN NORMANDIE,  
Examinatrice





*C'est dans l'effort que l'on trouve la satisfaction et non dans la réussite. Un plein effort est une pleine victoire.*

Gandhi

*A mes parents...*



## Résumé

Cette thèse est consacrée à l'épithaxie sélective en phase vapeur aux organométalliques de multipuits quantiques InGaN/GaN pour la fabrication de micro-écrans émissifs. Les LEDs InGaN/GaN sont un candidat idéal pour cette application, notamment en raison de leur forte luminosité et leur grande fiabilité qui permet un haut rendement avec une faible consommation.

A ce jour, le grand défi des écrans émissifs est la réalisation d'un dispositif intégrant des pixels rouge, vert et bleu avec un pas inférieur à 10  $\mu\text{m}$ . L'objectif de cette thèse est de développer des structures à multipuits quantiques InGaN/GaN émettant à différentes longueurs d'onde en utilisant l'épithaxie sélective en phase vapeur aux organométalliques. Cette technique consiste à masquer partiellement la surface du substrat avec une couche de matériau amorphe. Lors de la croissance, les espèces en phase gazeuse ne se déposent pas sur le diélectrique et migrent vers les ouvertures définies en amont dans le masque. Il est ainsi possible d'obtenir lors d'une même croissance des puits InGaN présentant des épaisseurs différentes, et donc l'émission de différentes couleurs.

L'étude présentée dans ce manuscrit s'articule autour de la croissance, la modélisation numérique basée sur la diffusion de particules en phase vapeur et en surface, et la caractérisation des empilements épithaxiés sélectivement. Nous étudions en premier lieu le dépôt du composé binaire GaN et de l'alliage InGaN avec un masque diélectrique afin de définir les conditions de croissances autorisant une bonne sélectivité.

Dans un second temps, nous étudions la croissance localisée de multipuits quantiques InGaN/GaN, et en particulier l'influence des effets de la croissance sélective sur les propriétés des structures en fonction des paramètres de croissance et de la géométrie du masque utilisé. Nous démontrons notamment une modulation étendue de la longueur d'onde, de 405 à 608 nm dans des zones de recroissance de 3  $\mu\text{m}$  obtenue en une seule croissance localisée à 805 °C, et permettant d'envisager l'utilisation de cette technique dans la fabrication d'écrans émissifs.



## Abstract

This thesis reports on selective area metalorganic vapor phase epitaxy of InGaN/GaN multi-quantum wells for self-emissive micro-displays. GaN-based LEDs have been recognized to be very attractive for this application, thanks to their properties which include high brightness and high-efficiency allowing low power consumption and good reliability.

To date, one of the main challenges ahead for the micro-displays technology is the production of full color devices integrating RGB emitting pixels, with a pixel pitch below 10  $\mu\text{m}$ . This study aims to achieve wavelength modulation of InGaN/GaN multi-quantum wells using selective area growth (SAG). This technique consists in patterning the surface of a substrate with a dielectric amorphous mask. During growth the gas species do not deposit on the mask and they will migrate to the openings defined beforehand. InGaN wells with different thicknesses (from 1 to 9 nm) can be obtained during the same growth run, resulting in different emission wavelengths from various regions on the wafers.

The study presented in this manuscript is based on the selective growth of nitride layers, their characterisation, and the numerical simulation of SAG effects based on vapor-phase diffusion and surface diffusion. In a first part, the selective growth of the binary compound GaN and the InGaN alloy is investigated as function of growth conditions.

Secondly, the influence of growth parameters and mask geometry on the properties of InGaN/GaN multi-quantum wells is studied. This lead to the demonstration of an extended modulation of the emission wavelength measured by photoluminescence, from 405 to 608 nm in growth area of 3  $\mu\text{m}$  and obtained in a single localised growth run at 805 °C, allowing the possibility of applying this technique to the manufacture of emissive micro-displays.



## Remerciements

Je souhaite en premier lieu remercier Joël Eymery, pour m'avoir fait l'honneur d'être mon directeur de thèse. Son expertise et sa pédagogie m'ont permis de mener à bien mon doctorat et la bonne rédaction de ce manuscrit. Je retiendrai particulièrement nos échanges longs et fructueux sur les phénomènes observés, et sur les multiples analyses et nouveaux essais à envisager pour aller toujours plus loin.

Je remercie Evelyne Gil et Benjamin Damilano d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire de thèse, et Isabelle Sagnes, Magali Morales et Hubert Renevier d'en avoir été les examinateurs. J'ai grandement apprécié leurs commentaires et questions. Merci également à François Templier et Christophe Durand pour leur participation aux comités de suivi de thèse annuels. Ces rendez-vous ont toujours marqué un cap dans l'avancée de mes travaux et m'ont permis de garder un fil directeur au cours de mon doctorat.

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au sein du III-V Lab à Palaiseau. Merci à François Luc et Philippe Bois, ex-président et ex-administrateur du laboratoire, de m'avoir accordé leur confiance pour me lancer dans cette aventure, et merci également à leurs successeurs respectifs, Jean-Pierre Hamaide et Pascale Nouchi, pour l'intérêt et le soutien constants qu'ils ont porté à l'avancée de mes travaux de recherches.

Merci à Olivier Parillaud et Bruno Gérard d'avoir soutenu cette étude et de m'avoir fourni tous les moyens possibles afin que j'effectue ma thèse dans les meilleures conditions, tout en m'offrant une grande liberté dans mes travaux.

Je tiens à remercier particulièrement Sophie Bouchoule et Julien Chaste du Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies pour leur accueil chaleureux et les nombreuses heures qu'ils m'ont accordé pour que je puisse réaliser les analyses de micro-photoluminescence.

En épitaxie, mes remerciements vont à Antoine Elias, Jean-Pierre Le Goëc, Arnaud Wilk, Olivier Delorme, Grégoire Beaudoin et Konstantinos Pantzas pour leur convivialité et l'entre-aide pour diagnostiquer les « petits pépins » des réacteurs. Merci également à l'équipe V5, Claire Besançon, Nicolas Vaissière et Jean Decobert, qui en plus de participer à un cet environnement agréable ont toujours pris le temps de discuter SAG et partager leur expérience sur le sujet.

Je souhaite remercier toutes les personnes travaillant en salle blanche pour les bons moments passés à faire de la Techno, et tout particulièrement Nicolas Michel et Jean-François Paret pour leurs conseils techniques et leur humour, ainsi que Bouzid Simozrag qui m'a bien souvent accompagné et encouragé jusqu'à la fermeture nocturne du laboratoire dans les derniers mois, bon courage à toi pour la fin de la thèse !

Je remercie tous les collègues de l'équipe GaN, dirigée par Sylvain Delage, et l'ensemble du personnel administratif du laboratoire et du service DSIS.

Un grand merci à Jorge Pereira, Romain Hersent, Sébastien Aroulanda, Colin Mismar, Virginie Nodjiadjim, Antoine Bobin, Charles Pitaval, Hervé Bertin et Quentin Hochart pour

l'aide qu'ils ont su m'apporter tout au long de la thèse et les bons moments partagés. Je remercie également les anciens du laboratoire qui ont contribué à cette thèse par leur présence, à savoir Piero Gamarra avec qui j'ai découvert l'épitaxie et qui a continué de suivre mes avancées même une fois éloigné du réacteur, Olivier Patard pour les bons moments passés comme voisins de bureau et en-dehors du laboratoire, Guillaume Binet avec qui j'ai réalisé le premier essai de cette étude, Clément Potier pour sa bonne humeur constante, et Philippe Altuntas pour les réunions d'équipe autour du baby foot.

J'adresse des remerciements chaleureux à Marie-Antoinette Poisson et Maurice Tordjman qui m'ont initié à la croissance de matériaux, en partageant leur savoir-faire et expérience avec passion.

Un grand merci à mes amis qui m'accompagnent depuis tant d'années et m'aident dans les moments difficiles.

Je remercie bien évidemment ma famille qui a toujours cru en moi et m'a constamment encouragé jusqu'à la soutenance. J'espère, par cet accomplissement, vous montrer ma gratitude et vous rendre fiers.

Et enfin à Stella, merci pour ton amour, tes encouragements sans faille même pendant la difficile période de la rédaction, et pour le soutien que tu m'apportes au quotidien.





# Table des matières

<b>Principales abréviations .....</b>	<b>3</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>5</b>
<b>Chapitre 1 : Les diodes électroluminescentes à base de nitrure de Gallium .....</b>	<b>9</b>
1.1 : Généralités sur les nitrures .....	10
1.2 : Les multipuits quantiques InGaN/GaN.....	15
1.3 : Les diodes électroluminescentes .....	20
<b>Chapitre 2 : Protocole expérimental .....</b>	<b>31</b>
2.1: La croissance sélective par MOVPE.....	32
2.2: Procédé technologique de préparation des « templates » .....	42
2.3: Modélisation de la croissance sélective.....	45
<b>Chapitre 3: Les techniques de caractérisation des structures à multipuits quantiques et de la SAG .....</b>	<b>57</b>
3.1: Mesures d'épaisseur et caractérisation de la morphologie dans les zones SAG.....	58
3.2: Caractérisations optiques et structurales .....	62
<b>Chapitre 4 : Mise en place de la croissance sélective pour modulation de la longueur d'onde .....</b>	<b>71</b>
4.1: Préparation de la reprise d'épitaxie.....	72
4.2: Effets des conditions de croissance sur l'épitaxie sélective .....	77
4.3: Résolution spatiale dans un motif de recroissance .....	97
4.4: Optimisation de l'efficacité des structures .....	104
4.5: Géométrie du masque SAG et variation de la longueur d'onde.....	108
<b>Conclusion .....</b>	<b>121</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>125</b>



## Principales abréviations

AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
AlN	Nitruire d'Aluminium
CCS	<i>Close Coupled Showerhead</i>
CMOS	<i>Complementary Metal Oxide Semiconductor</i>
d	Distance séparant une zone de recroissance du bord du masque
$D/k_s$	Longueur de diffusion en phase vapeur
EDX	<i>Energy Dispersive X-Ray</i>
$e_{\text{NOM}}$	Épaisseur nominale hors du masque
$e_{\text{SAG}}$	Épaisseur dans les zones de recroissance
GaAs	Arséniure de Gallium
GaN	Nitruire de Gallium
GRE	<i>Growth Rate Enhancement</i>
HAADF	<i>High Angle Annular Dark Field</i>
InN	Nitruire d'Indium
InP	Phosphure d'Indium
LCD	<i>Liquid-Crystal Display</i>
LED	<i>Light-Emitting Diode</i>
MBE	<i>Molecular Beam Epitaxy</i>
MEB	Microscope Électronique à Balayage
MOVPE	<i>Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy</i>
MQW	<i>Multi-Quantum Well</i>
PL	Photoluminescence
OLED	<i>Organic Light-Emitting Diode</i>
QCSE	<i>Quantum-Confined Stark Effect</i>
R	Taux de surcroissance
SAG	<i>Selective Area Growth</i>
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
VPD	<i>Vapor Phase Diffusion</i>
$W_m$	Distance entre deux zones de recroissance
$W_o$	Dimension de la zone de recroissance
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>



## Introduction

Depuis le début des années 2000, la recherche autour des micro-LEDs s'est accélérée, portée principalement par une demande toujours plus importante de panneaux d'affichage à forte luminosité et économes en énergie, mais aussi par l'essor des montres connectées, des smartphones et des dispositifs de réalité augmentée et réalité virtuelle.

Les écrans émissifs actuels intègrent des LEDs organiques, mais les systèmes à base de semiconducteurs III-N présentent une alternative sérieuse de part leur faible consommation d'énergie, leur haute luminosité et surtout leur grande fiabilité. De plus, les LEDs à base de nitrure de gallium peuvent fonctionner à haute température, et la bande interdite des alliages (Al, Ga, In)N permet d'émettre dans l'ultraviolet et sur l'ensemble du spectre visible. L'application des LEDs dépend de leur dimension, les LEDs traditionnelles sont principalement utilisées pour de l'éclairage tandis que les micro-LEDs sont plus appropriées pour des applications telles que les montres connectées, les smartphones, les *head-up displays* pour l'automobile, la réalité virtuelle et augmentée, les micro-projecteurs et les téléviseurs haut de gamme. Diverses applications émergentes nécessitent des puces miniaturisées composées de réseaux avec une forte densité d'éléments LED d'une dimension latérale inférieure à 20 micromètres, appelée micro-LEDs. Si les micro-LEDs sont utilisées comme pixel de l'écran, la densité de pixels est imposée par la résolution souhaitée et par la distance de visualisation.

Pour obtenir un affichage en couleur il est nécessaire d'assembler les trois couleurs primaires qui peuvent être combinées pour créer toutes les couleurs du spectre visible. Ainsi dans les écrans utilisant cette méthode, chaque pixel contient un ensemble de trois LEDs, et chacune doit être pilotée indépendamment par une puce dédiée. Dans le cas idéal, toutes les micro-LEDs intégrées dans les écrans seraient composées du même matériau, et auraient les mêmes comportements et conditions de pilotage. Cependant, la fabrication d'un écran émissif avec des LEDs inorganiques présente des défis uniques qui font l'objet d'efforts industriels et de recherches universitaires importants liés à leur fort potentiel. Par exemple, il est difficile de créer une matrice de pixels composée des trois couleurs primaires car les LEDs unitaires sont généralement épitaxiées et fabriquées indépendamment, à travers des procédés distincts, puis doivent être transférées pour créer l'affichage. Ce processus est rendu encore plus complexe par la taille réduite des composants et la forte densité des micro-LEDs dans le cas des micro-écrans.

D'un point de vue des matériaux, l'alliage InGaN peut théoriquement couvrir l'ensemble du domaine visible en ajustant la teneur en indium pour affiner la longueur d'onde d'émission. Mais une composition élevée en indium se traduit par une détérioration de la qualité cristallographique due à la différence de paramètre de maille entre le GaN et les couches actives InGaN, et aussi à des ségrégations de l'indium et de la séparation de phases dans les couches. Enfin, les LEDs émettant dans le vert souffrent d'un problème d'efficacité en comparaison des LEDs bleues, lié aux problèmes des matériaux à ces longueurs d'onde. Cette perte d'efficacité dans le vert concerne également les LEDs AlGaInP à cause de la transition de bande interdite directe-indirecte lorsque la concentration en aluminium augmente, et est connue sous le terme « green gap ». Des méthodes de croissances directes à partir de piliers ou de fils, qui ne seront développées dans ce manuscrit, peuvent résoudre certains problèmes d'incorporation d'indium et de relaxations

élastiques liées à la dimensionnalité.

La fabrication de micro-écrans à base de GaN souffre également d'un inconvénient majeur dans la production de masse. Il est nécessaire d'assembler et de connecter une grande quantité de micro-LEDs de manière économique et efficace, avec une précision de placement inférieure au micromètre. Ce procédé pourrait être grandement simplifié par la croissance sur le même substrat des micro-LEDs émettant aux trois longueurs d'onde. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de thèse, avec comme objectif final la réalisation grâce à l'épitaxie sélective MOVPE des structures avec une émission modulée et répondant aux besoins des micro-écrans en terme de pas de pixel. En effet, la longueur d'onde d'une LED peut être ajustée en faisant varier la composition en indium de la structure, ce qui paraît impossible à réaliser en une seule étape de croissance épitaxiale, ou bien en manipulant l'épaisseur des puits InGaN qui constituent la zone émettrice.

Le III-V Lab possède un savoir-faire important dans le domaine de la croissance de structures à base de nitrure de gallium et notamment de LEDs InGaN/GaN, ainsi que dans la croissance sélective des matériaux semiconducteurs « classiques » InP et GaAs. Cette technique a déjà montré son potentiel pour de nombreuses applications comme l'intégration de circuits photoniques sur semiconducteurs III-V, et est de plus en plus utilisée dans l'industrie. L'objectif de ce mémoire est donc la mise en place et la modélisation numérique de l'épitaxie sélective des matériaux nitrures, ainsi que les caractérisations spécifiques à cette technique de croissance dans le but de moduler la longueur d'onde d'émission des structures en une seule étape de croissance.

Le premier chapitre de ce manuscrit sera consacré à une présentation générale des propriétés physiques des matériaux semiconducteurs nitrures. Puis, les structures à multipuits quantiques InGaN/GaN et les mécanismes intrinsèques permettant une émission lumineuse seront introduits. Enfin, l'histoire et le principe de fonctionnement des LEDs seront abordés.

Les techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse seront introduites dans le second chapitre. Tout d'abord en présentant la croissance MOVPE et les réacteurs d'épitaxie sur lesquels a été réalisée la croissance de nos échantillons. Le principe de la croissance sélective sera par la suite détaillé, de même que le procédé de fabrication du masque diélectrique nécessaire à sa mise en place. La dernière partie de ce chapitre portera sur la modélisation numérique de la croissance sélective.

Le chapitre trois expose les techniques de caractérisations mises en place au cours de cette étude permettant de sonder les propriétés des structures à multipuits quantiques épitaxiées sélectivement dans des zones très localisées.

Dans le quatrième chapitre seront présentés les résultats de croissance sélective des matériaux GaN, InGaN et des multipuits quantiques InGaN/GaN. Le premier objectif sera de valider le modèle utilisé au laboratoire pour la croissance des nitrures, avant de s'intéresser à l'homogénéité des structures épitaxiées sélectivement. Enfin, la modulation de la longueur d'onde en fonction des conditions de croissance et de la géométrie du masque diélectrique pour les structures InGaN/GaN sera étudiée.

Un résumé des résultats les plus marquants de cette étude sera fait en conclusion de ce manuscrit, de même que les perspectives et futurs travaux envisagés sur le sujet.





# Chapitre 1 :

## Les diodes électroluminescentes à base de nitru de gallium

### Sommaire

<b>1.1 : Généralités sur les nitrures .....</b>	<b>10</b>
Structure cristallographique .....	10
Bandes d'énergies et propriétés optiques .....	11
Contraintes et polarisations .....	13
<b>1.2 : Les multipuits quantiques InGaN/GaN .....</b>	<b>15</b>
Les multipuits quantiques .....	15
Incorporation d'indium .....	17
L'effet de confinement quantique Stark .....	18
Les mécanismes de recombinaisons dans les multipuits.....	18
<b>1.3 : Les diodes électroluminescentes .....</b>	<b>20</b>
Histoire des LEDs .....	20
Principe de fonctionnement .....	23
Performances des LEDs à base de nitru de gallium .....	25
Performances des micro-LEDs et micro-écrans .....	27
<b>Conclusion du chapitre 1 .....</b>	<b>29</b>

Ce chapitre présente une vue d'ensemble des propriétés physiques importantes des matériaux nitrures d'éléments III et comment ceux-ci peuvent être employés dans la réalisation de composants optoélectroniques. Nous présenterons dans un premier temps la structure wurtzite des semiconducteurs III-N, avant de nous focaliser sur les phénomènes de recombinaisons présents au sein des hétérostructures à multipuits quantiques InGaN/GaN. Enfin, après un rappel sur le principe de fonctionnement des LEDs, nous parlerons des performances offertes par les micro-LEDs à base de GaN.

## 1.1 : Généralités sur les nitrures

### ➤ Structure cristallographique

Les nitrures d'éléments III sont des composés semiconducteurs formés à partir d'éléments de la colonne III (B, Al, Ga, In) et de l'élément N de la colonne V de la classification de Mendeleïev. Ces matériaux peuvent cristalliser sous forme cubique zinc blende, cubique rock salt, ou hexagonale wurtzite, représentées sur la figure 1-1. Dans les conditions de température et de pression ambiantes la symétrie hexagonale est la plus stable thermodynamiquement pour les composés nitrures. Il est à noter cependant que la phase zinc blende a été obtenue par croissance épitaxiale de couches minces sur des substrats cubiques tels que Si, SiC, MgO, et GaAs [1], et que la phase rock salt est stable uniquement à haute pression et ne peut donc être obtenue par épitaxie. Les symétries zinc blende et wurtzite présentent un empilement atomique similaire, et ne diffèrent que par l'angle de liaison qui existe entre un atome et son plus proche voisin. Ainsi, chaque atome du groupe III est entouré de quatre N, et inversement.

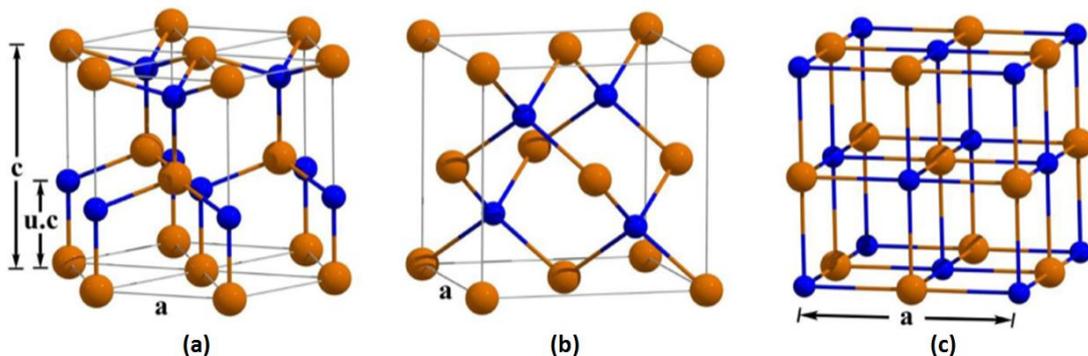


Figure 1-1: Structures wurtzite (a), zinc blende (b), et rock salt (c) des composés III-N.

Le groupe d'espace du système wurtzite est  $P63mc$  dans la notation Hermann–Mauguin et  $C_{6V}^4$  dans la notation Schoenflies. La séquence d'empilement atomique consiste en une alternance ABABAB d'atomes III et N dans la direction  $\langle 0001 \rangle$ , et la surface du cristal peut être terminée par un élément III ou par l'élément N. Cette structure est non centrosymétrique (et polaire), présente un champ de polarisation spontanée et peut développer sous déformation mécanique un champ piézoélectrique. La symétrie hexagonale possède deux paramètres de maille:  $a$  la longueur de la base de la cellule, et  $c$  la hauteur de l'hexagone. Les plans cristallins de la structure hexagonale sont définis en utilisant la notation de Bravais-Miller à 4 indices  $(h,k,i,l)$ . Les principaux plans sont représentés sur la figure 1-2, de même que les trois vecteurs  $a_1$ ,  $a_2$  et  $a_3$  qui définissent la base de la structure. Les modules de ces vecteurs sont égaux et forment un angle de  $120^\circ$ . Le vecteur  $c$  de l'hexagone est perpendiculaire à la base.

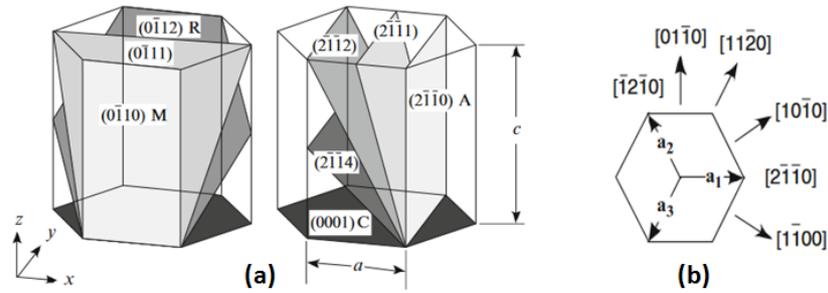


Figure 1-2 : Représentation des principaux plans cristallins de la structure wurtzite (a) et de la base du prisme droit formant la base de l'hexagone (b).

La structure cristalline wurtzite est formée par deux réseaux hexagonaux compacts, l'un formé par l'azote et l'autre par l'élément III, interpénétrés et décalés de  $5/8 c$ . Les paramètres de mailles des nitrures sont déterminés par diffraction de rayons X à température ambiante en appliquant la loi de Bragg et reportés dans le tableau 1-1 [2]. Ces paramètres ont été définis avec précision dans le cas de GaN et AlN, mais ne sont pas aussi fiables pour InN à cause de la complexité à réaliser des couches relaxées de bonne qualité cristalline. En appliquant la loi de Vegard, il est également possible de calculer les paramètres de maille des alliages ternaires. Pour les composés nitrures binaires, le ratio  $c/a$  obtenu expérimentalement est plus petit que le cas idéal [3], et il a été démontré que dans le cas contraire la structure thermodynamiquement stable des nitrures serait la phase rock salt.

	$a$ (Å)	$u$	$c/a$
<b>AlN</b>	3,110	0,382	1,606
<b>GaN</b>	3,199	0,377	1,634
<b>InN</b>	3,585	0,379	1,618

Tableau 1-1: Paramètres de maille de la structure wurtzite des principaux nitrures d'élément III à 300 K [4].

### ➤ Bandes d'énergies et propriétés optiques

La structure de bandes d'un semiconducteur détermine directement sa potentielle application. La large bande interdite directe des nitrures d'éléments III permet de couvrir une gamme spectrale très étendue, du proche infrarouge à l'ultraviolet profond. Il est ainsi possible de réaliser des composants optoélectroniques émettant de la lumière dans cette gamme de longueur d'onde. Ils s'imposent donc comme de parfaits candidats pour de nombreuses applications telles que les diodes électroluminescentes (*Light-Emitting Diodes* ou LED en anglais), les lasers et les détecteurs, mais aussi pour des cellules photovoltaïques innovantes. Les valeurs de bande interdite de GaN et d'AlN, respectivement de 3,4 eV [5] et 6,2 eV [6], ont été déterminées dès les années 70 avec précision. Dans le cas d'InN cependant, l'estimation de la bande interdite a longtemps été compromise par des matériaux de mauvaise qualité cristalline et présentant un niveau élevé de dopage résiduel d'oxygène dans les couches ce qui a conduit la communauté scientifique à considérer une valeur de 1,89 eV [7]. Une avancée majeure sur le sujet a eu lieu en 2002 lorsque des couches de grande qualité cristalline réalisées par épitaxie par jets moléculaires ont permis de quantifier la bande d'énergie entre 0,7 eV et 0,8 eV [8]. Cette valeur a même été récemment réévaluée entre 0,63 eV et 0,65 eV [9] [10] à partir de couches présentant un faible niveau de dopage résiduel. L'intérêt pour les semiconducteurs nitrures pour des applications en optoélectronique a encore augmenté suite à la publication de cette faible

énergie de bande interdite d'InN. Les valeurs de bande d'énergie interdite de GaN, AlN et InN, ainsi que de leurs alliages ternaires sont présentées sur la figure 1-3.

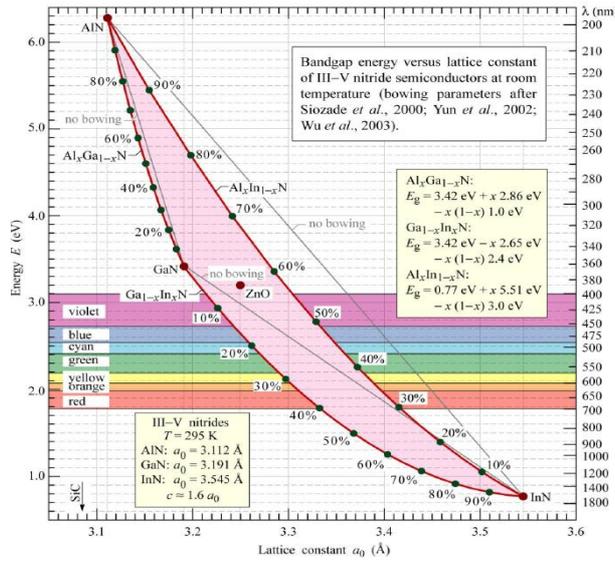


Figure 1-3: Énergie de la bande interdite et longueur d'onde associée des nitrures sous forme wurtzite à température ambiante en fonction de leur paramètre de maille  $a$ .

Dans le cas des alliages, la valeur de la bande interdite est dépendante de la composition en éléments III et peut être approximée en appliquant un terme correctif « bowing parameter »  $b$  à l'équation de Vegard (E1):

$$E_{gA(x)B(1-x)N} = x \cdot E_{gA} + (1-x) \cdot E_{gB} - x \cdot (1-x) \cdot b_{A,B} \quad \text{E1}$$

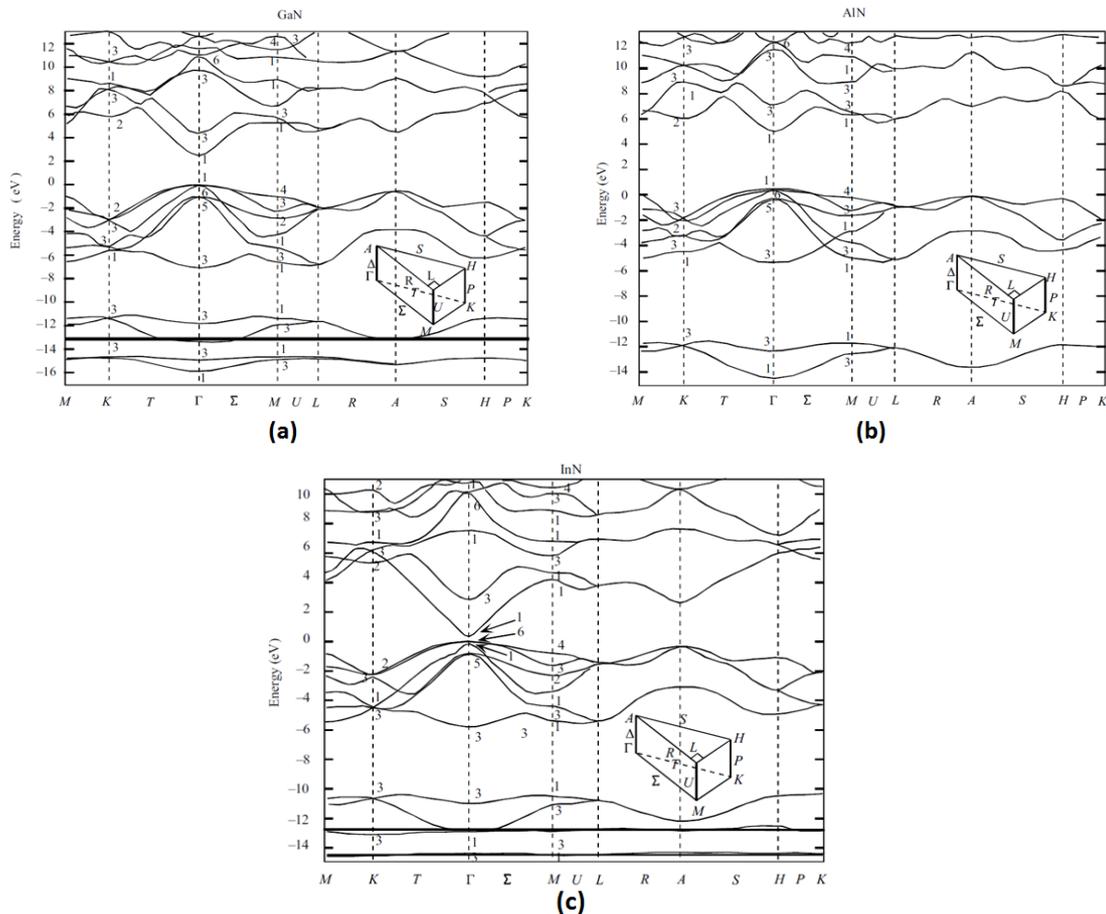


Figure 1-4: Structures de bandes calculées pour la phase wurtzite des binaires GaN (a), AlN (b) et InN (c) [1].

Une connaissance avancée des propriétés des structures de bandes des matériaux est nécessaire afin d'établir les empilements à utiliser pour réaliser des composants. Bien que peu d'informations soient aujourd'hui disponibles pour les alliages ternaires et quaternaires des composés nitrures, de nombreuses études portent sur le calcul des structures de bandes des binaires GaN, AlN et InN qui représentent le point de départ pour des recherches ultérieures [11] [12] [13]. La figure 1-4 présente les structures de bandes de ces composés binaires. Les bandes de valence des nitrures sont séparées en plusieurs niveaux du fait des symétries cristallines de la structure wurtzite ce qui peut engendrer l'observation de plusieurs transitions excitoniques qui sont dépendantes de la température, mais également des contraintes importantes.

### ➤ Contraintes et polarisations

Il n'existe pas de substrat adapté en paramètre de maille et en coefficient thermique pour les matériaux nitrures. La croissance s'effectue généralement sur des substrats Si, SiC ou Saphir. Le choix du substrat est dicté par l'application du composant final et par le coût du substrat. Ce manque de substrats adaptés contraint à réaliser la croissance des nitrures d'éléments III par hétéroépitaxie. Ainsi, les substrats SiC sont réservés pour des applications HEMTs (pour Transistor à Haute Mobilité Électronique, ou High *Electron Mobility Transistor* en anglais), tandis que les LEDs sont réalisées en majorité sur Saphir, avec plus récemment des optimisations faites sur substrat Si. De fait, une contrainte biaxiale dans le plan perpendiculaire à celui de la croissance est engendrée. Celle-ci peut-être en tension ou en compression si la maille cristalline du substrat est plus petite ou plus grande de celle de la couche épitaxiée. La maille cristalline de la couche épitaxiée est ainsi déformée dans les axes parallèle et perpendiculaire à la croissance afin de s'adapter au paramètre de maille du substrat comme montré sur la figure 1-5, et le résultat est l'apparition d'une polarisation piézoélectrique. Cette polarisation est également présente dans les couches épaisses, censées être relaxées de toute contrainte. Elle est liée à la symétrie wurtzite des nitrures mais aussi à la présence de défauts cristallins, de dislocations et d'impuretés. Si une relaxation a lieu, les contraintes sont tout de même affaiblies, de même que la polarisation piézoélectrique.

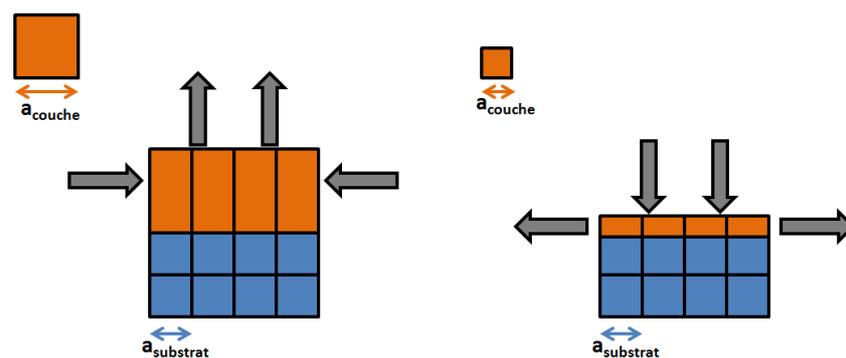


Figure 1-5 : Cas d'une croissance épitaxiale avec contrainte en compression ( $a_{couche} > a_{substrat}$ ) à gauche et en tension ( $a_{couche} < a_{substrat}$ ) à droite.

Les contraintes appliquées au matériau sont décrites par le tenseur de contraintes  $\sigma_{ij}$  :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$

Ce tenseur est symétrique, ce qui signifie que  $\sigma_{ab} = \sigma_{ba}$ .

La loi de Hooke généralisée (E2) permet de lier les contraintes aux déformations relatives  $\varepsilon_{kl}$  dans les différentes directions du cristal grâce au tenseur de constantes élastiques  $C_{ijkl}$  :

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad \text{E2}$$

Dans le cas d'une symétrie hexagonale et en utilisant la notation de Voigt, le tenseur de constantes élastiques peut être réécrit  $C_{ijkl} = C_{mn}$ , et la loi de Hooke devient :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} \end{pmatrix} \quad \text{E3}$$

Si on fait l'hypothèse que le cristal peut se déformer selon l'axe  $z$  et qu'il n'y a pas de rotation du cristal due à la contrainte alors :

$$\sigma_{zz} = C_{13}\varepsilon_{xx} + C_{13}\varepsilon_{yy} + C_{33}\varepsilon_{zz} = 0 \quad \text{E4}$$

De plus, si on considère que la contrainte est isotrope dans le plan de base alors :

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_a \quad \text{et} \quad \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_a \quad \text{E5}$$

L'équation E3 devient donc :

$$\begin{pmatrix} \sigma_a \\ \sigma_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} + C_{12} & C_{13} \\ 2C_{13} & C_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_a \\ \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad \text{E6}$$

Comme  $\sigma_{zz} = 0$ , on peut donc déduire la déformation dans le plan de croissance et la déformation selon l'axe  $z$  :

$$\varepsilon_{zz} = -\frac{C_{13}}{C_{33}}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) = -2\varepsilon_a \frac{C_{13}}{C_{33}} \quad \text{E7}$$

La déformation d'une couche épitaxiée de paramètre de maille  $a$  et  $c$  peut être reliée aux paramètres de maille de la couche relaxée  $a_0$  et  $c_0$  :

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a-a_0}{a_0} \quad \text{et} \quad \varepsilon_{zz} = \frac{c-c_0}{c_0} \quad \text{E8}$$

Il est impératif de prendre en considération les fortes contraintes mécaniques engendrées ainsi dans les couches épitaxiales et qui ont pour conséquence de modifier la structure de bandes des matériaux. Le coefficient piézoélectrique élevé dans les nitrures a pour conséquence de créer un fort champ électrique quand les matériaux sont soumis à une contrainte. Il est à noter que la structure cubique à l'avantage de s'affranchir des forts champs piézoélectriques intrinsèques présents dans le wurtzite dus à la non-symétrie de cette dernière.

Dans les nitrures, les liaisons sont principalement covalentes, mais il existe une forte différence d'électronégativité entre les éléments III et N. La stabilité de la structure,

notamment thermique, est de fait induite par une contribution ionique importante. Les énergies de liaisons sont élevées dans les nitrures en comparaison aux autres III-V : 11,52 eV pour AlN, 8,92 eV pour GaN, et 7,72 eV pour InN. La structure wurtzite est non centrosymétrique, ce qui signifie que les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas, cela engendre une polarisation spontanée selon l'axe  $c$  qui est présente même en l'absence de contraintes. La polarisation du matériau dépend de la polarité du cristal, qui est définie par les liaisons le long de l'axe  $c$ . Si celles-ci vont de l'élément III à l'élément N on parle de polarité III, et dans le cas contraire de polarité N, comme présenté sur la figure 1-6. Une polarité N signifie également que les liaisons pendantes à la surface du matériau sont celles de l'azote. Dans les deux cas, les surfaces  $(0001)$  et  $(000\bar{1})$  ne sont pas équivalentes. Les polarisations spontanées et piézoélectriques ont des effets importants sur les structures de bandes, et donc sur le design des empilements épitaxiés, mais aussi sur les composants réalisés. Si deux matériaux présentant une polarisation différente sont en contact, des charges apparaissent à l'interface.

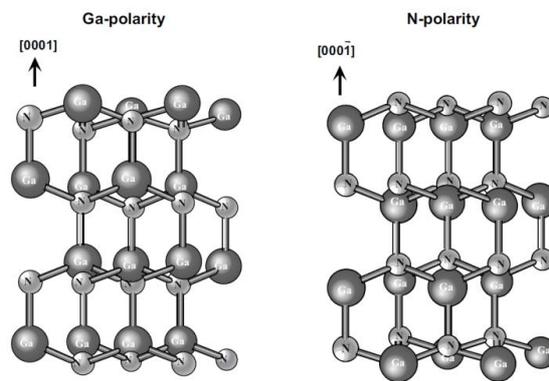


Figure 1-6 : Représentation de la maille wurtzite de GaN de polarité Ga (à gauche) et de polarité N (à droite).

## 1.2 : Les multipuits quantiques InGaN/GaN

### ➤ Les multipuits quantiques

Un puits quantique (*Quantum Well* ou QW en anglais) est une hétérostructure formée par l'alternance de matériaux semiconducteurs avec des compositions chimiques différentes. Si un matériau de faible bande interdite (ou *gap* en anglais) est entouré de deux couches d'un matériau de *gap* plus grand alors l'alignement des bandes à l'interface est dite de type I, des discontinuités dans les bandes de valence et de conduction apparaissent à l'interface et on observe l'apparition d'un puits de potentiel. Le matériau de *gap* supérieur constitue ainsi une barrière de potentiel pour tous les porteurs. Une hétérostructure de type II se forme si les bandes de conduction et de valence d'un des matériaux sont à des niveaux d'énergies plus faibles, sans que l'un des deux *gaps* ne soit nécessairement plus important. Dans ce cas, l'un des matériaux confine les électrons et l'autre les trous. La figure 1-7 présente ces deux types d'hétérostructures.

Dans le cas d'une interface de type I, si l'épaisseur de la couche présentant le plus faible *gap* est plus faible que la longueur d'onde de de Broglie, un effet de confinement quantique se produit dans le puits quantique et les porteurs occupent ainsi des niveaux d'énergie discrets. Au contraire, si cette couche est trop épaisse, le confinement des porteurs devient négligeable et on retrouve la valeur de bande interdite des matériaux massifs. Dans un puits quantique, la couche avec le plus faible *gap* est définie comme zone active, et celle avec le *gap* plus grand est la barrière.

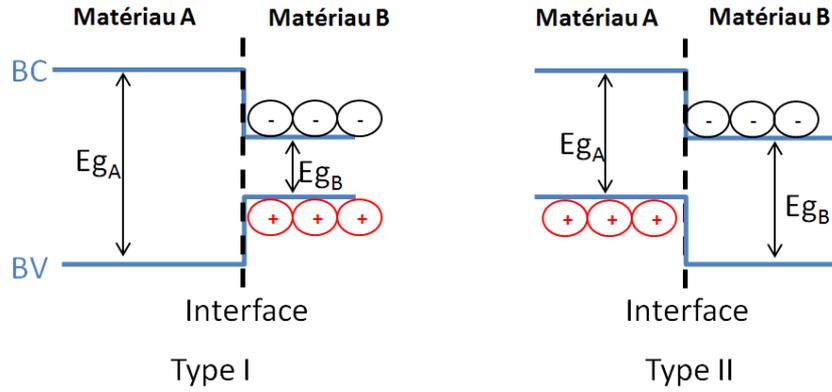


Figure 1-7 : Représentation des bandes de valence (BV) et de conduction (BC) de deux matériaux A et B. En fonction de l'énergie des bandes interdites ( $E_{g_{A,B}}$ ), deux types d'hétérostructures sont rencontrés et on observe un confinement différent des porteurs.

Si le potentiel de la barrière est fini, la probabilité de présence de l'électron dans la barrière est non nulle et la fonction d'onde des électrons se propage donc dans la barrière et de part et d'autre du puits. La fonction d'onde des électrons  $\Psi(x)$  peut être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger (E9), et la probabilité de trouver un porteur à un certain point  $x$  est donnée par  $\Psi^2(x)$ .

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E\Psi \quad \text{E9}$$

Où  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ,  $h$  étant la constante de Planck,  $m^*$  est la masse effective des porteurs,  $V(x)$  la fonction qui décrit l'énergie du potentiel de la barrière en chaque point  $x$ , et  $E$  l'énergie des niveaux quantifiés. Si le puits présente une barrière de potentiel infinie, la probabilité de présence des électrons dans la barrière est nulle donc la fonction d'onde des électrons est confinée dans le puits et il est possible d'évaluer les niveaux quantifiés d'après l'équation E10 :

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{8m^* L^2} \quad \text{E10}$$

Avec  $L$  la largeur du puits et  $n$  le numéro du niveau d'énergie. Toute l'énergie étant quantifiée dans le puits quantique, les électrons ne peuvent se trouver ni au bas de la bande de conduction ni au sommet de la bande de valence. Le gap effectif du puits quantique  $E_{g_{QW}}$  est de fait plus grand que celui de la région active et peut être exprimé par :

$$E_{g_{QW}} = E_{g_{active}} + E_{o_{électrons}} + E_{o_{trous}} - eFd \quad \text{E11}$$

Où  $E_{o_{électrons}}$  et  $E_{o_{trous}}$  représentent respectivement la plus faible énergie des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence,  $F$  le champ électrique induit par la polarisation dans les nitrures, et  $d$  l'épaisseur du puits. Le dernier terme de l'équation permet de prendre en compte l'influence de l'effet de confinement quantique Starck qui sera décrit dans la suite de ce chapitre. Cette relation démontre que la bande d'énergie effective du puits est plus grande que le matériau massif et permet de comprendre l'intérêt des puits quantiques pour l'industrie optoélectronique, et notamment pour la réalisation des LEDs. En effet, en utilisant des structures à multipuits quantiques (*Multi-Quantum Wells* ou MQW en anglais), avec  $n$  couches actives et  $n + 1$  couches barrières, il est possible d'ajuster finement la longueur d'onde d'émission de la structure en modulant la composition et l'épaisseur des couches qui la constituent.

Pour réaliser des structures qui émettent dans la gamme visible du spectre lumineux, il est commun d'utiliser des structures MQW avec une couche active InGaN et une barrière qui présentent une bande d'énergie plus grande, en GaN ou en AlGaN. On profite ainsi des avantages liés à l'hétérostructure tout en s'affranchissant des contraintes liées à la croissance de couches épaisses d'InGaN telles que la séparation de phases et autres inhomogénéités liées à l'incorporation d'indium que nous développerons un peu plus tard dans ce même chapitre. Les couches InGaN dans les structures à multipuits quantiques sont réalisées avec une épaisseur généralement inférieure à 5 nm pour une concentration en indium comprise entre 10 et 30%. Ces couches sont pseudomorphiquement contraintes sur les barrières GaN, il est donc nécessaire de considérer en plus de l'effet de confinement dû à la différence de bande d'énergie entre les deux matériaux, les charges induites par les effets de polarisation qui peuvent modifier la structure de bandes par le champ électrique induit [14].

### ➤ Incorporation d'indium

La croissance de couche d'InN de grande qualité cristalline est difficile du fait notamment de la faible énergie de liaison qui existe entre In et N, et nombre de ses propriétés physiques restent floues par rapport à AlN et GaN. Malgré cela, le composé ternaire InGaN est déjà largement utilisé dans des composants électriques et optoélectroniques, à travers des structures à multipuits quantiques. Cependant, le fort désaccord en paramètre de maille entre InN et GaN débouche sur un degré de miscibilité faible de l'In dans le GaN, et de nombreux problèmes apparaissent lors de la croissance tels que la séparation de phases [15], des inhomogénéités en composition [16] voire même la formation de gouttelettes métalliques d'indium à la surface [17].

La première croissance cristalline d'InGaN par épitaxie a été réalisée par Nagatomo *et al.* en 1989 [18]. Dès lors, de grands efforts ont été déployés pour croître ce matériau afin de profiter de ses propriétés d'émission allant du proche UV jusqu'au vert.

Afin d'augmenter l'incorporation d'indium dans les couches, il est nécessaire de travailler avec un ratio V/III important, de préférer l'azote comme gaz porteur, d'augmenter la fraction molaire d'indium dans la phase gaz et de réduire la température de croissance entre 500 °C et 800 °C [19], ce qui permet d'obtenir des couches couvrant toute la gamme de composition. La croissance de l'alliage dans ces conditions se fait donc hors équilibre thermodynamique. De plus l'efficacité de craquage de NH<sub>3</sub>, précurseur de l'élément N, diminue avec l'abaissement de la température [20], et un compromis est à trouver entre la température de croissance pour incorporer l'indium et la qualité structurale et morphologique.

L'état de contrainte joue également un rôle important dans l'incorporation d'indium. Si l'alliage ternaire est déposé sur une couche GaN contrainte, l'incorporation d'indium en est diminuée [21]. De plus, la différence de paramètre de maille importante qui existe entre InGaN et GaN induit un « composition pulling effect » [22]. L'alliage ternaire étant fortement contraint au niveau de l'interface, la fraction d'indium est plus faible dans les premières couches atomiques déposées. A partir d'une certaine épaisseur critique, la contrainte se relaxe avec l'apparition de défauts structuraux ce qui écrante cet effet de réduction de la composition.

➤ *L'effet de confinement quantique Stark*

Comme nous l'avons vu précédemment, les nitrures présentent une polarisation piézoélectrique due aux contraintes mais aussi une polarisation spontanée liée à leur structure. Dans les multipuits quantiques, ces charges induisent un champ électrique qui aura pour effet de courber les bandes d'énergies. Les fonctions d'onde des électrons et des trous sont de fait décalées vers les côtés opposés des bandes ce qui a pour effet de diminuer la probabilité de recombinaisons radiatives et donc la bande d'énergie interdite de la structure. Cet effet de modification du gap sous l'influence d'un champ électrique interne est appelé effet de confinement quantique Stark (*Quantum-Confined Stark Effect* ou QCSE en anglais) et est représenté sur la figure 1-8. Celui-ci est dépendant de l'épaisseur du puits quantique. Les transitions optiques dans les structures à multipuits quantiques sont ainsi décalées vers le rouge, ce qui permet de couvrir une gamme de longueurs d'onde plus importante. Ce décalage est d'autant plus marqué que le puits est contraint et le champ électrique fort [23].

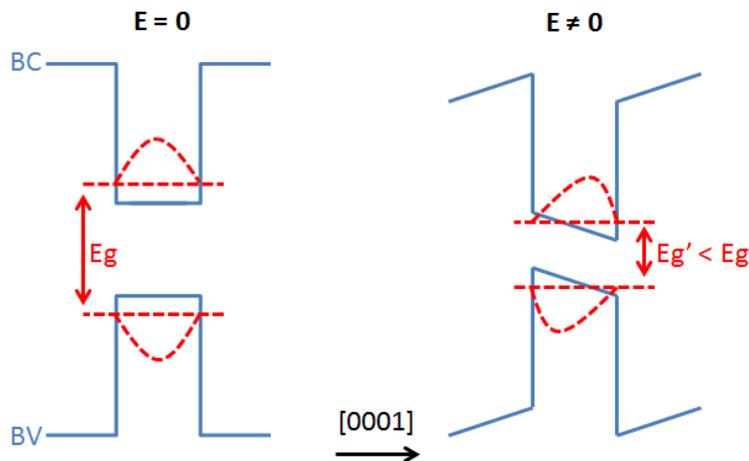


Figure 1-8 : Effet Stark confiné : structures de bandes d'un puits quantique sans effet de polarisation (gauche) et soumis à un champ électrique interne (droite).

➤ *Les mécanismes de recombinaisons dans les multipuits*

Lorsqu'un électron quitte la bande de conduction pour atteindre un niveau d'énergie plus faible dans la bande de valence, une recombinaison électron-trou a alors lieu. Il est possible de classer les recombinaisons en fonction du mécanisme de libération de l'énergie entre l'état initial de l'électron et son état final. Cette transition électronique s'accompagnera généralement de l'émission d'un photon ou d'un phonon. Le phénomène opposé à la recombinaison est la génération de paire électron-trou.

❖ Les recombinaisons radiatives

La recombinaison bande à bande : D'une façon générale, quand un électron de la bande de conduction se recombine directement avec un trou de la bande de valence, un photon est émis avec une énergie égale à l'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ) du puits quantique. Celle-ci est dépendante de sa longueur d'onde ( $\lambda$ ) et caractéristique du matériau selon la formule :

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad \text{E12}$$

Avec  $h$  la constante de Planck et  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide. Le taux d'émission de

photons ( $R_{rad}$ ) par recombinaison des électrons ( $n$ ) et des trous ( $p$ ) est donné par [24] :

$$R_{rad} = B \cdot n \cdot p \quad E13$$

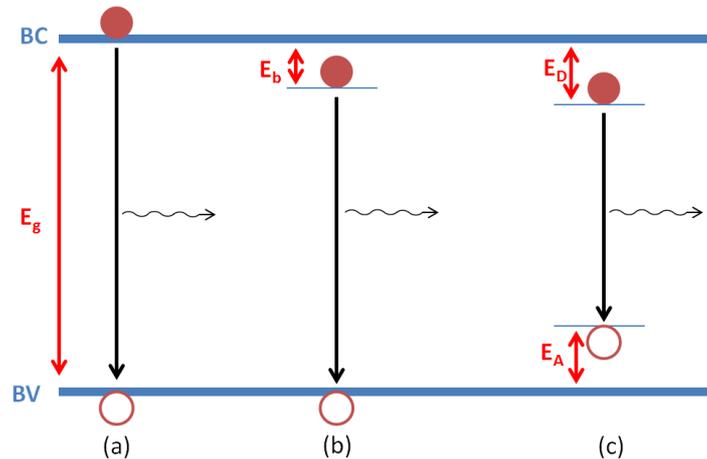
Où  $B$  est la probabilité de recombinaison radiative.

La transition excitonique : Si la qualité cristalline du matériau est élevée, un électron libre et un trou libre peuvent être attirés par interaction coulombienne. L'électron gravite autour du trou pour former un exciton ( $X$ ) [25], de la même façon que dans le cas d'un atome d'hydrogène. La recombinaison de la paire donne lieu à la génération d'un photon qui possède l'énergie du gap du matériau diminuée de l'énergie de liaison de l'exciton ( $E_b$ ). Cette transition excitonique peut atteindre 26 meV dans les matériaux nitrures massifs [26], et le confinement spatial dans une même couche des électrons et trous au sein des puits quantiques tend à renforcer celle-ci.

La recombinaison donneur-accepteur (DAP) : La dernière émission optique observable dans les semiconducteurs est liée aux sites donneurs et accepteurs ionisés présents à l'équilibre dans les matériaux. Lorsque l'on excite optiquement le matériau, les porteurs de charges peuvent être piégés par ces sites ionisés. Les électrons formeront des donneurs neutres et les trous des accepteurs neutres. La recombinaison entre ces sites est possible et est appelée recombinaison paire donneur-accepteur, et l'énergie du photon dépend du gap du matériau, ainsi que des énergies d'ionisation des donneurs ( $E_D$ ) et des accepteurs ( $E_A$ ) [27] :

$$E_{DAP} = E_g - E_D - E_A + \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_{DA}} \quad E14$$

Le terme  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0}$  correspond à l'interaction coulombienne entre le trou et l'électron,  $r_{DA}$  est la distance entre le donneur et l'accepteur.



*Figure 1-9 : Représentation des recombinaisons radiatives observables dans les puits quantiques : (a) bande à bande, (b) excitonique, et (c) DAP.*

#### ❖ Les recombinaisons non radiatives

Les recombinaisons non radiatives dans les puits quantiques sont principalement dues à la présence de défauts dans le cristal. Celles-ci sont difficilement observables et quantifiables car elles se manifestent par l'absence d'émission photonique.

**Recombinaison Shockley-Read-Hall** : Les défauts structuraux et impuretés possèdent des niveaux d'énergies intermédiaires dans la bande d'énergie ( $E_t$ ). Si ceux-ci sont dans la moitié supérieure de la bande interdite, ils peuvent capturer un électron de la bande de conduction avant d'être réémis dans cette même bande. Un mécanisme similaire a lieu avec les trous si le centre de défaut possède une énergie dans la moitié inférieure de la bande interdite. Le trou sera capturé et émis de et vers la bande de valence. L'énergie libérée par la recombinaison est absorbée sous forme de phonons, ou de multiples phonons et photons [24]. Ce phénomène est gouverné par les porteurs minoritaires, et le taux de recombinaison peut ainsi être exprimé par :

$$R_{SRH} = \frac{\Delta p}{\tau_p} \text{ si } n \gg p \quad \text{ou} \quad R_{SRH} = \frac{\Delta n}{\tau_n} \text{ si } n \ll p \quad \text{E15}$$

Où  $\Delta p$  et  $\Delta n$  sont respectivement les nombres de trous et d'électrons minoritaires excités, et  $\tau_p$  et  $\tau_n$  leur durée de vie.

**Recombinaisons Auger** : un électron de la bande de conduction se recombine avec un trou de la bande de valence, mais l'énergie libérée est transférée à un autre électron sous forme d'énergie cinétique. Ce deuxième électron est alors excité à un niveau d'énergie plus élevé que le premier. Puisque trois particules sont impliquées dans ce processus, le taux de recombinaison peut s'écrire [28] :

$$R_{Auger} = (C_n \cdot n + C_p \cdot p)(pn - n_i^2) \quad \text{E16}$$

Où  $C_n$  et  $C_p$  sont les coefficients Auger des électrons et des trous,  $n$  et  $p$  leurs concentrations respectives, et  $n_i$  la concentration intrinsèque des porteurs.

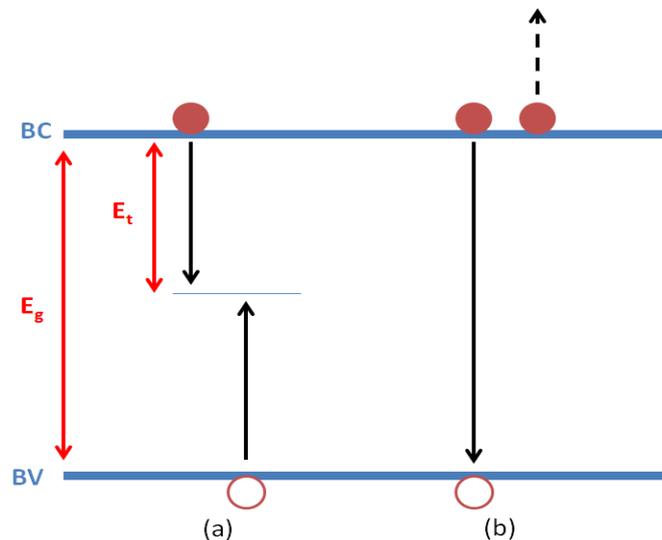


Figure 1-10 : Les recombinaisons non radiatives : (a) Shockley-Read-Hall et (b) Auger.

### 1.3 : Les diodes électroluminescentes

#### ➤ Histoire des LEDs

La diode électroluminescente est un composant semiconducteur qui émet de la lumière quand il est soumis à un courant électrique sans production de chaleur, avec pour

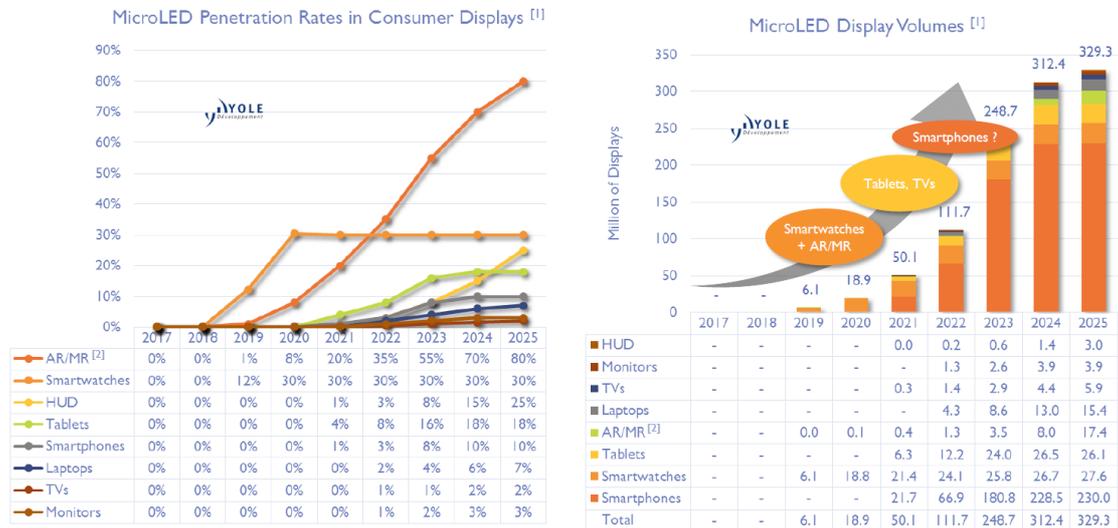
avantages principaux une faible consommation, une taille réduite et une durée de vie remarquable. La possibilité d'émettre dans une gamme de lumière très large, de l'infrarouge à l'ultraviolet, et de façon unidirectionnelle permet une palette d'applications variée.

Henry Joseph Round fut le premier à observer en 1907 le phénomène d'électroluminescence en appliquant un courant électrique entre deux points d'un cristal de carbure de silicium. Cependant la lumière jaunâtre émise était trop faible pour être exploitée. En 1927, Oleg Losev publie un article sur la réalisation de la première LED. Tout au long des années 1950, les recherches se multiplient pour fabriquer des LEDs. Mais seules des diodes émettant dans l'infrarouge, et avec un usage pratique de fait limité, sont réalisées. En 1962, Nick Holonyak crée la première LED émettant de la lumière rouge visible et obtint ainsi le titre de père fondateur des LEDs. Des LEDs à base de GaAsP émettant dans le rouge, bien que présentant une faible efficacité lumineuse, sont ensuite commercialisées. IBM les implémente dans des circuits intégrés pour les premiers ordinateurs tandis que Hewlett-Packard les incorpore dans ses calculateurs. Dans les années 1970 des LEDs jaunes et vertes sont fabriquées à grande échelle, tandis que les LEDs rouges sont maintenant dix fois plus lumineuses que celle de Holonyak. Cependant, à cette époque, ces composants sont très chers et donc utilisés uniquement sur des équipements de haute technologie. La société Fairchild Semiconductors a contribué à baisser considérablement le coût unitaire des LEDs, en faisant ainsi un produit commercial avec de nombreuses applications dans les télécommunications et l'industrie automobile notamment. Suite aux travaux en 1989 de Amano *et al.* [29] qui parviennent à dissocier le complexe Mg-H et ainsi à réaliser des couches de GaN dopées Mg conductrices, et au développement en 1993 de couches de GaN de grande qualité cristalline par MOVPE [30], Nakamura de la société Nichia Corporation met au point une LED bleue avec des puits quantiques InGaN/GaN [31]. Cette première LED bleue à haute luminescence (récompensée par le prix Nobel de Physique 2014 pour Amano, Nakamura et Akasaki) mène aux développements des LEDs blanches à faible coûts qui sont largement utilisées de nos jours dans l'éclairage, mais aussi à l'effervescence autour des nitrures d'éléments III qui permettent grâce à leur large gamme spectrale de nombreuses applications dans l'optoélectronique.

La LED est aujourd'hui la source de lumière la plus efficace disponible sur le marché, d'un facteur 13 par rapport aux lampes à incandescence traditionnelles [32], tout en générant peu de gaz à effet de serre [33], et les recherches sur le sujet abondent au niveau international. De nombreuses couleurs sont désormais proposées et permettent des applications variées. Les LEDs blanches de haute brillance sont utilisées principalement dans des dispositifs pour l'éclairage (intérieur et extérieur, signalisation urbaine, phares de voitures, etc.), mais aussi pour le rétro-éclairage des écrans à cristaux liquides (LCD ou *Liquid-Crystal Display* en anglais). Les développements récents ont également permis d'intégrer les LEDs dans des dispositifs de contrôle sans fil tels que les télécommandes, des systèmes pour les communications à haute vitesse comme le Li-Fi [34], l'optogénétique et de nombreux écrans émissifs.

De nombreux acteurs académiques et industriels ont montré un engouement grandissant ces dernières années pour le développement des micro-LEDs, d'une taille inférieure à 10  $\mu\text{m}$ , afin de les utiliser dans des micro-écrans émissifs. Les applications pour ces écrans sont nombreuses et l'on en retrouve déjà dans les smartphones, montres connectées, ainsi que les écrans d'ordinateurs et les téléviseurs. Les micro-écrans actuels sont basés sur une technologie OLED (*Organic-LED*) où chaque LED est contrôlée indépendamment par une matrice active et ainsi utilisée comme pixel. Les principaux

avantages de ces écrans sont leur compacité, faible consommation et excellente qualité d'image. Mais certaines applications comme la réalité augmentée et réalité virtuelle ont des besoins qui vont au-delà des capacités des OLEDs, notamment en matière de luminosité pour leur permettre une utilisation en pleine lumière. Les micro-LEDs à base de GaN se révèlent donc particulièrement prometteuses pour ces applications qui nécessitent de grandes performances combinées à une large gamme spectrale. Les études de marché font état de prévisions d'une croissance exponentielle de l'utilisation de ces écrans dans les prochaines années pour de multiples applications (figure 1-11) [35].



[1]: excludes large LED video displays (discussed in separate section)  
 [2]: considers 2 microdisplays per Head Mounted Device

Figure 1-11 : Études prévisionnelles du volume de micro-écrans pour différentes applications [35].

Le GaN pour les micro-écrans, bien qu'étant une technologie proposée au début des années 2000 [36] et qui a fait l'objet d'un démonstrateur vidéo en 2011 [37], affichent encore de nombreux défis dans leur réalisation et font donc l'objet de nombreuses recherches pour obtenir des pas de pixel de plus en plus petits et de plus grandes luminosités.

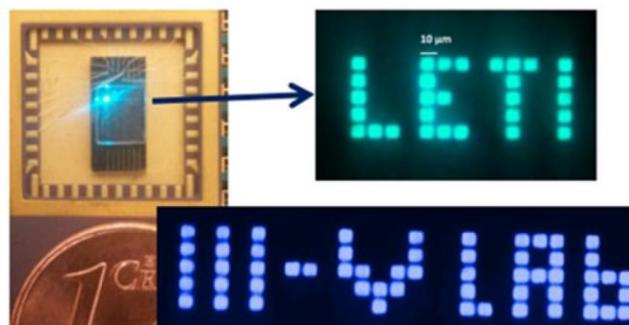


Figure 1-12 : Images obtenues avec des micro-écrans monochromes à base de GaN [38].

Il est impossible de déposer des LEDs à base de GaN directement sur une matrice active CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*) du fait des conditions de croissance du GaN incompatibles avec le Si. Trois technologies sont donc envisageables pour la réalisation du circuit qui permet de contrôler chaque pixel [38] : (1) l'hybridation d'un réseau de LEDs en GaN et d'un circuit CMOS. Il s'agit de la technique la plus utilisée dans les démonstrateurs récents mais avec une limitation sur le pas de pixel d'environ 10 µm car chaque micro-LED doit être connectée individuellement, (2) l'architecture monolithique GaN où une matrice de LEDs est associée à des transistors en couche mince de GaN (TFT ou *Thin Film Transistor* en anglais), (3) l'architecture monolithique avec report des LEDs GaN sur une

matrice active CMOS.

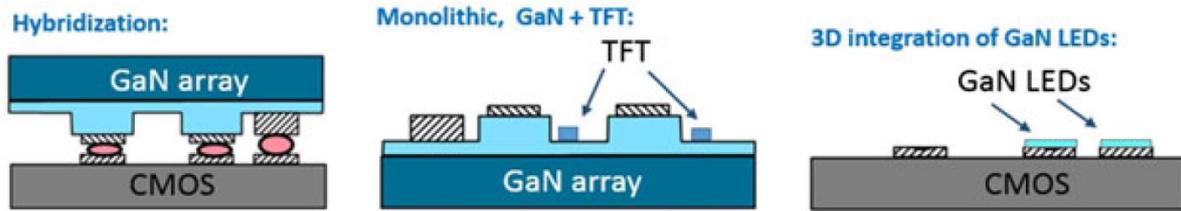


Figure 1-13 : Différentes approches pour la fabrication de micro-écrans émissifs à base de GaN [38].

Le second défi de taille pour la réalisation de micro-écrans à base de GaN réside dans la difficulté à obtenir les trois couleurs nécessaires (bleu, vert et rouge). La longueur d'onde d'émission des LEDs à multipuits quantiques InGaN/GaN, comme nous l'avons vu plus tôt dans ce chapitre, dépend de la composition en In et de l'épaisseur des puits. Afin d'obtenir une émission dans le rouge, une incorporation élevée en In est nécessaire mais soulève de nombreux problèmes de qualité cristalline. De plus, dans des conditions de croissance classiques il n'est possible d'obtenir qu'une seule longueur d'onde lors d'une croissance épitaxiale, il faut donc réaliser les trois couleurs séparément puis les intégrer à la matrice active ou bien utiliser des couches de conversion [39] mais encore une fois une limitation apparaît quant au pas de pixel atteignable.

La technique de croissance épitaxiale sélective (SAG ou *Selective Area Growth*) développée dans ce manuscrit doit permettre de réaliser en une seule étape d'épitaxie des structures à multipuits quantiques présentant différentes longueurs d'onde avec un pas de pixel compatible avec les besoins des micro-écrans. Cette voie très prometteuse permettrait de lever une partie des défis rencontrés pour la réalisation de ces composants.

### ➤ Principe de fonctionnement

La diode électroluminescente est un dispositif composé de matériaux semiconducteurs capable de convertir le courant électrique appliqué à ses bornes en lumière. Celle-ci est produite par une émission spontanée de photons dont la longueur d'onde dépend de l'énergie de bande interdite des matériaux utilisés. Il est possible de trouver des LEDs commerciales qui permettent de couvrir l'intégralité du spectre lumineux de l'infrarouge à l'ultraviolet.

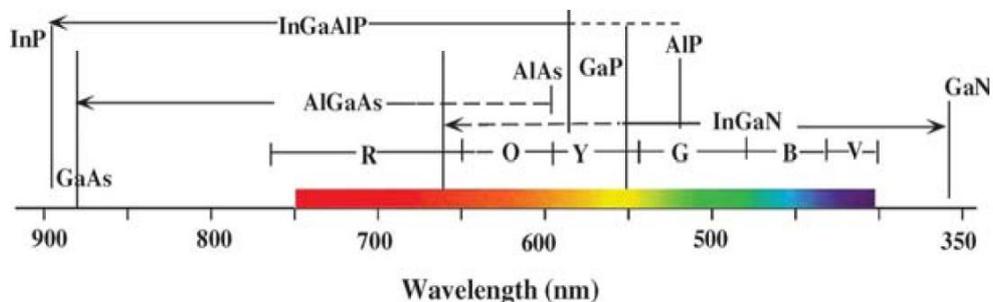


Figure 1-14 : Principaux matériaux utilisés dans les LEDs et leurs longueurs d'onde associées [40].

Une structure LED est composée d'une jonction  $p-n$  de deux matériaux semiconducteurs, l'un de type  $p$  qui présente un excédent d'accepteurs (trous) et l'autre de type  $n$  avec un excédent de donneurs (électrons). La polarisation de la jonction entraîne un abaissement de la barrière de potentiel et permet la migration des électrons vers la région  $p$  et des trous vers la zone  $n$  où ils se recombinent de façon radiative ou non-radiative. Ce

mécanisme de diffusion des espèces majoritaires fait apparaître une zone de charge d'espace dépourvue de porteurs libres. Au niveau de l'interface, un phénomène de génération-recombinaison entraîne des recombinaisons radiatives ou non radiatives, dont la probabilité peut être augmentée en présence de défauts dans la zone de charge d'espace. La différence de potentiel induite à la jonction par la présence de charges positives et négatives, appelée tension de diffusion, crée une barrière de potentiel. La tension appliquée aux bornes de la diode doit être supérieure à la tension de diffusion afin d'abaisser la barrière de potentiel et ainsi permettre la diffusion des porteurs de charges. La tension à partir de laquelle le courant de diffusion domine ( $V_0$ ), donc le moment auquel la LED commence à émettre, est la tension de fonctionnement de la LED et est fonction de l'énergie de bande interdite des matériaux ( $E_g$ ). Dans le cas idéal, la relation entre la tension de fonctionnement et l'énergie de bande interdite est exprimée par :

$$E_g = eV_0 \quad \text{E17}$$

La jonction  $p - n$  constituant la structure LED peut être une homojonction ou une hétérojonction. La première est constituée de deux couches du même matériau semiconducteur, l'une étant dopée  $p$  et l'autre dopée  $n$ . Une recombinaison radiative se produit à l'interface et la longueur d'onde d'émission est directement fonction de la largeur de la bande interdite du matériau. Dans le cas d'une hétérojonction, des multipuits quantiques sont insérés entre les régions  $n$  et  $p$ . Les porteurs de charges sont injectés au travers de la jonction et se retrouvent confinés dans les puits, et cette concentration plus élevée induit un mécanisme de génération-recombinaison. La longueur d'onde d'émission de la structure dépend ainsi de l'énergie de transition des puits quantiques. La probabilité d'observer des recombinaisons radiatives est plus élevée dans le cas d'une hétérojonction.

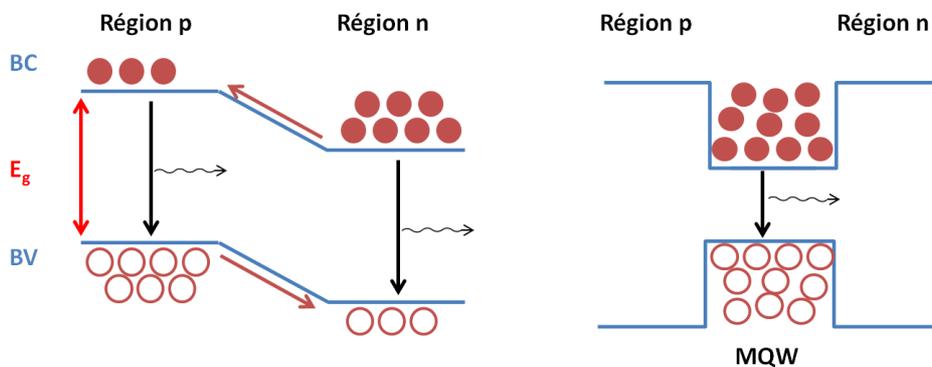


Figure 1-15 : Représentation d'une homojonction  $p - n$  (à gauche) et d'une hétérojonction  $p - n$  (à droite).

Les structures LED à base de nitrures d'éléments III sont réalisées par épitaxie sur substrat saphir ou Si, et se composent généralement d'une couche tampon (ou *buffer* en anglais) de GaN, d'une couche GaN dopée Si avec un taux de porteurs  $n$  de l'ordre de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , de la zone active que constituent les multipuits quantiques InGaN/GaN, et d'une couche GaN dopée Mg avec un taux de porteurs  $p$  de l'ordre de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Afin de pouvoir appliquer un courant aux bornes de la structure, et ainsi d'injecter le courant au travers de la jonction, une série d'étapes technologiques composée notamment de lithographie et de dépôts de contacts métalliques est nécessaire. Le dispositif final est obtenu en encapsulant la LED dans un dôme d'époxy. Une représentation schématique d'une structure LED à base de GaN avec contacts métalliques est présentée sur la figure 1-16.

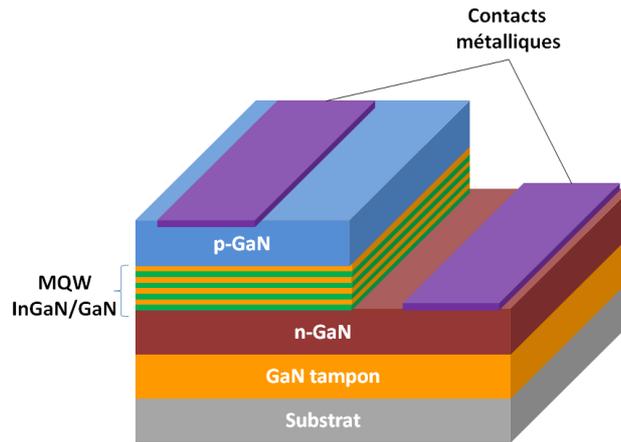


Figure 1-16 : Schéma d'une structure LED à base de GaN.

### ➤ Performances des LEDs à base de nitrure de gallium

L'efficacité  $\eta_{tot}$  d'une LED à jonction  $p - n$  est définie par sa capacité à convertir l'énergie électrique en photons dans la zone active, puis à les émettre. Les électrons générés par application d'un courant aux bornes du composant ne parviennent pas en intégralité dans la zone active. L'efficacité d'injection  $\eta_{inj}$  est le ratio entre les porteurs injectés dans la zone active et ceux générés aux bornes de la LED. Cependant, tous les électrons injectés dans la zone active ne donnent pas lieu à des recombinaisons radiatives. La proportion de recombinaisons qui vont émettre des photons est appelée rendement radiatif  $\eta_{rad}$ . Celui-ci est dépendant des propriétés optiques et de la qualité cristalline des matériaux semiconducteurs qui constituent la LED, et peut être exprimé par [41] :

$$\eta_{rad} = \frac{1/\tau_{rad}}{(1/\tau_{rad})+(1/\tau_{nr})} \quad E18$$

Où  $\tau_{rad}$  et  $\tau_{nr}$  sont respectivement les temps de vie des recombinaisons radiatives et non radiatives.

Enfin, une fois les photons générés dans la zone active, il faut prendre en considération le rendement d'extraction  $\eta_{extr}$ , c'est-à-dire la proportion de photons produits qui sont extraits à l'interface semiconducteur-air. Ce rendement est fonction de l'indice du matériau semiconducteur, mais aussi de la géométrie de la LED [42]. En effet, des réflexions internes entraînent des réabsorptions dans les matériaux et donc des pertes d'efficacité. Ce rendement d'extraction peut être amélioré par exemple avec une géométrie de LED en pyramide inversée tronquée [43] et grâce à l'encapsulation de celle-ci dans un dôme d'époxy.

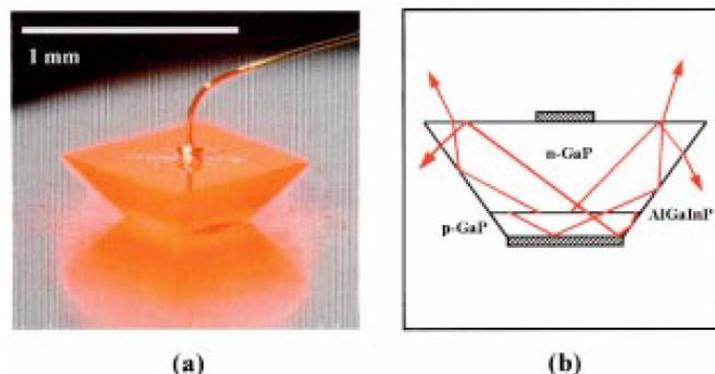


Figure 1-17 : (a) Photographie d'une LED en pyramide inversée tronquée et (b) schéma en coupe de la structure avec les réflexions internes des photons dans cette configuration [43].

L'efficacité totale est donc donnée par [41] :

$$\eta_{tot} = \eta_{inj} \times \eta_{rad} \times \eta_{extr} \quad E19$$

Les LEDs bleues à base de multipuits quantiques InGaN/GaN ont déjà démontré de bonnes performances avec une efficacité d'émission de plus de 80% [44]. Cependant, l'efficacité diminue fortement lorsque la longueur d'onde augmente, et ce n'est que très récemment qu'un rendement de plus de 50% a été démontré pour une émission dans le vert [45]. Ce phénomène s'explique tout d'abord par une qualité cristalline moindre dans les structures émettant dans le vert. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, une concentration en In plus élevée est nécessaire pour atteindre des longueurs d'onde plus grandes, une température de croissance épitaxiale plus faible est de fait requise. La qualité cristalline est donc intrinsèquement plus faible dans ces conditions ce qui augmente la génération de défauts et donc de centres de recombinaisons non radiatives.

Les LEDs commerciales émettant dans le rouge sont fabriquées à base du quaternaire AlGaInP qui présentent de bonnes efficacités à ces longueurs d'onde, supérieure à 70 % [46]. Mais ces matériaux souffrent également d'un problème d'efficacité dans le vert, dû à une transition de bande interdite directe-indirecte quand la concentration en aluminium dépasse 53 %. Il n'existe donc à l'heure actuelle pas de matériaux performant pour obtenir un composant émettant efficacement dans le vert, ce phénomène est connu sous le terme « green gap ».

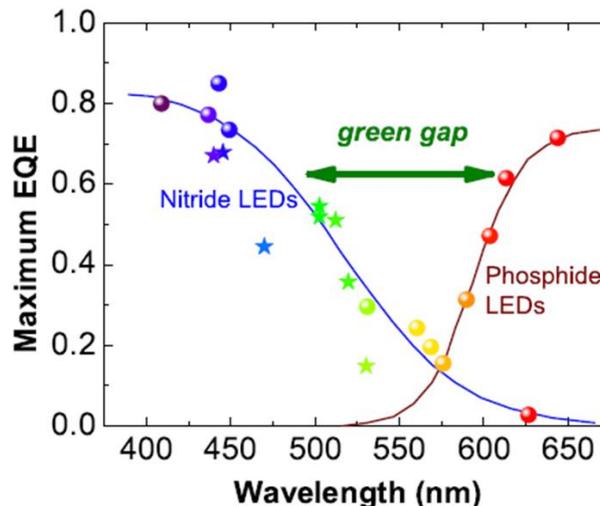


Figure 1-18 : Efficacité quantique externe (EQE) de différentes LEDs à base de nitrures et de phosphure commerciales démontrant l'effet de « green gap » [47].

Enfin, il est à noter que dans les conditions usuelles d'utilisation des LEDs, c'est-à-dire pour des densités de courant comprises entre 100 et 300 A.cm<sup>-2</sup>, l'efficacité des LEDs nitrures chute fortement, en-dessous des 20 %. Le rendement n'est pas une fonction linéaire de la densité de courant, et le maximum d'efficacité est observé entre 1 et 10 A.cm<sup>-2</sup> avant de chuter. L'établissement des origines de ce phénomène d'« efficiency droop », représenté en figure 1-19, est aujourd'hui encore au cœur de nombreux débats. Il semblerait cependant que les recombinaisons Auger, les défauts cristallins, ainsi que l'effet Stark confiné en soient de possibles sources [41] [47] [48] [49].

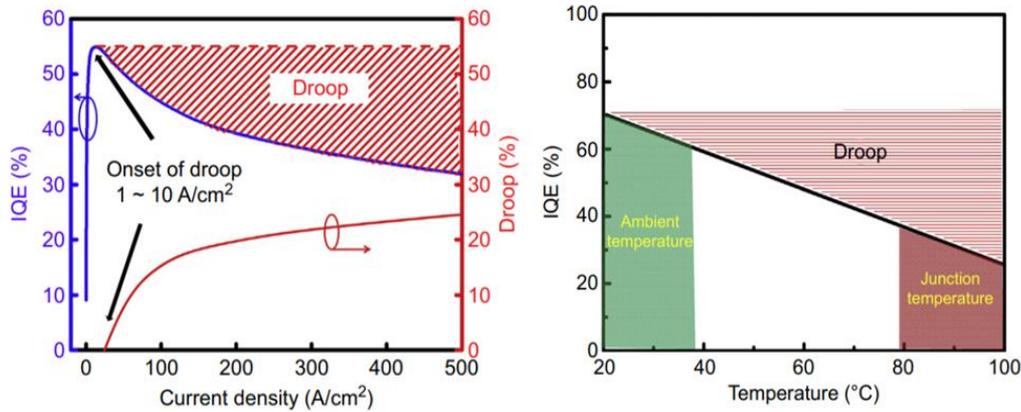


Figure 1-19 : Rendement quantique interne (IQE) des LEDs nitrures en fonction de la densité de courant (gauche) et de la température de fonctionnement (droite) [50].

### ➤ Performances des micro-LEDs et micro-écrans

En réalisant les premières micro-LEDs InGaN bleues, Jin *et al.* [36] ont étudié la dépendance de leur efficacité en fonction de leur dimension. Ils démontrent qu'une matrice de micro-LEDs possède un rendement quantique externe 60 % supérieur à une LED conventionnelle de dimension équivalente, en l'attribuant à une meilleure extraction lumineuse. Ils ont également observé que la densité de courant est plus élevée d'un facteur 5 dans les micro-LEDs, qui serait justifiée par une meilleure répartition du courant. Cela a d'ailleurs été confirmé par la suite par Gong *et al.* [51] qui observent qu'à densité de courant égale, les plus petits composants peuvent fournir des densités de puissance de sortie légèrement plus élevées. Ils révèlent également que les micro-LEDs peuvent supporter des densités de courant plus importantes, ce qui est permis par une meilleure dissipation thermique (figure 1-20).

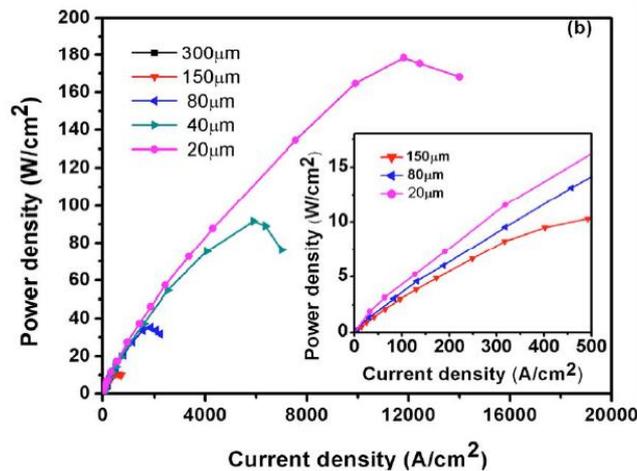


Figure 1-20 : Densité de puissance en fonction de la densité de courant pour différentes tailles de LEDs. L'encart présente la densité de puissance à faible densité de courant [51].

La compréhension des effets de la réduction de la taille des composants sur leurs propriétés a grandement avancé en 2012 avec les travaux de Tian *et al.* [52]. Ils montrent que pour de faibles densités de courant les micro-LEDs sont moins efficaces à cause des recombinaisons non-radiatives induites par les défauts présents aux bords des composants. Mais aussi qu'une meilleure distribution du courant dans les plus petites LEDs permet d'atteindre de meilleures efficacités à forte densité de courant (figure 1-21). De plus, la fiabilité des composants est améliorée dans les micro-LEDs malgré les fortes densités de courant [53]. Ces propriétés sont particulièrement intéressantes pour une application aux

micro-écrans puisqu'elles signifient que les micro-LEDs permettent de fonctionner aux densités de courant requises pour les micro-écrans entre 10 et 100 A/m<sup>2</sup>. Mais cela implique également que les circuits CMOS nécessitent plus de courant pour faire fonctionner les micro-LEDs et donc une consommation plus importante.

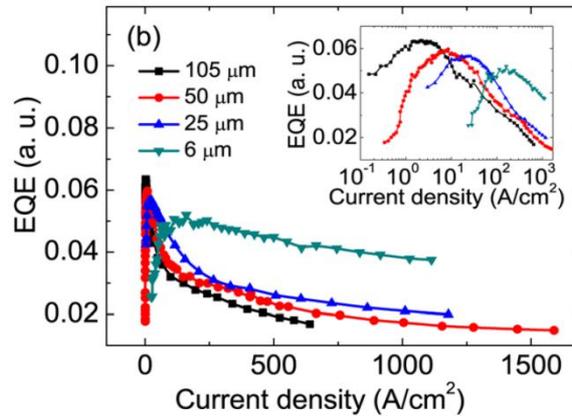


Figure 1-21 : Rendement quantique externe en fonction de la densité de courant pour différentes tailles de LEDs [53].

Puis en 2017, Hwang *et al.* [54] s'intéressent à la chute d'efficacité dans les micro-LEDs. Ils révèlent que les plus petits composants peuvent atteindre une densité de courant plus élevée pour une même tension, et présentent un rendement quantique externe plus faible mais une chute d'efficacité moindre comme montré sur la figure 1-22. Notons que cette diminution d'efficacité est plus faible que pour les LEDs rouges à base de AlGaInP. Ils parviennent ainsi à démontrer des efficacités records pour les micro-LEDs InGaN/GaN bleues, à savoir 48,6 % et 40,2 % respectivement pour des composants de dimensions 60 x 60 µm<sup>2</sup> et 10 x 10 µm<sup>2</sup>. Ces valeurs sont bien plus élevées que celles reportées dans la littérature, généralement inférieures à 15 % [55].

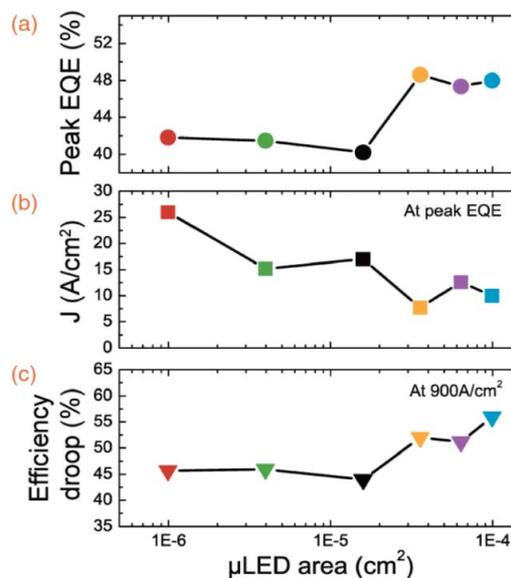


Figure 1-22 : Rendement maximal (a), densité de courant au rendement maximal (b), et chute d'efficacité à 900 A/cm<sup>2</sup> (c) en fonction de la taille des LEDs [54].

Il est également intéressant de relever que pour des dimensions de LEDs inférieure à 10 µm, les structures émettant dans le vert sont plus efficaces que dans le bleu. Ceci est expliqué par une plus lente recombinaison de surface induite par le désordre naturel de l'alliage quand la concentration en indium augmente [56]. Cette observation ouvre le débat sur la possibilité d'utiliser des LEDs rouges InGaN en lieu et place des LEDs AlGaInP dans les

micro-écrans.

Le premier prototype de micro-écran avec des LEDs InGaN bleues a été présenté en 2001 par Jiang *et al.* [57]. Le dispositif de 10 x 10 pixels, et constitué de LEDs de 12  $\mu\text{m}$  au pas de 50  $\mu\text{m}$ , a ouvert la voie aux nitrures pour la réalisation de micro-écrans. Dès lors, la recherche sur ces dispositifs a attiré de nombreux acteurs, et les micro-écrans réalisés avec des micro-LEDs ont déjà démontrés des performances remarquables en termes de luminosité, de résolution et d'efficacité. Le développement des procédés technologiques pour fabriquer et reporter les micro-LEDs sur des circuits CMOS ont permis de démontrer que les micro-écrans nitrures peuvent atteindre des luminances bien supérieures aux LCDs et OLEDs tout en maintenant de très bonnes performances sur de larges gammes de température [36]. En 2004, Choi *et al.* [58] ont développé des matrices adressables monolithiques bleue et verte de 128 x 96 micro-LEDs, avec des performances de luminosité améliorées par rapport aux LEDs organiques. Très récemment, Yadavalli *et al.* [59] ont fait la démonstration d'un micro-écran *full-color* basé sur l'intégration monolithique de micro-LEDs de 5 à 10  $\mu\text{m}$  sur un circuit CMOS. Les pixels sont des empilements verticaux de micro-LEDs rouge, verte et bleue partageant une même ouverture (figure 1-23), avec un pas de 5  $\mu\text{m}$  pour une résolution de 1280 x 720 pixels. Cet écran présente des caractéristiques pouvant répondre aux besoins des applications nécessitant une haute résolution, notamment une forte luminosité de 105  $\text{cd}/\text{m}^2$  et une faible consommation d'énergie inférieure à 300 mW.

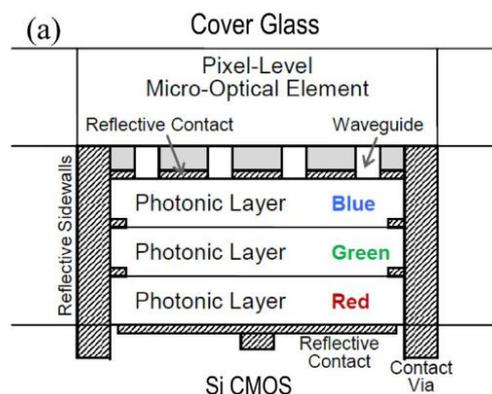


Figure 1-23: Schéma de l'empilement d'un pixel de l'écran QPI® d'Ostendo [59].

## Conclusion du chapitre 1

Au cours de ce chapitre nous avons mis en avant les propriétés optoélectroniques des matériaux semiconducteurs nitrures d'éléments III. Les fortes polarisations spontanées et piézoélectriques présentes au sein des hétérostructures à multipuits quantiques InGaN/GaN autorisent une émission pouvant couvrir l'intégralité du spectre visible en modulant les épaisseurs et compositions des puits InGaN. Nous avons également passé en revue l'ensemble des recombinaisons, radiatives ou non, ayant lieu dans les multipuits. Les possibilités offertes par ces structures ont favorisé les études sur la fabrication de LEDs puis de micro-LEDs à base de GaN qui présentent de très bonnes performances laissant envisager leur utilisation dans de nombreux systèmes optiques et pour des utilisations variées.

Cependant, certaines difficultés dans la réalisation d'hétérojonctions émettant dans le rouge, alliées à de faibles performances à ces longueurs d'onde constituent un frein important à la fabrication de micro-écrans émissifs. Dans la suite du manuscrit nous proposerons de réaliser par croissance sélective MOVPE des structures à multipuits quantiques dans le but de moduler la longueur d'onde d'émission avec des pas compatibles pour l'application micro-displays.



## Chapitre 2 :

### Protocole expérimental

#### Sommaire

<b>2.1 : La croissance sélective par MOVPE .....</b>	<b>32</b>
L'épitaxie MOVPE .....	32
Les réacteurs d'épitaxie .....	35
Principe de l'épitaxie sélective .....	39
État de l'art .....	41
<b>2.2 : Procédé technologique de préparation des « templates » .....</b>	<b>42</b>
Le masque SAG .....	42
Le choix du diélectrique .....	44
Lithographie .....	44
<b>2.3 : Modélisation de l'épitaxie sélective .....</b>	<b>45</b>
La diffusion en phase vapeur .....	45
Les limites du modèle VPD .....	47
Les équations de la modélisation SAG .....	48
Application du modèle .....	52
<b>Conclusion du chapitre 2 .....</b>	<b>54</b>

L'épitaxie sélective par MOVPE apparaît comme un candidat idéal à la réalisation de structures LEDs pour les micro-displays. Au cours de ce chapitre nous allons en premier lieu présenter le principe de la croissance MOVPE et les réacteurs d'épitaxie dans lesquels ont été menées les études discutées au cours de ce manuscrit. Nous détaillerons ensuite le fonctionnement de l'épitaxie sélective ainsi que les étapes de fabrication technologique des « templates » permettant la SAG. Nous finirons par une description de la modélisation de la croissance sélective mis en place dans le but d'appréhender les effets de la SAG sur les matériaux déposés.

## **2.1 : La croissance sélective par MOVPE**

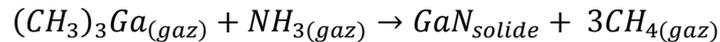
### **➤ L'épitaxie MOVPE**

La MOVPE (*Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy*) est une technique de croissance basée sur le transport en phase gazeuse de molécules vers un substrat monocristallin chauffé, où elles vont réagir pour former des structures orientées cristallographiquement (couches minces, nanostructures, ...). Le substrat constitue le support sur lequel le matériau va être déposé et que l'on choisit en général avec une orientation cristalline bien définie. Cette technique est particulièrement utilisée dans l'industrie opto et microélectronique car elle permet d'obtenir des matériaux semiconducteurs et des interfaces de grande qualité, avec un excellent contrôle de la composition et de l'épaisseur (de l'ordre du nanomètre) sur des substrats larges et avec une vitesse de croissance relativement élevée au regard d'autres techniques d'épitaxie.

Pour les semiconducteurs III-V, deux types de précurseurs sont généralement employés. Les précurseurs d'éléments III sont des molécules organométalliques composées d'un atome métallique lié à un ou plusieurs radicaux organiques alkyls ( $C_nH_{2n+1}$ ). Dans le cas de la croissance des nitrures, les sources TriMéthyl ( $CH_3$ )<sub>3</sub> telles que TMGa, TMAI, TMIIn sont les plus couramment utilisées du fait de leur grande stabilité et de leur pression de vapeur saturante élevée. Les précurseurs TriEthyl ( $C_2H_5$ )<sub>3</sub> peuvent leur être préférés car les liaisons éthyl-métal sont moins énergétiques donc le rendement de craquage sera meilleur pour des températures plus faibles. De plus, ces composés pyrolysent sans produire de radicaux  $CH_3$  qui sont une source d'incorporation de carbone dans les couches épitaxiées. Les organométalliques sont stockés dans des conteneurs métalliques appelés bulleurs, dans lesquels la phase solide ou liquide est maintenue à l'équilibre thermodynamique avec sa vapeur. Le bulleur est équipé de deux tubes, l'un qui plonge dans le liquide/solide et l'autre dans la phase vapeur. Un gaz vecteur (dihydrogène ou diazote) est injecté dans le tube plongeant afin d'entraîner la vapeur dans la partie haute jusqu'au second tube, puis vers la chambre de croissance. Le bulleur est immergé dans un bain thermostaté, avec une température maintenue généralement entre -10 et 50 °C. La pression partielle du précurseur est contrôlée par la température du bain, la pression dans le bulleur et le débit de gaz vecteur.

Les précurseurs d'éléments V sont généralement sous forme gazeuse dans les conditions normales de température et de pression, de grande pureté, et stockés sous pression hors du réacteur d'épitaxie. Ils sont transportés jusqu'à la chambre de croissance par le gaz vecteur, et la quantité d'éléments est contrôlée par le débit de gaz injecté. Pour la croissance des nitrures, le précurseur le plus commun, et que nous utilisons dans nos réacteurs pour cette étude est l'ammoniac. En considérant le TMGa et  $NH_3$  comme

précurseurs, la réaction simplifiée pour la formation du GaN est la suivante :



En pratique, la réaction met en jeu de nombreuses espèces intermédiaires dont les énergies d'activations ont été calculées dans la littérature. Le dépôt par MOVPE se fait au travers du transport et de la pyrolyse des précurseurs. Les réactions entre les molécules des groupes III et V en phase gaz et en surface, telles que l'adsorption et la désorption, sont elles aussi nombreuses et complexes. Les mécanismes et importances relatives des réactions sous-jacentes sont encore mal compris pour les nitrures, et les observations expérimentales sont rendues difficiles notamment à cause des hautes températures nécessaires (500 – 1300 °C). Des réactions parasites peuvent également avoir lieu entre les molécules des précurseurs dans la phase gazeuse. Celles-ci peuvent évidemment entraver les mécanismes de croissance, mais également générer la formation de dépôt dans les lignes de gaz et des particules qui, en tombant sur la surface du substrat, dégradent la qualité cristalline des couches. Pour limiter ces réactions indésirables, la pression dans la chambre de croissance est maintenue faible (15 - 400 mbar) et les lignes de gaz III et V sont séparées dans les réacteurs d'épitaxie. Les précurseurs d'éléments III et V sont apportés par un gaz vecteur de la source à la zone chauffée du réacteur, la chambre de croissance, où les réactions chimiques vont avoir lieu. Les précurseurs chauffés se décomposent et les espèces résultantes diffusent à travers la couche limite hydrodynamique jusqu'à la surface de croissance et s'adsorbent sur le substrat. Elles peuvent ensuite désorber, se décomposer, ou bien réagir entre elles. Un atome est incorporé dans la couche/structure lorsque ces espèces diffusent en surface jusqu'à atteindre un site d'incorporation. Les sous-produits des réactions chimiques sont évacués hors de la chambre de croissance par le gaz vecteur.

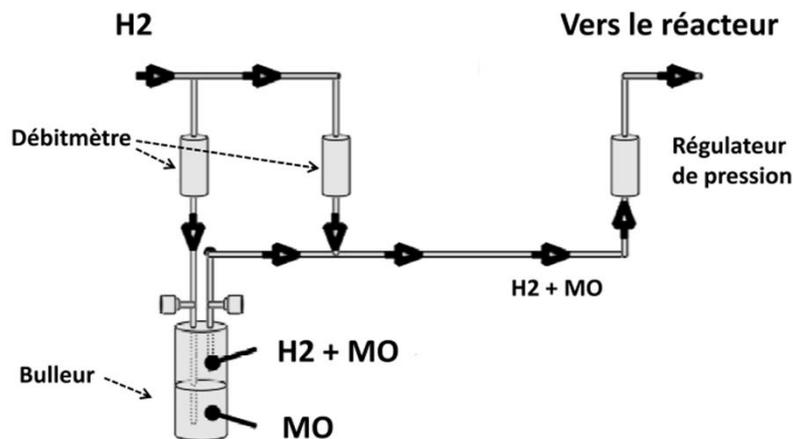


Figure 2-1 : Schéma de principe d'une source organométallique avec le bulleur et les régulateurs de débits et de pression.

La croissance par MOVPE est contrôlée par les phénomènes de diffusion des espèces, ainsi que de la thermodynamique et de la cinétique des réactions chimiques. Une pression de réacteur élevée est de fait nécessaire en MOVPE afin de permettre les phénomènes de diffusion en phase vapeur qui sont en pratique inexistantes dans les techniques d'épitaxie sous vide comme la MBE (*Molecular Beam Epitaxy*). La vitesse de croissance et la qualité cristalline des couches obtenues par MOVPE dépendent majoritairement de quatre paramètres contrôlables du réacteur : la température et la pression de la chambre de croissance, le ratio de précurseurs V/III et les débits totaux des éléments du groupe III. Cependant, le choix du gaz vecteur ainsi que la géométrie de la chambre influent également sur la croissance. La température de la chambre de réaction impacte directement la vitesse

de croissance, celle-ci doit être optimisée afin de permettre la pyrolyse des précurseurs dans la phase gazeuse, la diffusion des espèces à la surface, et les réactions chimiques qui génèrent la croissance épitaxiale. Il est d'ailleurs possible de distinguer trois régimes de croissance en fonction de la température, par exemple dans le cas de la croissance d'AlN [60], pour lesquels ces phénomènes sont en compétition.

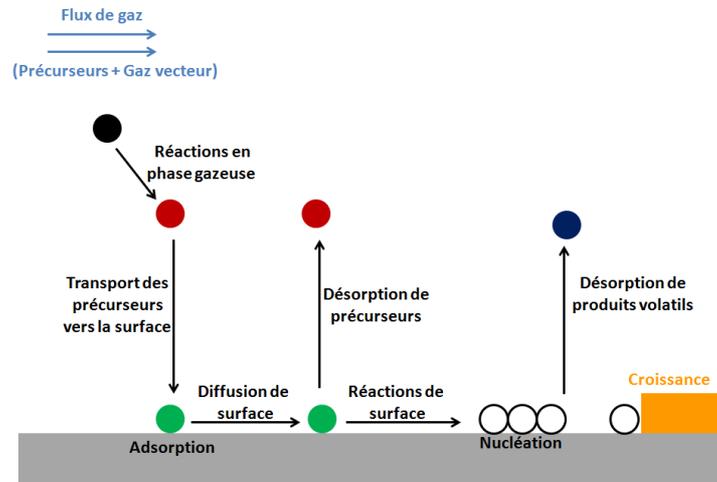


Figure 2-2 : Représentation schématique de la croissance MOVPE.

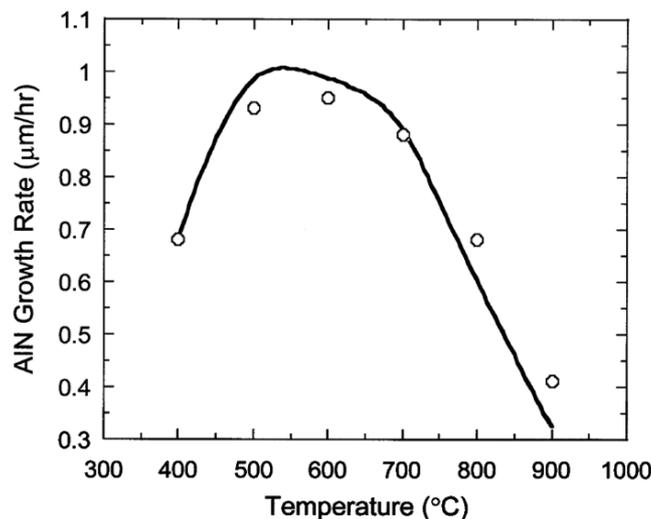


Figure 2-3 : Comparaison expérimentale (points) et de simulation (ligne) de la vitesse de croissance d'AlN en fonction de la température de croissance (réacteur horizontal, pression 113 mbar) [60].

A basse température, la vitesse de croissance est thermiquement activée et limitée par la cinétique des réactions chimiques qui dépendent elles-mêmes de la température selon la loi d'Arrhenius :

$$R = Ae^{-E_a/kT} \quad E20$$

Où  $R$  est le taux de réaction chimique,  $A$  le facteur pré-exponentiel,  $E_a$  l'énergie d'activation,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température en Kelvin. De plus, la vitesse est également limitée par le taux de craquage de  $NH_3$  qui est réduit à faible température. Puis à température intermédiaire, typiquement entre 800 et 1200 °C pour GaN, la vitesse de croissance varie peu avec la température et dépend grandement de l'apport de précurseurs dans la chambre de réaction. Les éléments du groupe V sont plus volatils que ceux du groupe III, la vitesse est donc principalement contrôlée par la pression des précurseurs III dans la chambre. Enfin, un dernier régime apparaît à haute température pour lequel les facteurs thermodynamiques, par exemple la désorption des espèces de la surface du

substrat, tendent à limiter la vitesse de croissance. Une augmentation de la température dans ce régime va accentuer les effets d'évaporation des éléments et les réactions parasites qu'ils engendrent, et de fait abaisser la vitesse de croissance. Il est à noter que les gammes de températures de ces différents régimes sont fonctions notamment du matériau déposé, de la géométrie du réacteur, de la pression ainsi que de la nature et du débit des gaz utilisés.

Le ratio des précurseurs V/III injectés dans la chambre de croissance a également un effet prépondérant dans les mécanismes de croissance et doit être contrôlé afin de réaliser des couches stœchiométriques. Les éléments V sont introduits en excès du fait de leur faible taux de décomposition dans la phase gazeuse aux températures usuelles de croissance, ce qui permet de réduire les effets de désorption à la surface. La cinétique de croissance est donc principalement dirigée par les précurseurs d'éléments III, mais ne varie pas linéairement avec le débit des ceux-ci. Le gaz vecteur utilisé principalement pour la croissance des III-V, GaN inclus, est le dihydrogène pour sa bonne conductivité thermique ainsi que sa capacité à accélérer la diffusion des précurseurs. Cependant, pour la croissance des alliages à base d'indium, il est nécessaire de réaliser l'épitaxie dans une atmosphère N<sub>2</sub> car la présence d'hydrogène renforce la désorption d'indium. Le dihydrogène est également à éviter pour les couches GaN dopés *p* avec du magnésium, comme dans le cas d'une structure LED, afin d'éviter la formation de complexes Mg-H qui rendent le dopage inactif. Il est d'ailleurs commun de réaliser un recuit d'activation après croissance d'une couche de GaN dopée *p*.

### ➤ *Les réacteurs d'épitaxie*

Un réacteur d'épitaxie est un équipement complexe dont les éléments principaux sont une chambre de croissance, un panneau de gaz, un système de vide et d'évacuation des gaz, et une unité de contrôle. Des équipements auxiliaires sont également nécessaires au bon fonctionnement du réacteur d'épitaxie tel qu'un système de refroidissement de la chambre de réaction et des purificateurs de gaz. Dans le cadre de cette étude, deux réacteurs d'épitaxie MOVPE dédiés à la croissance de matériaux nitrures à basse pression (50 - 500 mbar) ont été utilisés : un réacteur horizontal Aixtron AIX200RF et un réacteur vertical Aixtron *Close Coupled Showerhead* (CCS). Bien que le design de la chambre de réaction de chaque réacteur présente des différences notables qui seront détaillées séparément, les autres éléments constituant les réacteurs sont similaires et une description commune de ceux-ci sera donnée par la suite.

Chambre de croissance AIX200RF : Ce réacteur présente une géométrie horizontale, c'est-à-dire que le flux de gaz injecté est parallèle au substrat. Une représentation schématique ainsi qu'une photo de la chambre sont présentées en figure 2-4. C'est dans ce réacteur qu'a été réalisée la plus grande partie de notre étude sur la croissance sélective de structures MQW présentée dans ces travaux.

Ce réacteur permet la croissance de matériaux nitrures sur un substrat de diamètre 2 pouces à des températures allant jusqu'à 1200 °C. Il est composé d'un premier tube en quartz (le liner) dans lequel un suscepteur en graphite est positionné, entouré d'un second tube en quartz dans lequel passe l'eau de refroidissement. Le flux de gaz dans le tube est uniforme dans les zones éloignées du suscepteur, et on se trouve en régime de flux laminaire près du substrat. Et aux abords du suscepteur se trouve une couche limite, zone dans laquelle les précurseurs diffusent vers le substrat chauffé. Le chauffage du substrat se fait par rayonnement via une spirale enroulée autour du réacteur alimentée par un générateur RF. Deux thermocouples placés dans des tubes en quartz sous le porte-

échantillon au centre du suscepteur permettent la mesure et l'asservissement de la température. Puisque le flux de gaz arrive parallèlement au substrat, une rotation du suscepteur est requise afin d'obtenir un dépôt homogène. Celle-ci est assurée par un faible débit de gaz, de même nature que le gaz vecteur utilisé, distribué au travers d'un troisième tube en quartz sous le porte-échantillon. L'avantage principal de ce réacteur réside dans la possibilité de remplacer le liner entre chaque croissance. Ainsi, les conditions de croissance de départ sont toujours identiques, et le dépôt n'est pas impacté par les matériaux déposés précédemment. Les effets de contamination sont également fortement réduits. Cependant, le mélange de précurseurs III et V dans la phase gazeuse en amont de la zone de croissance engendre de nombreuses réactions parasites. De plus, la configuration et le système de chauffage ne permettent que difficilement la réalisation de réacteurs du même type avec une capacité supérieure en nombre ou en taille de substrats.

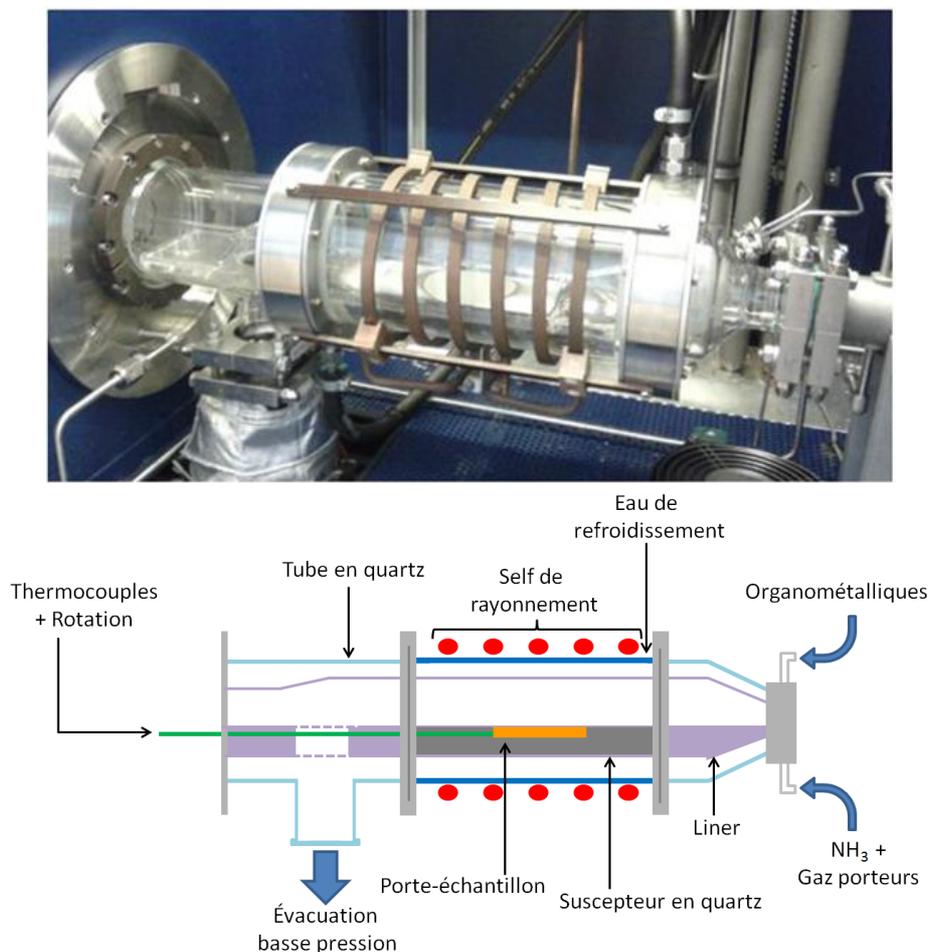
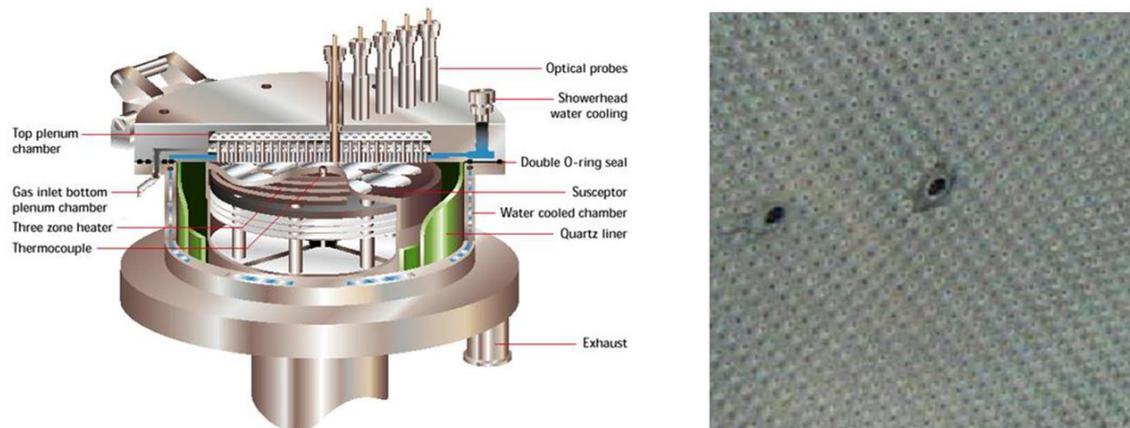


Figure 2-4 : Photographie et représentation schématique du réacteur horizontal Aixtron AIX200RF.

**Chambre de croissance CCS :** Dans ce réacteur, les gaz précurseurs III et V sont injectés perpendiculairement par le *Showhead* qui présente une forte densité d'orifices (environ 15 /cm<sup>2</sup>). La moitié de ces trous est dédiée aux précurseurs organométalliques, et l'autre à l'ammoniac. La géométrie verticale de ce réacteur évite donc aux molécules des précurseurs III et V de se mélanger avant d'arriver dans la chambre de croissance, ce qui permet de limiter les pré-réactions. L'injection des gaz par le *Showhead* se fait à moins de deux centimètres du suscepteur chauffé qui est positionné sur un support rotatif en quartz. Cette distance réduite entre la partie basse du *Showhead* et le substrat permet également de se soustraire des réactions parasites dans la phase gazeuse. Le chauffage est assuré par trois résistances circulaires en tungstène contrôlées séparément afin d'obtenir une température de croissance homogène sur l'ensemble du suscepteur. Un thermocouple placé sous le

suscepteur permet de mesurer la température de croissance. La chambre de croissance est modulable et différentes géométries de suscepteurs sont disponibles, pouvant accueillir de 19 substrats de diamètre 2 pouces à 1 substrat de diamètre 6 pouces.



*Figure 2-5 : Représentation schématique de la chambre de croissance du réacteur Aixtron CCS et photographie du Showerhead (issu du manuel d'utilisation du réacteur). Ce système est composé d'une forte densité d'orifices par lesquels les gaz précurseurs sont injectés.*

EpiTT et EpiCurve : La chambre de croissance du réacteur CCS est équipée de ports optiques permettant le suivi en temps réel du dépôt grâce aux outils Laytec EpiCurve et EpiTT. Le premier est dédié à la mesure de la déformation du substrat pendant la croissance causée par la courbure initiale du substrat, le gradient de température entre la face arrière et la face avant du substrat ainsi que les contraintes engendrées par les différences de paramètres de maille et de dilatation thermique entre la couche et le substrat. Deux rayons laser parallèles espacés d'une distance connue sont dirigés perpendiculairement à la surface du substrat sur lequel ils sont réfléchis. Si le substrat est parfaitement plan, les rayons reviendront vers le détecteur avec le même écartement. Tout changement de la distance entre les rayons sera ainsi imputé à une déformation du substrat et calculée par le logiciel. Cependant, cette technique est difficilement exploitable lorsque le substrat est partiellement recouvert d'un masque diélectrique.

Le second outil, l'EpiTT est équipé de deux sources LED à 633 et 950 nm qui permettent respectivement l'analyse de la couche par réflectivité et la mesure de la température à la surface de l'échantillon par pyrométrie. Si la couche en croissance est au moins partiellement transparente à la longueur d'onde de la lumière incidente, la réflectance présente une modulation d'intensité liée aux effets d'interférence entre les faisceaux réfléchis aux interfaces de la couche en croissance. La période de la réflectance peut être utilisée pour mesurer l'épaisseur de la couche et sa vitesse de croissance, tandis que l'évolution de l'intensité des oscillations fournit des informations sur la rugosité de la couche en croissance.

Panneau de gaz : Celui-ci regroupe les sources des précurseurs organométalliques ainsi que les vannes et contrôleurs de débits et de pressions permettant l'injection des gaz dans la chambre de croissance avec les quantités requises. Le temps de réponse des vannes doit être très court afin d'assurer des interfaces abruptes.

Les flux de gaz précurseurs sont mesurés précisément par des contrôleurs de débit calibrés et entraînés par le gaz vecteur jusqu'au système dédié de mélange des gaz, le « manifold ». Ces débits peuvent être réglés en modifiant le débit de gaz vecteur ( $Q_V$ ), la pression du bulleur ( $P_{totale}$ ) ou encore la température du bain thermostaté. Le débit molaire des organométalliques  $Q_{MO}$  peut être obtenu par l'équation suivante :

$$Q_{MO} = Q_V \cdot \frac{P_{sat}}{P_{totale}} \quad E21$$

Où  $P_{sat}$  est la pression de vapeur saturante du précurseur organométallique. Cette dernière est dépendante de la température en Kelvin de la source, et peut être calculée en Torr selon la formule :

$$\log_{10} P_{sat} = a - \frac{b}{T} \quad E22$$

Les valeurs des paramètres  $a$  et  $b$  des précurseurs organométalliques utilisés lors de cette étude sont donnés dans le tableau 2-1, ainsi que les pressions de vapeurs saturantes aux températures usuelles fixées sur le réacteur Aixtron AIX200RF.

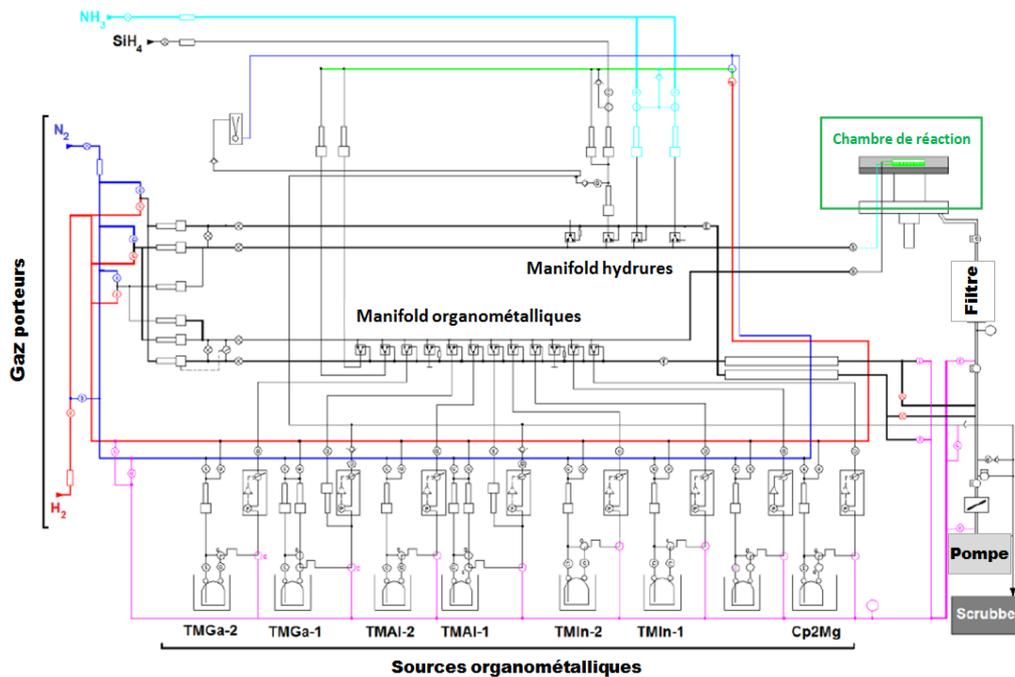


Figure 2-6 : Représentation schématique du réacteur Aixtron CCS (à partir du manuel d'utilisation du réacteur). Certaines lignes de purge et auxiliaires ont été supprimées pour plus de clarté.

	a	b (K)	T (°C)	$P_{sat}$ (mbar)
TMGa	8,070	1703	0	91,249
TEGa	8,082	2162	17	5,696
TMAI	8,224	2134,83	17	9,799
TMIn	10,52	3014	17	1,807

Tableau 2-1 : Paramètres  $a$  et  $b$  des précurseurs TMGa, TEGa, TMAI et TMIn utilisés pour le calcul de la pression de vapeur saturante de ces organométalliques. Les valeurs de pression saturante sont données pour les températures usuelles sur le réacteur Aixtron AIX200RF.

**Unité de contrôle :** Le système de contrôle programmable logique (*Programmable Logic Control* ou PLC en anglais) allié à un ordinateur de commande permet de contrôler les débits de gaz et leur injection, de même que la pression et la température de la chambre de croissance. Ils autorisent également l'injection du gaz vecteur soit dans le bulleur soit dans le circuit d'évacuation par un système de by-pass afin de maintenir un débit constant des gaz.

### ➤ Principe de l'épitaxie sélective

L'épitaxie sélective (ou SAG pour *Selective Area Growth* en anglais) consiste à réaliser la croissance sur une zone localisée du substrat en masquant partiellement la surface par une couche de diélectrique. Cette dernière étant en général amorphe et chimiquement inerte, les éléments précurseurs ne peuvent cristalliser à sa surface ce qui induit une perturbation locale de la croissance. Les espèces migrent au proche voisinage du diélectrique créant localement une variation de la vitesse de croissance des couches semiconductrices. Une bonne sélectivité, c'est-à-dire une croissance qui ne s'opère que sur les parties non recouvertes du substrat, est primordiale afin d'obtenir des épitaxies maîtrisées et reproductibles. La sélectivité dépend de la nature du masque ainsi que des conditions de croissance.

En SAG-MOVPE, deux régimes de diffusion des précurseurs participent à la variation de la vitesse de dépôt : la diffusion en phase gazeuse et la diffusion de surface, schématisées sur la figure 2-7. Ces phénomènes de diffusion engendrent une variation de la concentration or, la vitesse de croissance dépend de la concentration des précurseurs. De fait les épaisseurs déposées sont plus importantes aux abords du masque diélectrique.

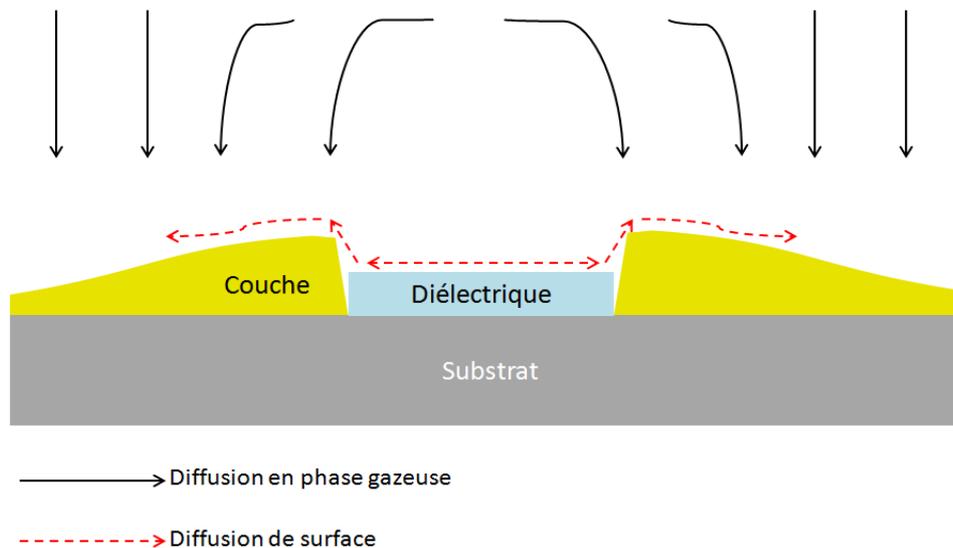


Figure 2-7 : Schéma du processus de l'épitaxie sélective vu en coupe transversale.

Cependant, la diffusion en phase vapeur possède une longueur de diffusion d'un ordre de grandeur supérieure à la diffusion de surface [61]. En effet, la probabilité qu'une espèce réagisse en surface du substrat ou bien désorbe limite la diffusion de surface sur environ 5  $\mu\text{m}$ . Ainsi, bien que les deux phénomènes soient présents ils opèrent à des échelles différentes : la diffusion de surface domine au proche voisinage du masque tandis que la diffusion en phase vapeur devient prépondérante dès lors que l'on s'éloigne du masque. La figure 2-8 permet de rendre compte de l'influence du masque sur les phénomènes de diffusion qui interviennent lors de l'épitaxie sélective. Dans cet exemple, le substrat est recouvert de deux bandes de diélectrique parallèles de largeur  $W_m$ , de longueur  $L$  considérées très grandes par rapport à la largeur, et espacées d'une distance  $W_o$ . Si les dimensions du masque sont plus grandes que la longueur de diffusion surfacique (1<sup>er</sup> cas de la figure) alors la diffusion en phase vapeur est dominante au voisinage du masque et induit un excès d'éléments précurseurs qui conduit à la formation de surcroissances près du masque sur le profil d'épaisseur. Ces surcroissances sont d'autant plus marquées que la longueur de diffusion est courte. Le profil est nettement différent lorsque les dimensions du masque sont faibles et du même ordre de grandeur que la longueur de diffusion de surface

(2<sup>ème</sup> cas de la figure). Un effet d'augmentation des épaisseurs est également observable dans cette situation, mais un facettage du cristal apparaît aux abords du masque.

A partir de cette figure, nous pouvons également introduire une notion importante : le taux de surcroissance  $R$  (aussi appelé GRE pour *Growth Rate Enhancement* en anglais) à l'intérieur du masque. Ce taux correspond au rapport entre l'épaisseur  $e_{SAG}$  déposée à l'intérieur du masque diélectrique et  $e_{NOM}$  l'épaisseur nominale déposée dans une zone où la croissance n'est pas influencée par le masque, c'est-à-dire à quelques longueurs de diffusion en phase vapeur du masque. Le taux de surcroissance s'écrit donc :

$$R = \frac{e_{SAG}}{e_{NOM}} \quad E23$$

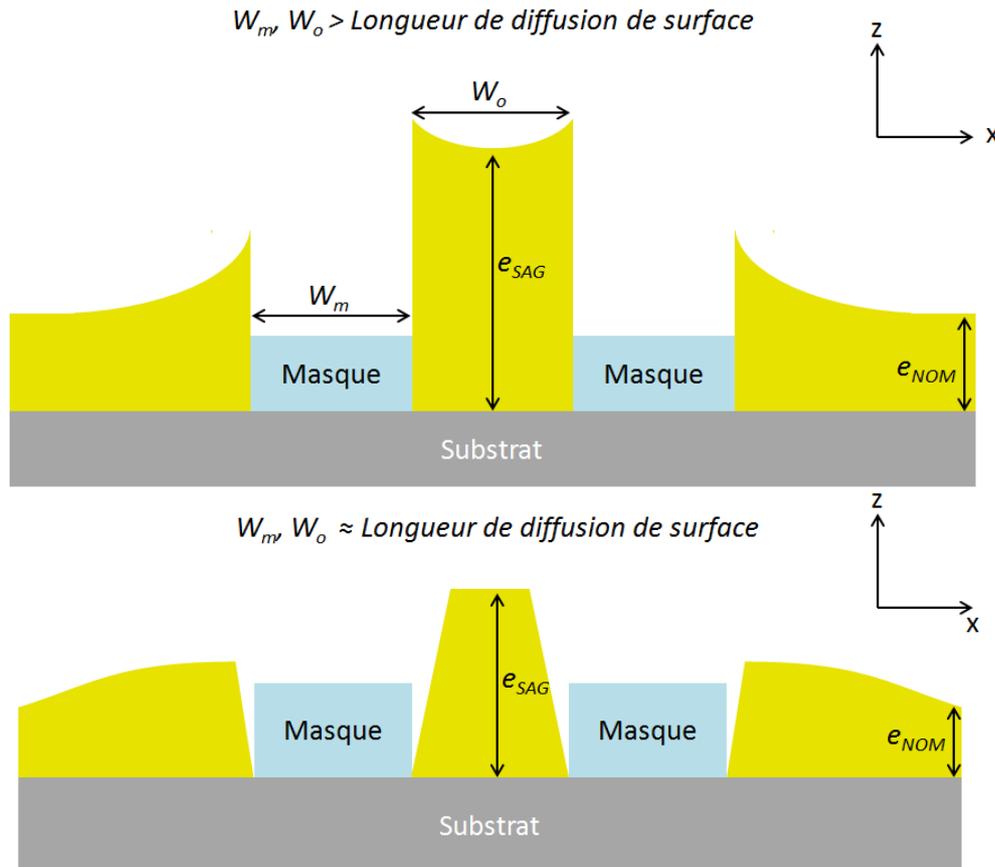


Figure 2-8 : Représentation en coupe des profils d'épaisseur selon les processus de diffusions dans l'épitaxie sélective. En haut, diffusion en phase vapeur prédominante ; en bas, diffusion surfacique prédominante.

La longueur de diffusion dépend du précurseur organométallique, de la géométrie du réacteur, mais aussi des conditions de croissance et doit de fait être déterminée expérimentalement afin de prédire les profils de croissance qui seront obtenus lors de l'épitaxie sélective.

En plus d'une variation de l'épaisseur, l'épitaxie sélective s'accompagne généralement d'une variation locale de la composition des alliages ternaires et quaternaires liée à la différence entre les taux de décomposition et de diffusion des éléments précurseurs. Les deux effets ont une importance conséquente lors de la croissance de puits quantiques car chacun induira une modification de la longueur d'onde d'émission de la structure comme nous avons pu le voir dans le premier chapitre. L'étude développée ici a pour but de mettre en place une étape d'épitaxie sélective pour la fabrication de micro-écrans. En effet, grâce à la SAG il est possible d'envisager de réaliser lors d'une seule croissance des structures LED émettant à différentes longueurs d'onde et avec une taille de pixel définie par le masque diélectrique et compatible avec les besoins de cette technologie.

### ➤ État de l'art

L'épithaxie sélective d'éléments III-V par MOVPE a été introduite pour la première fois par Duchemin *et al.* [62] de Thompson CSF en 1978 par une croissance localisée de GaAs avec un masque diélectrique en SiO<sub>2</sub>. Cette étude se conclut par une amélioration de la qualité cristalline des matériaux et une démonstration de la diffusion du Ga sur la surface du masque. Les études sur la croissance sélective se sont ensuite principalement portées sur les semiconducteurs InP et GaAs, et de grandes avancées dans la compréhension des phénomènes mis en jeu par la SAG ont été permises par l'introduction du modèle de Diffusion en Phase Vapeur (*Vapor Phase Diffusion*, ou VPD en anglais) par Gibbon *et al.* [61] qui a été par la suite massivement utilisé pour modéliser l'épithaxie sélective des III-V.

Il faut cependant attendre 1994 pour voir Nagahara *et al.* [63] de l'université de Tokyo se pencher sur l'épithaxie sélective de GaN et plus précisément sur l'obtention de GaN cubique sur des substrats GaAs avec une qualité cristalline satisfaisante.

L'intérêt concernant les matériaux à base de GaN s'est accru à cette même période avec la réalisation des premières LEDs UV/Bleues. De nombreuses équipes se sont donc attelées à développer la croissance localisée pour les nitrures. On peut notamment citer les travaux concernant la compréhension des paramètres de croissance sur l'épithaxie sélective des composés GaN et AlGaN [64] [65] [66] [67] et plus particulièrement sur la formation des facettes de croissance privilégiées par les différentes conditions comme la pression de croissance [68] ou bien l'orientation [64] et la forme [67] des ouvertures définies dans le masque diélectrique. A la fin des années 90, l'épithaxie sélective a été envisagée pour réaliser par croissance latérale des couches de GaN avec une densité de dislocations réduite [69] qui permettrait d'envisager la production de substrats GaN [70].

Les études portant sur la croissance sélective d'hétérostructures GaN/InGaN ont commencé en 1997 avec les travaux de Gfrörer *et al.* [71] qui ont observé des vitesses de croissance importantes pour les deux matériaux par rapport aux régions non masquées, mais également une variation de la composition d'indium dans les couches épithaxiées près des bords du masque. Ces variations induites par la croissance sélective ont peu de temps après été observées par Kapolnek *et al.* [72] avec une influence notable sur la longueur d'onde d'émission des couches déposées. Des structures LED InGaN/GaN bleues ont par la suite été réalisées par Yang *et al.* [73] en utilisant des ouvertures de taille unique dans le masque diélectrique.

Les publications portant sur la modulation de la longueur d'onde d'émission des multipuits quantiques se multiplient à partir de 2008, dans un premier temps en tirant parti de la formation de différentes facettes de croissance lors de la SAG ce qui engendre une incorporation d'indium variable [74] [75] [76]. Les travaux réalisés à l'Université de Tokyo pour obtenir une émission multicolore grâce à la SAG représentent à ce jour l'étude la plus complète pour les matériaux InN, GaN et InGaN [77] [78]. Dans ces études, le modèle VPD est utilisé pour la modélisation de la croissance et un lien direct entre paramètres du masque diélectrique et longueur d'onde est établi, avec une émission allant de 371 à 438 nm avec un masque composé de bandes de diélectrique et des zones de recroissance de 60 μm. Plus récemment, l'intérêt pour les micro-displays a orienté les études vers la micro- et nano-SAG. En ce sens, nous pouvons notamment citer les travaux de Bai *et al.* [79] qui, par croissance sélective de multipuits quantiques InGaN/GaN, obtiennent des micro-LEDs émettant à 520 nm avec des intensités et rendements particulièrement intéressants. Ou encore ceux de Damilano *et al.* [80] qui permettent de moduler la longueur d'onde de puits

quantiques du bleu au jaune grâce à la SAG sur substrat Si pixellisé et avec une forte densité de motifs de recroissance. Une autre approche présentée par Li *et al.* [81] consiste à réaliser des micro-LEDs à jonction tunnel en déposant sélectivement du GaN dopé Si.

## 2.2 : Procédé technologique de préparation des « templates »

Le terme « template » utilisé au cours de ce manuscrit désigne les couches tampons de GaN épitaxiées sur saphir sur lesquelles le masque diélectrique est déposé. Il représente donc le substrat lors d'une croissance sélective.

### ➤ Le masque SAG

Pour cette étude, deux masques ont été utilisés pour la fabrication des « templates », chacun présentant des géométries et des finalités différentes.

Le premier a déjà été utilisé au III-V Lab pour de l'intégration de composants photoniques à base de AlGaInAs par croissance sélective. Ce masque « étude SAG » représenté sur la figure 2-9, se compose uniquement de paires de bandes de diélectrique d'une longueur de 800  $\mu\text{m}$  et d'une largeur variable notée  $W_m$  et séparées d'une ouverture de taille  $W_o$ .

	$W_m$ ( $\mu\text{m}$ )	20	40	60	80	100	120	140	160	230
$W_o$ ( $\mu\text{m}$ )		1	2	3	4	5	6	7	8	9
20	A									
30	B									
40	C									
50	D									
60	E									

Figure 2-9 : Représentation schématique du masque « étude SAG ». Les bandes de diélectriques, en rouge, sont caractérisées par leur largeur  $W_m$  et la taille de l'ouverture qui les sépare  $W_o$ .

Cette géométrie de masque est particulièrement intéressante pour la compréhension des phénomènes physiques engendrés par la croissance SAG du fait de la simplicité et des grandes dimensions des motifs diélectrique qui permettent d'appliquer simplement le modèle de diffusion en phase vapeur sur ces motifs symétriques.

Le second jeu de masque, intitulé « Display », a été dessiné et réalisé spécifiquement pour cette étude. Il présente également des motifs de type bandes mais avec des distances inter-bandes plus courtes allant jusqu'à 5  $\mu\text{m}$ , ainsi que des motifs plus complexes qui sont représentés et détaillés ci-dessous. Les dimensions significatives sur ce masque sont la distance entre le bord du masque et les ouvertures  $d$ , la taille des ouvertures  $W_o$ , et le pas entre les ouvertures  $W_m$ , avec  $W_o \leq W_m$ . Chaque motif se trouve à une distance de 500  $\mu\text{m}$  de ses voisins.

Motifs « 2x2 » : Sur la figure 2-10, le diélectrique (en bleu) adopte une forme carrée tout comme les ouvertures (en jaune) réalisées à l'intérieur. Il s'agit du type de motifs que nous retrouvons en plus grande quantité sur le jeu de masque, avec plus de 50 combinaisons des

paramètres  $d$ ,  $W_o$  et  $W_m$ . Ceci, afin d'étudier aussi bien l'influence de la taille et du pas des ouvertures que la largeur du diélectrique sur la croissance SAG.

**Motifs « 4x4 » :** Ici, la géométrie est identique au motif précédent mais avec un nombre de zones de recroissance plus important. La largeur du masque est fixe pour toutes les combinaisons taille/pas d'ouverture, le but étant d'étudier l'influence des proches voisins sur la SAG.

**Motifs « 8x8 » :** Le nombre d'ouvertures a une nouvelle fois été augmenté. Les paramètres du masque sont les mêmes que pour les motifs « 4x4 » et l'intérêt de ce motif est de compléter la compréhension de l'impact des proches voisins.

**Motifs « display » :** Ce motif possède 16 ouvertures SAG avec deux dimensions  $W_o1$  et  $W_o2$  alternées. Celui-ci a été dessiné dans le but d'obtenir en une seule recroissance des structures à multipuits quantiques émettant à plusieurs longueurs d'onde, avec des dimensions s'approchant des besoins des micro-displays.

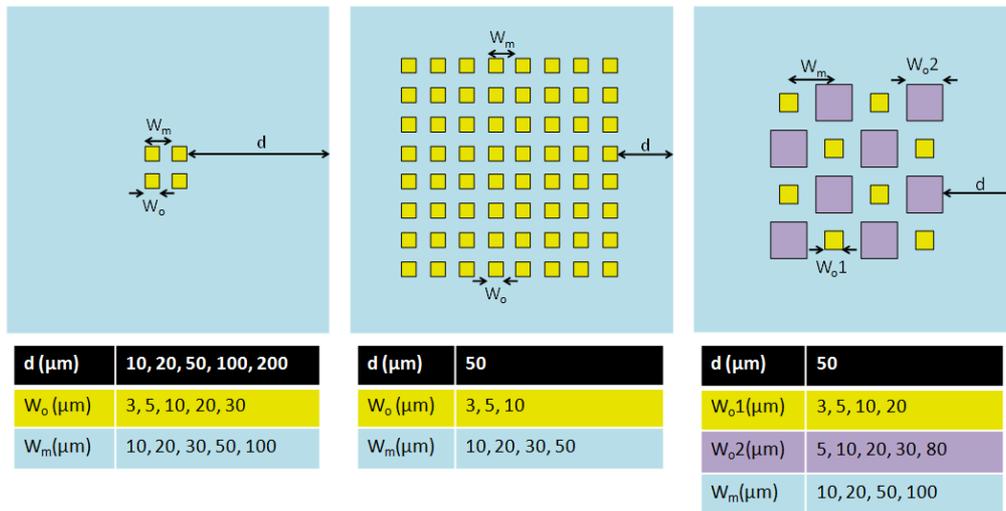


Figure 2-10 : Représentation schématique et dimensions caractéristiques de motifs « 2x2 », « 8x8 » et « display » présents sur notre jeu de masque diélectrique.

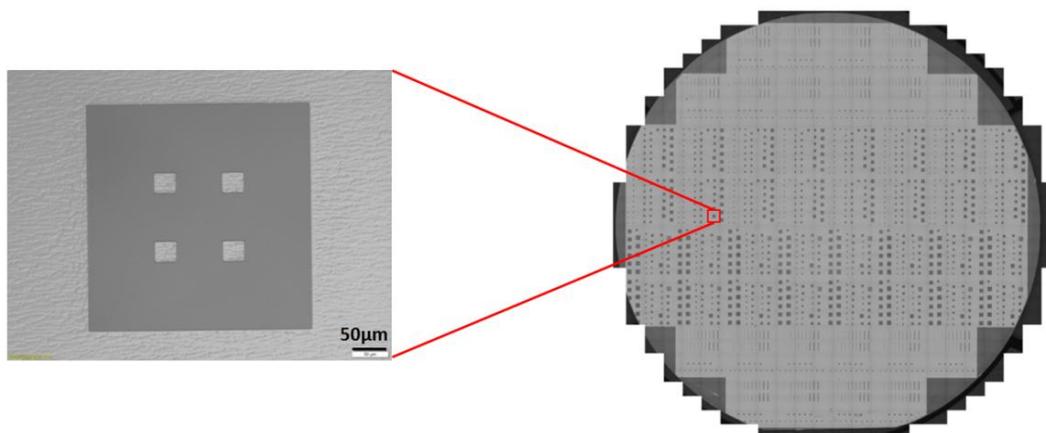


Figure 2-11 : Observations au microscope optique d'un « template » réalisé sur substrat saphir 2'' avec le jeu de masque « Display ».

Le jeu de masque « Display » est ainsi composé de 108 motifs différents, qui sont répétés 20 fois sur un substrat 2 pouces, comme présenté sur la figure 2-11. L'homogénéité des croissances SAG sur un substrat sera dépendante des paramètres du réacteur (géométrie, débits, ...) et des effets de bords. L'homogénéité sur un substrat 2 pouces dans

le réacteur horizontal est estimé à 0,8 % à partir des cartographies de photoluminescence et d'épaisseur par interférométrie en lumière blanche d'une structure à multipuits quantiques de référence dans ce réacteur. Notons qu'au cours de cette étude, toutes les mesures ont été réalisées sur les mêmes motifs dans des zones éloignées du bord du substrat, pour limiter l'impact de l'homogénéité du réacteur sur les croissances SAG et ainsi s'assurer une bonne compréhension des effets induits sur les structures.

### ➤ *Le choix du diélectrique*

Comme nous l'avons déjà vu dans ce chapitre, l'épitaxie sélective est possible en recouvrant partiellement le substrat avec un matériau ne permettant pas la croissance à sa surface. Le choix de ce matériau est donc imposé majoritairement par sa sélectivité. En d'autres termes, il est nécessaire d'utiliser un masque pour lequel le coefficient de collage des éléments actifs est minimal. Dans le cas du GaN, la sélectivité est obtenue en déposant un masque de diélectrique [64], généralement du dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  ou du nitrure de silicium  $\text{Si}_x\text{N}_y$ . Il a cependant été démontré qu'un masque métallique tel que le tungstène peut être utilisé, mais avec une sélectivité moindre et une incorporation d'oxygène dans les couches épitaxiées [82].

Il faut également prendre en compte le procédé de fabrication des « templates », qui sera développé plus tard dans ce chapitre, dans le choix du matériau utilisé pour le masque. En effet, une étape de gravure est nécessaire dans ce procédé, le masque ainsi déposé doit donc pouvoir être gravé sélectivement par rapport au GaN afin de ne pas endommager la surface avant recroissance. Enfin, le masque doit résister aux températures élevées requises pour la croissance du GaN par MOVPE (>1000 °C).

Pour cette étude, le diélectrique utilisé est le dioxyde de silicium pour lequel une excellente sélectivité du GaN a déjà été obtenue pour des tailles de masques similaires [83], que l'on peut attribuer à une réactivité plus faible des précurseurs sur le  $\text{SiO}_2$  que sur le  $\text{Si}_x\text{N}_y$ , et dont les procédés de dépôt et de gravure sont bien maîtrisés au laboratoire.

### ➤ *Lithographie*

Afin de préparer les échantillons pour la croissance localisée, une couche tampon de GaN est tout d'abord épitaxiée par MOVPE sur un substrat saphir. Celle-ci peut être dopée Si afin d'obtenir une couche de type  $n$  nécessaire à la réalisation du composant LED final. Puis, une couche de diélectrique  $\text{SiO}_2$  d'une épaisseur nominale de 120 nm est déposée par Dépôt Chimique en Phase Vapeur assisté par Plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*, ou PECVD en anglais). Elle est ensuite recouverte d'une résine photosensible et les motifs sont définis par insolation UV de la résine par lithographie. Une étape de développement permet de retirer la résine dans les zones où aura lieu la croissance localisée. Enfin, le diélectrique est gravé par une combinaison de Gravure Ionique Réactive (*Reactive-Ion Etching*, ou RIE en anglais) pendant 3 minutes, et d'une gravure chimique de 1 minute au BOE 7:1 (*Buffered Oxide Etch*), solution composée d'acide fluorhydrique dilué dans du fluorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{F}$ ). La gravure RIE permet de conserver une bonne définition des flancs du masque diélectrique, tandis que la gravure chimique permet de retrouver un état de surface du GaN similaire à ce qu'il était après épitaxie avec une rugosité de surface faible. La résine est ensuite retirée avec du NMP (N-méthyl-2-pyrrolidone). L'ensemble du procédé est représenté sur la figure 2-12.

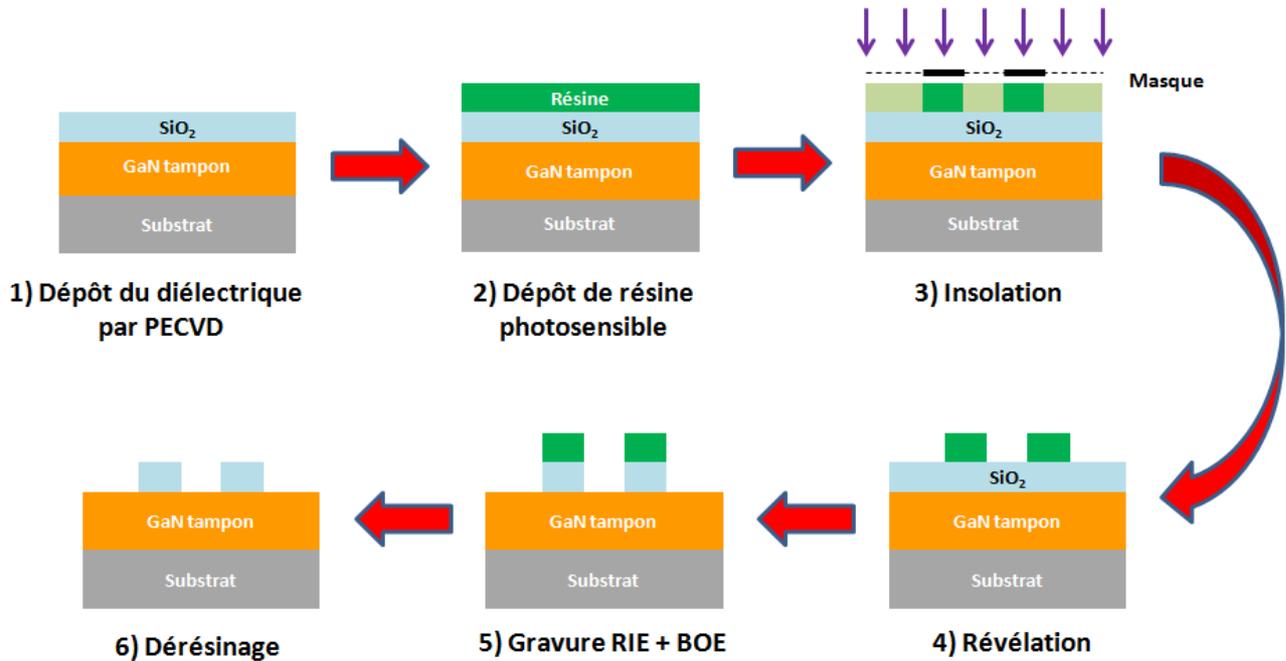


Figure 2-12 : Procédé de photolithographie de fabrication des « templates ».

### 2.3 : Modélisation de la croissance sélective

#### ➤ La diffusion en phase vapeur

Un modèle basé sur l'approche VPD (*Vapor Phase Diffusion*) a été mis en œuvre au laboratoire pour la modélisation de l'épitaxie sélective de matériaux semiconducteurs à base de GaAs et InP [84] [85] dans le but de prévoir le mouvement des éléments précurseurs dans la phase gaz et à la surface du masque, et ainsi de prédire l'épaisseur et la composition des matériaux épitaxiés au voisinage proche du masque diélectrique.

Pour mettre en place ce modèle, on considère un flux laminaire où la concentration en éléments précurseurs  $N$  est constante dans le gaz, ainsi qu'une couche intermédiaire, ou couche limite, entre la phase gaz et le substrat. Cette couche limite définit le domaine de calcul où nous étudions la diffusion des gaz et l'incorporation des espèces à la surface du substrat. Ce domaine de calcul est représenté en figure 2-13 avec ses dimensions : la hauteur  $H$ , la largeur  $W_x$  et la longueur  $W_y$ .

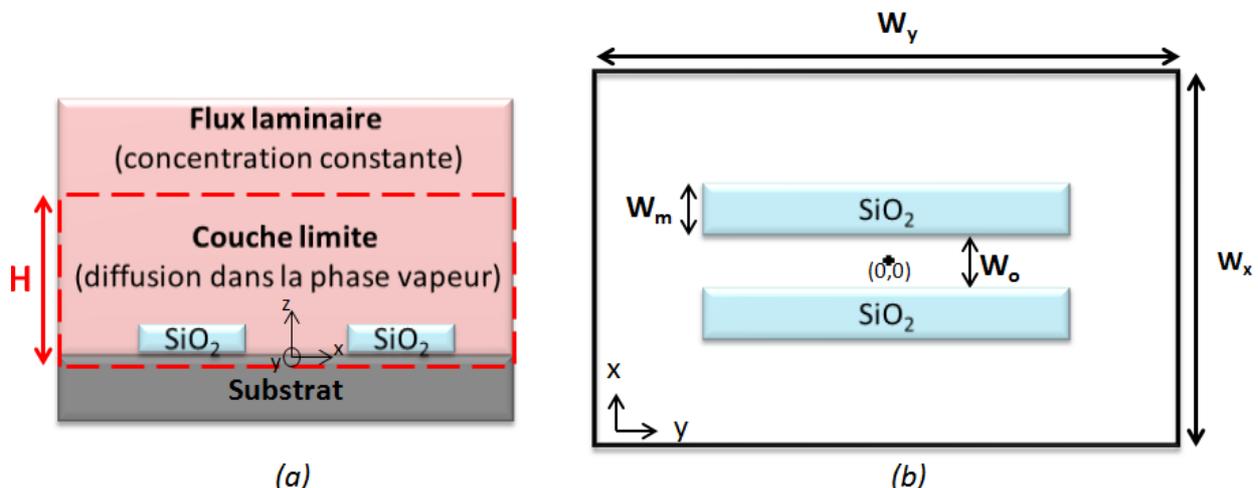


Figure 2-13 : Schéma de principe du modèle de simulation VPD. a) Le cadre rouge représente le domaine de calcul dans la coupe verticale en  $y = 0$ . b) Surface du domaine de calcul [85].

On suppose que dans le domaine de calcul il y a conservation de la masse en régime stationnaire et que le flux d'espèces chimiques  $\vec{J}$  satisfait la première loi de Fick, soit  $\vec{J} = -D\vec{\nabla}N$  où  $N$  est la concentration en espèces dans la phase vapeur et  $D$  la longueur de diffusion de l'espèce en phase vapeur, qui est considérée constante dans le domaine de calcul. On peut ainsi traduire la diffusion des gaz dans le domaine considéré par un Laplacien en trois dimensions :

$$D\nabla^2N = 0 \quad \text{E24}$$

Ce problème peut être résolu en utilisant des conditions aux limites adéquates sur les différents espaces de la fenêtre de calcul.

❖ Sur le masque :

Il n'y a pas de dépôt sur le masque (dont la hauteur est notée  $M$ ) dans le cas d'une croissance sélective, donc pas de flux d'espèces. On peut de fait appliquer une condition aux limites de type Neumann :

$$D \frac{\partial N}{\partial z} \Big|_{z=0+M} = 0 \quad \text{E25}$$

❖ Sur le substrat :

Puisque les éléments se déposent à la surface du substrat, le flux d'espèces est lié à la concentration à la surface par :

$$D \frac{\partial N}{\partial z} \Big|_{z=0} = k_s N \Big|_{z=0} \quad \text{E26}$$

Avec  $k_s$  le coefficient de collage du précurseur, que l'on définit comme le rapport adimensionnel du nombre de molécules adsorbées sur le nombre de molécules incidentes, et qui est dépendant de la réactivité des molécules à la surface tel que :

$$N_{\text{gaz}} \xrightarrow{k_s} N_{\text{substrat}}$$

❖ Au-dessus de la couche limite :

La concentration en espèces est considérée constante dans le flux laminaire, on obtient donc la relation :

$$N_{(z=H)} = N_0 \quad \text{E27}$$

❖ Aux extrémités de la cellule :

On prend en compte la périodicité par translation du domaine, ce qui signifie :

$$\frac{\partial N}{\partial x} \Big|_{x=-w_x/2} = \frac{\partial N}{\partial x} \Big|_{x=w_x/2} \quad \text{et} \quad N \Big|_{x=-w_x/2} = N \Big|_{x=w_x/2} \quad \text{E28}$$

Le système du modèle VPD peut ainsi être résolu avec ces équations, ce qui est représenté sur la figure 2-14. Dans ce système, le paramètre  $D/k_s$  représente la longueur de diffusion des précurseurs en phase gazeuse, exprimée en micromètre. Celui-ci est le seul paramètre ajustable dans le modèle. La longueur de diffusion des précurseurs est d'autant plus grande que la température de croissance est élevée et que la pression dans la chambre est faible.

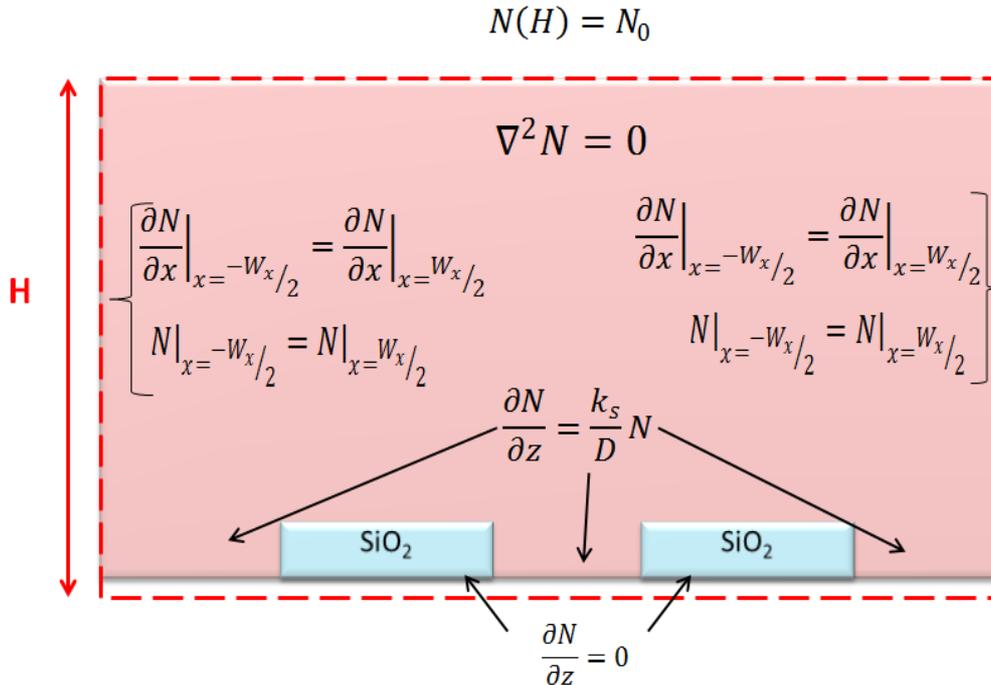


Figure 2-14 : Domaine de calcul du modèle VPD avec les conditions aux limites dans le cas d'une symétrie par translation [85].

Lors de précédentes études menées au III-V Lab, un logiciel de simulation basé sur le modèle VPD a été développé et utilise les transformées de Fourier rapide (*Fast Fourier Transform*, ou FFT). Cet outil, développé initialement pour les matériaux InP, InGaAsP et AlGaInAs permet de déterminer l'épaisseur et la composition d'un alliage sur l'ensemble d'un substrat, mais également la composition de la structure épitaxiée dans le masque diélectrique à partir de la référence pleine plaque. Pour se faire, les équations du modèle VPD doivent être résolues pour chaque élément de l'alliage. Il est donc nécessaire de déterminer en amont les paramètres  $D/k_s$  de chaque élément III dans les conditions de croissance appliquées avant la modélisation. La détermination de ce paramètre dans le cadre de la croissance sélective de structures à base de GaN sera développée plus tard dans ce manuscrit.

### ➤ Les limites du modèle VPD

Le modèle VPD n'est cependant pas parfait et présente certaines limites par rapport au matériau épitaxié. En premier lieu, il a été montré [86] que le profil physique pouvait ne pas être respecté dans le cas d'InP (figure 2-15). En effet, le profil simulé en bord de masque est plus abrupt que la réalité et présente une forme en pointe, mais également une zone plus arrondie au centre du masque. La simulation donne de fait un profil avec un excédent de matériau au bord des ouvertures et un déficit au centre du masque. Ce phénomène est accentué pour des alliages avec une composition en indium élevée.

Deuxièmement, la simulation considère une croissance verticale en bord de masque. Or, il n'est pas rare que des facettes de croissance se forment à l'interface masque/croissance et ces facettes peuvent engendrer une modification de la composition, de la contrainte et de la polarisation des alliages épitaxiés.

Enfin, le modèle VPD ne prend pas en compte les phénomènes de diffusion en surface ce qui peut altérer le profil simulé dans le cas où le rapport  $W_o/W_m$  augmente. En effet, dans le cas où les ouvertures deviennent petites devant la quantité de masque, la diffusion de surface n'est plus négligeable devant la diffusion en phase vapeur et le profil simulé sous-estime l'épaisseur que l'on fait croître sélectivement.

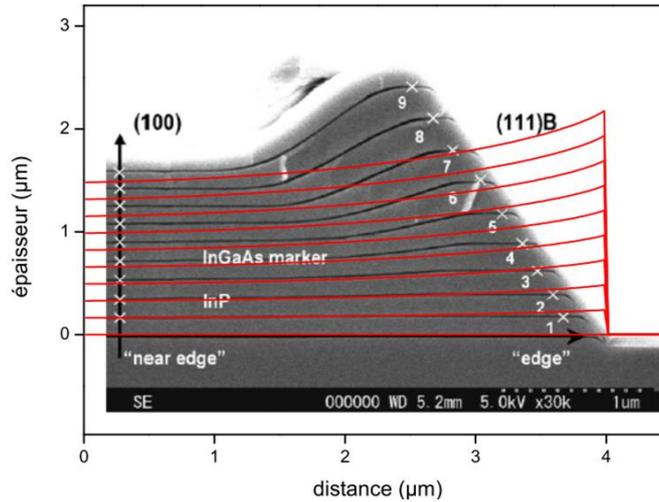


Figure 2-15 : Superposition de la modélisation VPD du profil (en rouge) d'une couche d'InP et d'une image MEB d'une section transverse d'une couche d'InP avec marqueurs InGaAs [85].

Ces obstacles à une simulation simplifiée par le modèle VPD proviennent du fait que nous nous sommes basés sur la mécanique des milieux continus, ce qui implique que la diffusion des précurseurs à la surface engendre une modification continue des épaisseurs.

### ➤ Les équations de la modélisation SAG

Afin de faire évoluer le modèle VPD et ainsi pallier les incohérences qui peuvent être obtenues par rapport au profil morphologique, il serait nécessaire de prendre en compte l'ajout discret de particules une à une sur la surface. Cependant, ceci est difficilement modélisable et nous allons donc considérer une approche utilisant le dépôt aléatoire de particules à l'interface, exprimé avec des équations différentielles afin de pouvoir utiliser des modèles analytiques [87] :

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = F + \eta(x,t) \quad \text{E29}$$

où  $F$  représente le flux de particules arrivant à la surface et  $\eta(x,t)$  les fluctuations aléatoires du dépôt. Il est néanmoins complexe d'utiliser ce type de modèle où chaque particule adhère indépendamment à la surface.

Des modèles incluant des phénomènes de relaxation de la surface ont donc été introduits [88]. Mais ces modèles sont discrets et n'ont pas de solutions exactes. Il faut de fait intégrer ces phénomènes de relaxation à des équations continues à l'aide de principes de symétrie.

Nous allons notamment nous intéresser à la description de la hauteur du dépôt  $h(x,t)$  en fonction du temps. Pour ce faire, nous utilisons une équation différentielle générale de forme :

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = f(h,x,t) \quad \text{E30}$$

Ici, la fonction  $f(h,x,t)$  peut s'écrire comme une combinaison linéaire de fonctions de  $h$  et de ses dérivées :

$$f(h,x,t) = a_0 + a_1 h(x,t) + b_1 \frac{\partial h}{\partial x} + a_2 h(x,t)^2 + b_2 \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + b_{22} \left( \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right)^2 + \dots \quad \text{E31}$$

En utilisant certains principes de symétrie décrits par la suite, Edwards et Wilkinson [89] ont réussi à simplifier cette expression et ainsi décrire les fluctuations d'une interface à

l'équilibre par une équation linéaire et qui présente des solutions exactes :

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = \rho \nabla^2 h + \eta(x,t) \quad \text{E32}$$

Ici,  $\rho$  est un coefficient appelé tension de surface et  $\eta(x,t)$  est un terme de bruit. Les symétries et invariances utilisées dans notre système sont les suivantes :

1. Invariance par translation de temps : l'équation ne doit pas dépendre de l'origine de temps fixée. Autrement dit, elle est invariante avec la transformation  $t \rightarrow t + \delta_t$  de sorte que la fonction  $f$  soit indépendante du temps.
2. Invariance de translation le long de la direction de croissance : pas de dépendance de la modélisation selon l'origine  $h = 0$ , ce qui implique une invariance selon la translation  $h \rightarrow h + \delta_h$ . La fonction  $f$  est de fait une combinaison linéaire des dérivées de  $h$ .
3. Invariance par translation dans l'axe perpendiculaire à la croissance : la modélisation ne doit pas être dépendante de la valeur réelle de  $x$ , donc de la translation  $x \rightarrow x + \delta_x$ . Ceci exclut toute dépendance de  $f$  en  $x$ .
4. Invariance par symétrie de rotation autour de la direction de croissance. Les ordres impairs des dérivées sont ainsi éliminés.
5. Invariance de  $h$  par rapport à l'interface : les fluctuations sont similaires par rapport à la valeur moyenne de  $h$ . Cela exclut les termes  $h^2$ ,  $(\partial h / \partial x)^2$ ,  $(\partial h / \partial x)^4$ , ...

La portée de l'équation proposée par Edwards et Wilkinson est cependant limitée car elle ne décrit pas certains phénomènes de croissance complexes. Une extension a ainsi été proposée par Kardar, Parisi et Zhang (KPZ) [90] qui, en plus d'utiliser également les principes de symétrie, introduisent des termes non-linéaires à l'équation fondés sur le dépôt balistique de particules sur une surface perturbée (Giorgio Parisi a reçu le prix Nobel 2020 pour sa contribution pour l'étude des systèmes complexes dont la croissance cristalline fait partie). Dans ce cas, ce modèle balistique considère que les particules arrivant à la surface adhèrent directement à celle-ci. L'équation KPZ, largement utilisée pour décrire la croissance des matériaux, est de la forme :

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = \rho \nabla^2 h + \frac{\alpha}{2} (\nabla h)^2 + \eta(x,t) \quad \text{E33}$$

Le premier terme rend toujours compte de la relaxation, tandis que le second a été introduit afin de décrire la croissance latérale. Il est à noter que ce terme ne respecte pas la symétrie d'invariance de  $h$  par rapport à l'interface et est la base de la croissance latérale.

De précédentes études au sein du laboratoire [84] [85] se sont inspirées de ces travaux afin de développer une équation permettant de décrire l'évolution de l'interface dans le cadre de l'épitaxie sélective. Celle-ci est de la forme :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = v_0 - \sigma h - v \frac{\partial h}{\partial x} - \frac{\lambda}{2} \frac{\partial h^2}{\partial x} + \frac{\beta}{2} h^2 \quad \text{E34}$$

Pour ce faire, il a été considéré un régime où les angles à l'interface sont faibles, que la variation de hauteur du profil est petite et qu'on n'a pas de nucléation sur le masque. On considère aussi un démarrage immédiat de la croissance qui est toujours observé en MOVPE (contrairement par exemple à la technique d'épitaxie par jets moléculaires où la croissance de fils peut avoir des délais assez longs avant de commencer). Les différents termes, ainsi que leur impact respectif sur la modélisation seront décrits par la suite. L'équation E34 rompt avec les principes de symétrie car le problème n'est pas symétrique par rapport à  $x$ .

De plus, nous ne décrivons pas un phénomène à l'équilibre.

L'influence de chacun des termes de l'équation sur l'évolution du profil d'épaisseur peut être obtenue uniquement si les coefficients  $\nu$ ,  $\sigma$ ,  $\nu_0$ ,  $\lambda$  et  $\beta$  sont connus. Pour déterminer leurs valeurs sur l'ensemble de la fenêtre de calcul, l'approche VPD a tout d'abord été utilisée. Cette approche empirique permet de définir la concentration du gaz sur toute la fenêtre de calcul. L'inconvénient de celle-ci est qu'elle passe par des méthodes numériques qui ont tendance à accentuer les phénomènes de pointe du profil d'épaisseur en bord de masque. La seconde approche envisagée est basée sur un modèle où la condition aux limites est différente et où le flux est constant, ce qui se traduit par une relation simple :

$$\left. \frac{\partial N}{\partial z} \right|_{z=0} = q \quad \text{E35}$$

L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de déterminer les coefficients de l'équation E34 analytiquement avec un meilleur contrôle des conditions aux limites et une meilleure précision. La concentration sur l'ensemble de la fenêtre est donnée par :

$$N_{local}(x, z) = -q \left[ c_1 x + \frac{1}{\pi} z \arctan\left(\frac{z}{x}\right) - \frac{1}{\pi} x \log(\sqrt{x^2 + z^2}) + c_0 \right] \quad \text{E36}$$

où  $c_1$  et  $c_0$  sont des constantes dépendantes de la géométrie, déterminées numériquement.

Afin d'obtenir une méthode analytique et se rapprochant de la SAG, une méthode intermédiaire aux deux précédentes a été utilisée. L'approche locale à flux variable permet de combiner la condition aux limites mixtes du modèle VPD et la résolution analytique avec le flux constant à la surface.

Le coefficient  $\nu_0$  est ainsi donné par la condition aux limites du modèle VPD en  $z = 0$  :

$$\nu_0 = k_s \left( c_1 x - \frac{1}{\pi} x \log \sqrt{x^2} + c_0 \right) \quad \text{E37}$$

Ce coefficient est appelé terme de flux, il est caractéristique du flux en phase vapeur et est simple à modéliser. Les coefficients  $\nu$ ,  $\sigma$ ,  $\lambda$  et  $\beta$  sont quant à eux obtenus par la résolution analytique avec flux constant sur le cristal :

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{D}{\pi x} & \lambda &= 0 \\ \nu &= D \left( c_0 + \frac{1}{\pi} - \frac{1}{\pi} \log \sqrt{x^2} \right) & \beta &= 0 \end{aligned}$$

Bien que les termes  $\nu$  et  $\sigma$  soient dépendants de  $x$ , ceux-ci sont déterminés avant la résolution de l'équation et deviennent constants. L'équation E34 est de fait simplifiée :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu_0 - \sigma h - \nu \frac{\partial h}{\partial x} \quad \text{E38}$$

Le terme  $\sigma$  apporte une singularité à l'interface masque/cristal,  $h$  influence la hauteur de la surcroissance tandis que  $\partial h / \partial t$  est un terme d'advection, il représente le déplacement horizontal de matière vers le cristal et il influence la pente de surcroissance. Ce dernier est celui qui va poser le plus de problèmes à la modélisation puisqu'il est le moins stable numériquement. Il impose donc d'augmenter le temps de calcul.

Enfin, deux effets de surface ont été introduits pour rendre compte des perturbations de croissance engendrées par la SAG dans l'équation E38. Le premier est la diffusion de surface, un phénomène de relaxation/mouvement de l'interface où des atomes migrent vers une zone de plus faible concentration. La notion de potentiel chimique a ici été utilisée pour traduire la tendance de l'interface à relaxer et se déformer. Le potentiel étant proportionnel au flux de matière à la surface, il est possible de traduire l'influence de la diffusion sur le profil obtenu en considérant une fonction  $\mu_0(x)$  :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\mu_0(x) \left( \frac{\partial^4 h}{\partial x^4} \right) \quad \text{E39}$$

La diffusion de surface va avoir pour effet de lisser le phénomène de pointe obtenu en favorisant la diffusion du matériau du masque vers le cristal. Le second effet de surface pris en compte est la désorption. En négligeant la diffusion de surface, on peut considérer que le phénomène d'adsorption-désorption est contrôlé par la différence de potentiel chimique entre la phase vapeur et la surface. Il est possible de décrire l'évolution du profil lorsque des atomes quittent la surface, par exemple en ne considérant qu'un terme associé à la courbure, décrit par la fonction  $\rho(x)$  :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \rho(x) \left( \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right) \quad \text{E40}$$

La désorption va réduire les zones de surcroissance et la diffusion du matériau vers la surface. L'influence des différents termes utilisés pour la modélisation de la SAG sont synthétisés sur la figure 2-16.

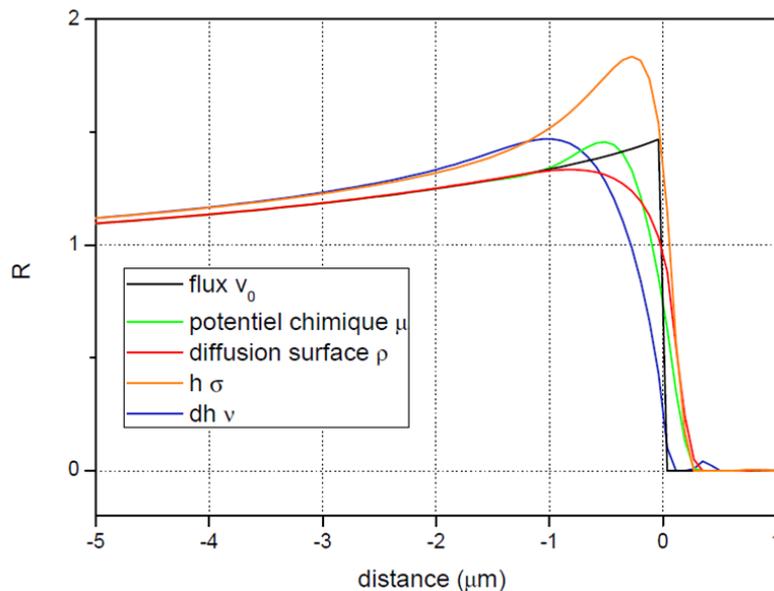


Figure 2-16 : Influence des termes de l'équation E41 sur le profil d'épaisseur de SAG pour  $\mu = 0,01$  et  $\rho = 1$  [85].

L'équation générale utilisée pour modéliser la croissance SAG incorpore au final les termes introduits ci-dessus sans la description de diffusion de la théorie Nernst-Einstein :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = v_0 - \sigma h - v \frac{\partial h}{\partial x} - \mu_0(x) \left( \frac{\partial^4 h}{\partial x^4} \right) + \rho(x) \left( \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right) \quad \text{E41}$$

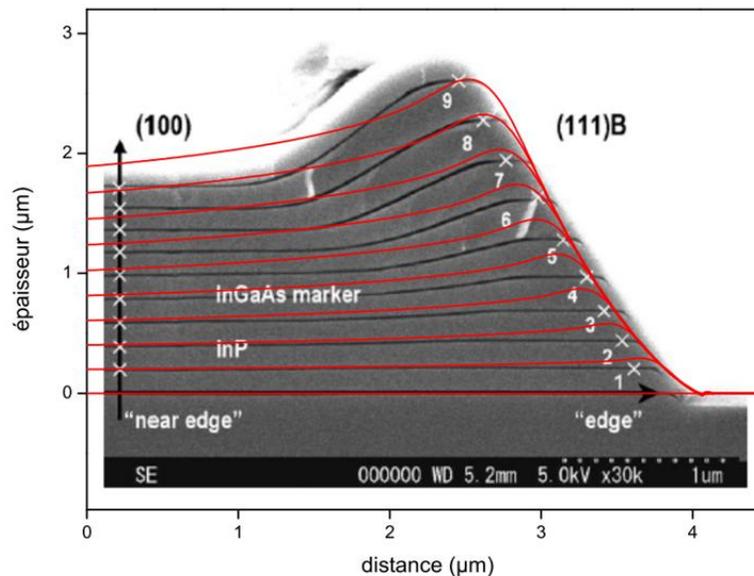


Figure 2-17 : Superposition de la modélisation d'après l'équation E41 du profil d'une couche d'InP et d'une image MEB d'une section transverse d'une couche d'InP avec marqueurs InGaAs [85].

Grâce aux améliorations apportées au modèle, il est désormais possible d'obtenir un profil simulé proche du profil expérimental (figure 2-17), mais pas encore totalement superposable. Ceci s'explique par le fait que la vitesse de croissance numérique n'est pas constante, autrement dit que la surcroissance évolue. Le temps de calcul, qui est un des degrés de liberté de la simulation, doit être adapté à la configuration choisie pour être représentatif des croissances SAG. Mais également parce que les valeurs du potentiel chimique et de la diffusion de surface choisies sont constantes sur le cristal. Or, il faudrait les faire varier selon la position et au cours du temps. Enfin, la modélisation est limitée par l'approche locale : la concentration  $N_{local}$  ne prend pas suffisamment en compte la variation de flux près du masque.

### ➤ Application du modèle

Le modèle présenté précédemment a été intégré à un logiciel de modélisation SAG. Celui-ci permet notamment d'avoir la correspondance en épaisseur et concentration dans une zone SAG par rapport à une zone de référence.

Les différents motifs présents sur notre masque peuvent être reproduits (figure 2-18), et l'influence des voisins peut être pris en compte en modifiant la taille de la cellule de calcul.

Le seul paramètre ajustable dans le modèle, en plus du temps d'intégration, est la longueur de diffusion  $D/k_s$ . Il doit être défini en amont pour chaque élément III dans nos conditions de croissance. Pour ce faire, il a d'abord été nécessaire de calculer le taux de surcroissance  $R = e_{SAG}/e_{NOM}$  entre la zone SAG et l'épaisseur de référence pour différents motifs en fonction de la valeur de  $D/k_s$ . Les courbes affichées sur la figure 2-19 présentent les résultats de ces calculs. Ces courbes font apparaître un maximum de surcroissance, dont la position et la valeur dépendent de la géométrie du masque utilisé.

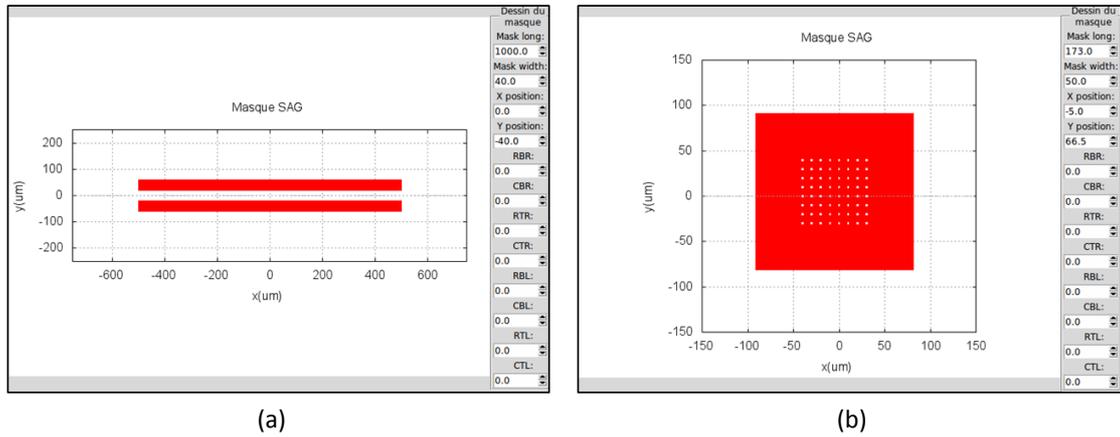


Figure 2-18 : Exemples de fenêtres du logiciel de modélisation SAG de la réalisation des masques « bandes » et « 8x8 ».

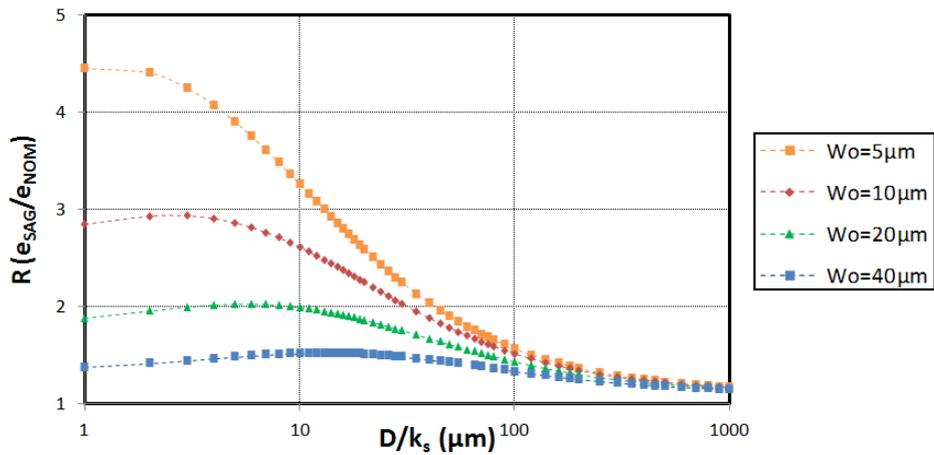


Figure 2-19 : Modélisation du taux de surcroissance  $R(e_{SAG}/e_{NOM})$  en fonction de la valeur de  $D/k_s$  pour des motifs « bandes » de largeur  $W_m = 40 \mu m$ .

Les résultats de modélisation obtenus ici seront comparés par la suite au taux de surcroissance mesuré expérimentalement afin de déterminer la valeur des longueurs de diffusion des éléments III (Ga et In) dans nos conditions de croissance. S'il est prouvé que le modèle est applicable à nos structures et nos masques, celui-ci sera par la suite utilisé pour définir en amont de la croissance épitaxiale les épaisseurs et compositions nominales à atteindre pour croître les structures à multipuits quantiques émettant dans les longueurs d'ondes souhaitées.

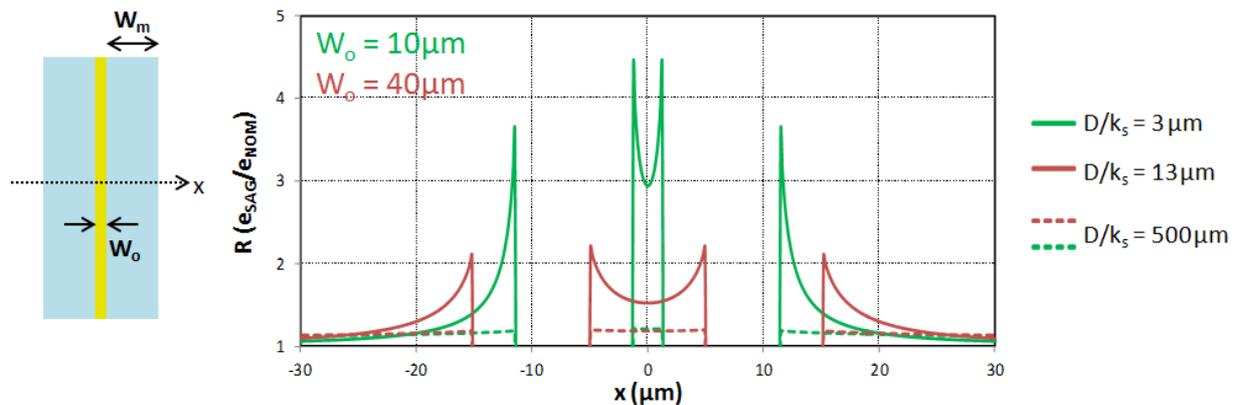


Figure 2-20 : Taux de surcroissance  $R(e_{SAG}/e_{NOM})$  simulé dans des motifs « bandes » de largeur  $W_m = 40 \mu m$ , et d'ouverture  $W_0 = 10 \mu m$  (vert) et  $W_0 = 40 \mu m$  (rouge). Le taux maximum est représenté par un trait continu, et celui correspondant à une valeur de  $D/k_s = 500 \mu m$  en pointillés.

## ***Conclusion du chapitre 2***

Nous avons vu au cours de ce chapitre que la croissance sélective par MOVPE permet d'obtenir des variations locales de la vitesse de croissance. Cette technique peut donc être appliquée à la réalisation de structures à multipuits quantiques très localisées tout en modulant la longueur d'onde émise par ces empilements. Nous avons décrit la méthode de fabrication des « templates » permettant une croissance sélective ainsi que la géométrie des masques utilisés pour cette étude. La grande diversité des motifs sur ces masques autoriseront à la fois la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu lors de la SAG à de grandes échelles, mais aussi de tendre vers des motifs plus adaptés à la réalisation de micro-displays. Enfin, nous avons posé les équations entrant dans la modélisation de la croissance sélective et basée sur le modèle de diffusion en phase vapeur. Celui-ci présente notamment l'avantage de n'avoir qu'une seule variable, la longueur de diffusion  $D/k_s$  que nous pourrons ainsi déterminer pour les précurseurs d'éléments III dans les conditions d'épitaxie appliquées. Par la suite, nous allons présenter les outils de caractérisation spécifiques à la SAG de matériaux nitrures à notre disposition et les informations obtenues grâce à ceux-ci.





## Chapitre 3 :

# Caractérisation des structures à multipuits quantiques et de la SAG

### Sommaire

<b>3.1 : Mesures d'épaisseur et caractérisation de la morphologie dans les zones SAG.....</b>	<b>58</b>
Profilométrie par contact .....	58
Microscopie à force atomique .....	58
Microscopie optique .....	59
Microscope électronique à balayage .....	59
Interférométrie en lumière blanche .....	60
<b>3.2 : Caractérisations optiques et structurales.....</b>	<b>63</b>
Microscope électronique à transmission .....	62
Photoluminescence .....	63
Diffraction des rayons X .....	64
<b>Conclusion du chapitre 3.....</b>	<b>69</b>

Ce chapitre recense les techniques de caractérisation des matériaux nitrures épitaxiés sélectivement. Nous distinguerons les caractérisations nous donnant accès aux épaisseurs et à la morphologie des matériaux déposés dans les ouvertures SAG d'une part, et d'autre part les caractérisations optiques et structurales permettant d'accéder aux compositions chimiques des structures ainsi qu'à leurs longueurs d'onde d'émission.

### 3.1 : Mesures d'épaisseur et caractérisation de la morphologie dans les zones SAG

#### ➤ Profilométrie par contact

La profilométrie par contact est une technique communément utilisée dans la fabrication de composants afin de mesurer des morphologies et dénivelés. Celle-ci présente l'avantage d'être très simple à mettre en œuvre et de fournir des résultats rapidement, mais avec une résolution verticale faible ( $\approx 5$  à  $10$  nm). De plus, la taille de la pointe (d'environ  $4 \mu\text{m}$ ) ne permet pas de réaliser les analyses sur l'ensemble de nos motifs. Cette technique a donc été uniquement dédiée aux mesures d'épaisseurs sur les motifs « bandes ».

#### ➤ Microscopie à force atomique

Lors d'une mesure AFM (*Atomic Force Microscopy* en anglais), une pointe fine montée sur un levier souple balaye la surface de l'échantillon. Cette technique permet d'obtenir des topographies de surface tridimensionnelles avec une excellente résolution : jusqu'à  $0,1$  nm dans des conditions de mesures idéales. Pour cette étude nous avons utilisé l'AFM pour caractériser la qualité des couches épitaxiées à travers la rugosité de surface, et les épaisseurs déposées dans les ouvertures des motifs SAG.

Les interactions, attractives ou répulsives, pointe-surface engendrent une déformation du levier qui est mesurée par un faisceau laser réfléchissant sur la face arrière du levier vers un détecteur à photodiodes. Les variations de la déviation du levier, ou autrement dit de l'amplitude des oscillations de la pointe, entraînent un changement des tensions de sortie du photo-détecteur. Ce type de détection est très sensible aux variations de l'amplitude de la pointe et permet d'identifier rapidement les variations locales de hauteur ou de propriétés de la surface.

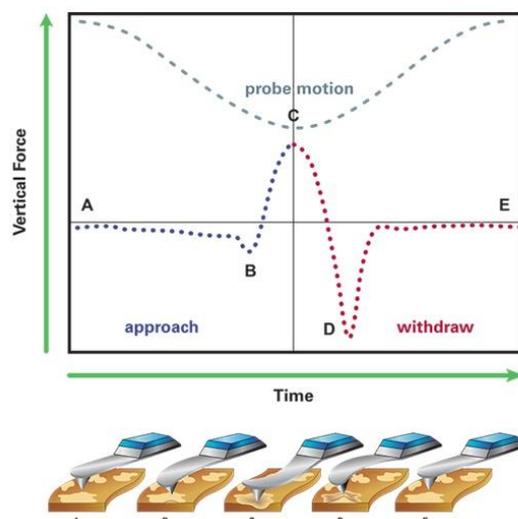


Figure 3-1 : Schéma de principe de fonctionnement en mode Peak Force Tapping du microscope à force atomique [91].

L'AFM propose différents modes de mesures destinés à des applications spécifiques, le plus souvent avec des pointes adaptées aux besoins de l'analyse. Le mode utilisé pour caractériser nos échantillons est le *Peak Force Tapping* dont le principe est représenté en figure 3-1 : la pointe descend périodiquement à la surface de l'échantillon et les interactions sont mesurées par la déformation du levier. Une boucle de rétroaction permet de maintenir une force appliquée inférieure à 10 pN. Ce mode peut également être appliqué à des fluides. La figure 3-2 présente une topographie d'une couche de GaN déposée par MOVPE sur un substrat saphir et un profil d'une couche de GaN réalisée par SAG entre deux bandes de diélectrique.

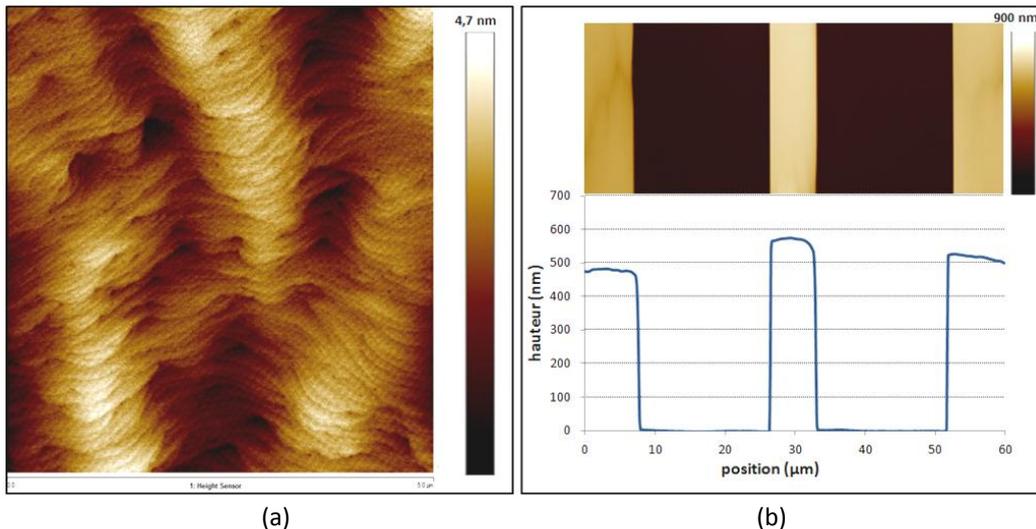


Figure 3-2 : Exemples d'analyses obtenues par AFM : (a) topographie 5x5  $\mu\text{m}$  d'une couche tampon de GaN sur substrat saphir et (b) mesure de marche d'une couche de GaN épitaxiée sélectivement entre deux bandes de diélectrique.

### ➤ Microscopie optique

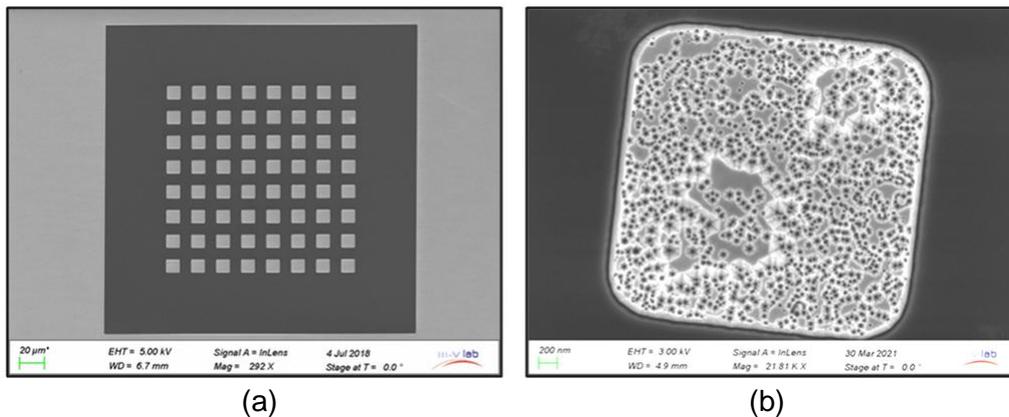
L'observation des échantillons par microscopie optique est la première caractérisation réalisée après épitaxie. La vérification optique permet de s'assurer simplement et rapidement du bon déroulé d'une croissance, et dans le cadre de l'épitaxie sélective de valider la sélectivité sur le masque. Il est également possible de mettre en évidence une éventuelle rugosité ou la relaxation des matériaux qui se caractérisera par des dislocations émergentes.

### ➤ Microscopie Électronique à Balayage

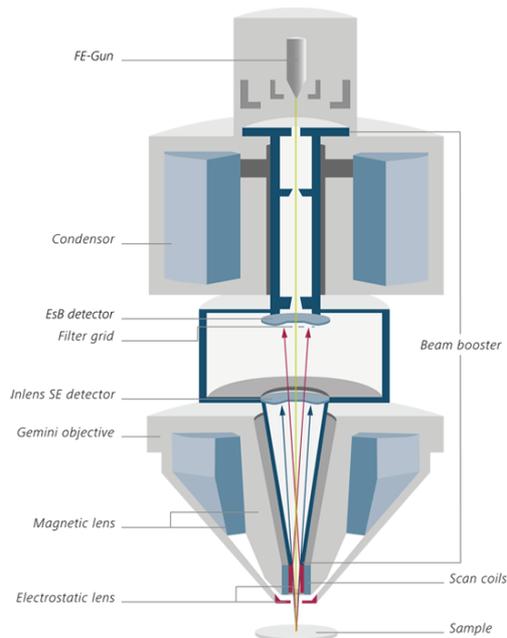
La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) permet d'observer la surface des matériaux à l'échelle nanométrique en utilisant un faisceau d'électrons focalisé sur l'échantillon. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère certaines particules et rayonnements qui apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon : les électrons secondaires, sensibles aux variations de la surface de l'échantillon apportent des renseignements sur la topographie de l'échantillon ; les électrons rétrodiffusés, dépendants du numéro atomique des atomes constituant l'échantillon et qui rendent possible une analyse qualitative de l'homogénéité chimique d'un échantillon ; les électrons Auger et le rayonnement X liés à la désexcitation des atomes et qui permettent d'obtenir des informations sur la composition en surface de l'échantillon et sur le type de liaisons chimiques.

Un MEB est composé principalement d'un canon à électrons pour générer le faisceau

d'électrons, d'une colonne d'optique électronique et de détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon (figure 3-4). L'appareil doit également être équipé d'un système de vide. Le faisceau est focalisé dans la colonne à l'aide de lentilles électromagnétiques, et des bobines permettent de balayer la surface pour reconstruire une image en trois dimensions de l'échantillon et fournir une image en relief.



**Figure 3-3 :** Observations MEB (a) d'un « template » GaN avec un masque diélectrique et (b) d'une structure à multipuits quantiques déposée par SAG-MOVPE où des défauts de dislocations émergentes sont visibles.



**Figure 3-4 :** Schéma en coupe du MEB Zeiss Gemini installé au III-V Lab [92].

### ➤ Interférométrie en lumière blanche

L'épaisseur des couches déposées peut être déterminée par interférométrie en lumière blanche en utilisant un faisceau incident perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Des couches de 200 nm à quelques microns peuvent ainsi être mesurées. La lumière réfléchi par l'échantillon est collectée par une lentille puis traverse un réseau de diffraction avant d'arriver sur le détecteur.

Le chemin optique suivi par les photons est dépendant de leur énergie. En effet, dans le cas où l'énergie des photons incidents est supérieure à la bande interdite de la couche, la réflexion ne se produit qu'en surface. Dans le cas contraire, la lumière est partiellement réfléchi à la surface et une autre partie pénètre la couche et se propage jusqu'à l'interface couche-substrat où elle sera réfléchi. Le processus se reproduit à nouveau à l'interface

couche-air où une partie de la lumière sort de la couche tandis qu'une autre sera réfléchiée dans la couche. La figure 3-5 présente le schéma de principe de cette technique ainsi que l'intensité ( $I$ ) de la lumière réfléchiée en fonction de la longueur d'onde dans le cas d'une couche de GaN sur saphir. L'intensité globale réfléchiée est égale à la somme de tous les faisceaux réfléchis ( $R_0, R_1, R_2, \dots$ ).

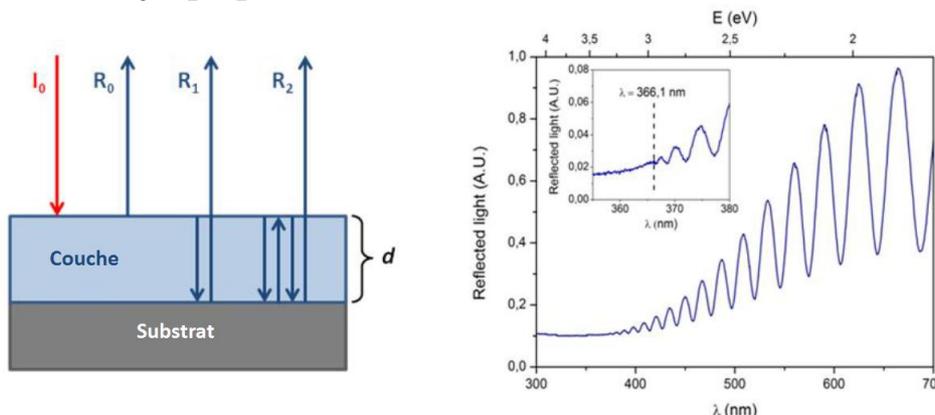


Figure 3-5: (a) Schéma de principe de la mesure par interférométrie en lumière blanche et (b) profil de lumière réfléchiée en fonction de la longueur d'onde pour une couche de GaN sur saphir. L'encart présente la région autour de 366 nm, correspondant à l'énergie de bande interdite du GaN.

La différence de phase entre chaque faisceau induit des interférences constructives ou destructives. Ce déphasage peut être exprimé pour une longueur d'onde monochromatique dans une approximation au premier ordre par l'équation suivante :

$$\Delta\varphi = \frac{4\pi * n(\lambda) * d}{\lambda} \tag{E42}$$

Avec  $n$  et  $d$  respectivement l'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche. Le déphasage peut être déduit par les interférences formées, en particulier, les maxima du signal réfléchi apparaissent quand la différence de chemin optique est un multiple de la longueur d'onde. Si l'on connaît l'indice de réfraction il est possible de remonter à l'épaisseur de la couche.

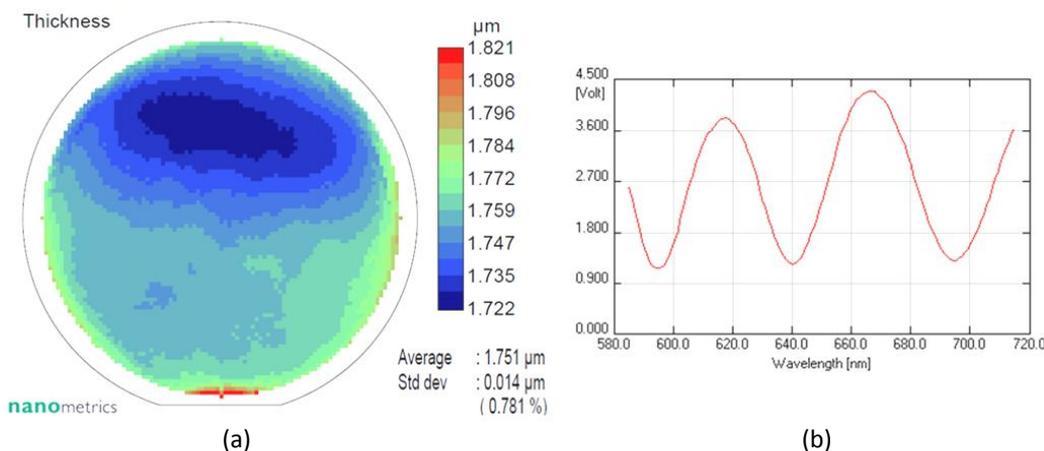


Figure 3-6: Cartographie d'épaisseur (a) et spectre obtenu en un point (b) par interférométrie en lumière blanche centrée à 650 nm d'une couche de GaN sur un substrat saphir épitaxiée dans le réacteur CCS.

Si plusieurs couches de nitrures composent l'échantillon et en lumière polychromatique, le modèle physique est plus complexe et une simulation est nécessaire pour effectuer une analyse complète. Cependant, comme la différence d'indice entre deux couches de nitrures est inférieure à la différence entre les couches et l'air, une approximation est possible afin de déterminer l'épaisseur totale des couches déposées. Cette méthode a été utilisée au cours de ces travaux afin de déterminer, dans les zones non

masquées de nos échantillons, l'épaisseur de référence hors SAG. Celle-ci nous permet, après mesure des épaisseurs dans les zones de recroissance, de calculer la surcroissance induite par le masque de diélectrique.

### 3.2 : Caractérisations optiques et structurales

#### ➤ Microscopie Électronique à Transmission

La Microscopie Électronique à Transmission (MET, ou TEM en anglais) permet d'observer des matériaux à l'échelle atomique en analysant la transmission des électrons à travers l'échantillon. Un faisceau d'électrons à haute tension est focalisé par des champs magnétiques de l'ordre du tesla. En traversant les atomes, le faisceau d'électrons produit différentes sortes de rayonnements. Les électrons transmis sont analysés par un détecteur pour obtenir une image en champ clair. Le TEM peut également être équipé d'un détecteur HAADF (pour *High Angle Annular Dark Field* en anglais) annulaire pour analyser les électrons déviés aux grands angles par le phénomène de diffusion de Rutherford. Cette déviation est fonction du carré de la charge du noyau de l'atome diffusant ( $Z$ ). Avec ce type d'analyse, il est possible d'observer les matériaux à l'échelle atomique avec une meilleure précision qu'en transmission, en particulier dans le cas de multipuits quantiques où les compositions entre puits et barrières sont proches. Dans ce cas, les coefficients d'absorption des matériaux sont proches et l'image en champ clair n'est pas très contrastée.

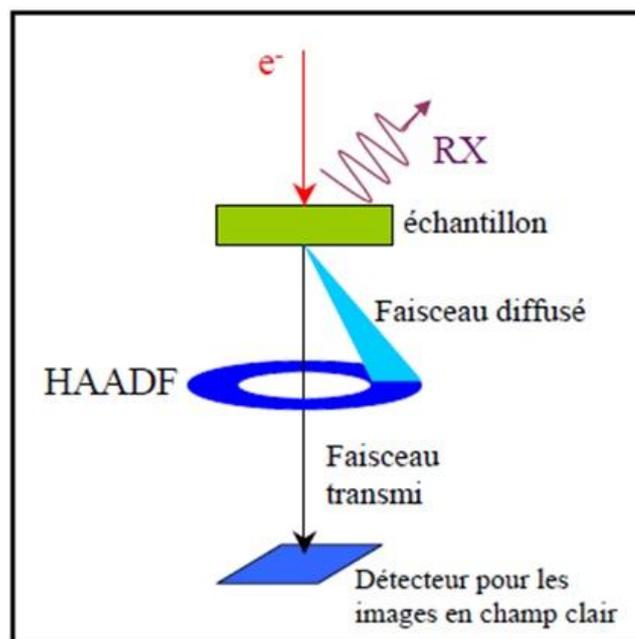


Figure 3-7 : Schéma de principe du TEM avec un détecteur annulaire HAADF [93].

Enfin, il est possible de déterminer la composition chimique du matériau par analyse dispersive en énergie (ou EDX pour *Energy Dispersive X-Ray spectrometry* en anglais) grâce au rayonnement X caractéristique induit par la désexcitation des électrons de cœur des atomes.

Afin de permettre une transmission du faisceau, l'échantillon doit être aminci. Les échantillons sont généralement préparés par gravure avec un faisceau d'ions localisés (FIB, *Focused Ion Beam* en anglais). Cette technique est utilisée dans de nombreux domaines pour

déposer du matériau, le graver ou bien y implanter des atomes et pour l'analyse de surface. Dans notre cas, la gravure FIB est utilisée pour préparer les lames dans les régions d'intérêts de nos échantillons SAG qui seront analysés par TEM. Cette préparation étant destructive et complexe, peu d'échantillons ont pu être analysés. Les observations TEM ont été réalisées au laboratoire CNRS-CiMap de Caen et au CEA-Leti de Grenoble.

### ➤ Photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une technique d'analyse sans contact et non-destructive qui permet de sonder les propriétés optiques d'un matériau. Le rayonnement de photoluminescence est émis après absorption de photons. Les électrons du matériau sont excités par un laser dont l'énergie doit être supérieure à celle du gap du matériau à analyser. Puis, par désexcitation non radiative, l'électron rejoint le niveau bas de la bande de conduction. Enfin, une désexcitation radiative vers la bande de valence a lieu avec émission d'un photon dont l'énergie est égale à celle de la bande interdite du matériau. Ce processus est représenté sur la figure 3-8.

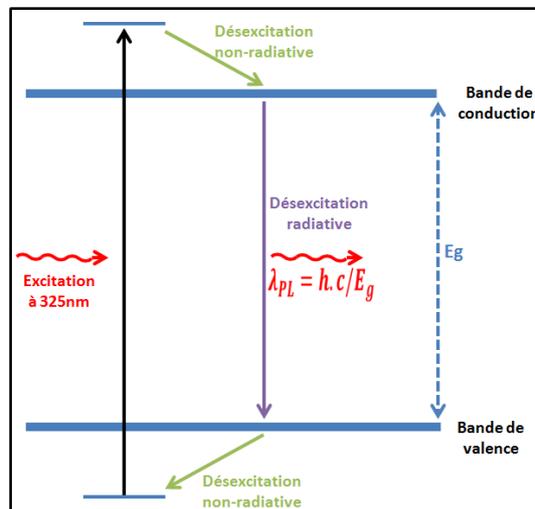


Figure 3-8 : Schéma de principe de la mesure de photoluminescence.

Outre le gap, la PL peut apporter des informations qualitatives sur la qualité du cristal, telles que les contraintes, les défauts et les impuretés présents dans celui-ci. Par exemple, une des caractéristiques de l'hétéro-épitaxie de nitrures est l'apparition fréquente d'une bande jaune : un spectre large dont l'émission est centrée autour de 550 nm. Dans le cas des multipuits quantiques émettant dans le vert, la bande jaune peut donc être superposée avec le spectre caractéristique de la structure. Un spectre de photoluminescence d'une structure MQW InGaN/GaN émettant dans le bleu et excité avec un laser à 266 nm est présenté sur la figure 3-9. L'origine de cette bande jaune n'est pas clairement identifiée, mais est souvent associée en MOVPE à des impuretés de carbone dans la maille cristalline [94] [95].

Plusieurs équipements ont été utilisés pour ces travaux. Le premier est un RPM2000 de Nanometrics installé au III-V Lab, équipé d'un laser à 266 nm qui permet de réaliser des cartographies avec une résolution de l'ordre du millimètre. Les autres équipements permettent de réaliser des mesures avec une résolution de l'ordre du micromètre et sont donc mieux adaptés à la SAG. En effet, le faisceau doit être focalisé afin d'exciter uniquement la zone d'intérêt du cristal et d'obtenir des informations localisées sur le gap de la structure. On parle dans ce cas de micro-photoluminescence ( $\mu$ -PL). De telles mesures ont été réalisées au laboratoire C2N (Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies) et au

CEA-Leti avec un banc de photoluminescence LabRAM HR Evolution Horiba équipé d'un laser à 325 nm.

Au cours de cette étude, la mesure de PL a été utilisée afin de déterminer la longueur d'onde des structures de référence sans effets SAG. Et la  $\mu$ PL pour suivre les variations de longueur d'onde induites par les effets SAG en fonction du design de masque utilisé, ainsi que des conditions de croissance. L'ensemble des mesures de PL et de  $\mu$ -PL présentées dans ce manuscrit ont été réalisées à température ambiante. Il est cependant nécessaire de coupler cette technique avec d'autres mesures car une variation de la longueur d'onde peut être attribuée à des variations de compositions et/ou d'épaisseurs du puits, qui impacte le champ électrique interne comme nous avons pu le voir dans le premier chapitre de ce manuscrit. Une de ces deux composantes doit donc être déterminée autrement.

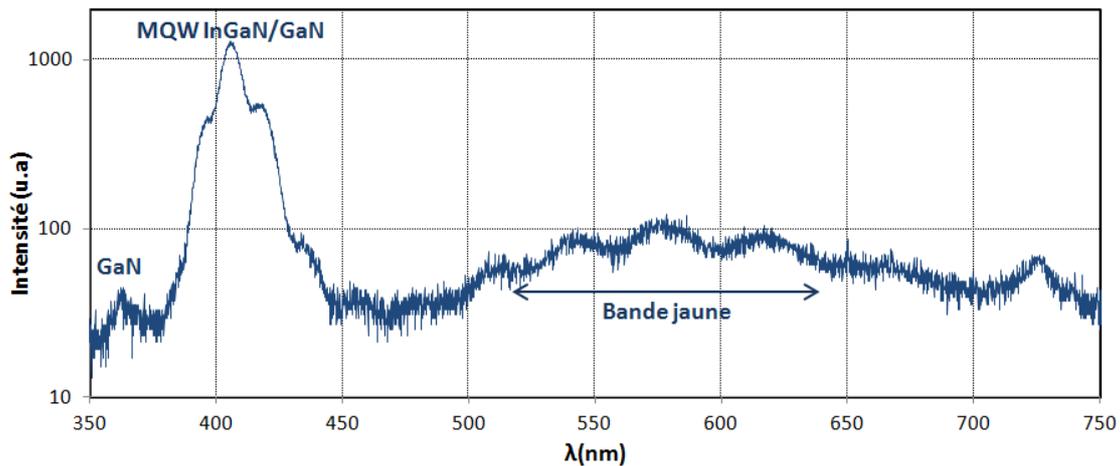


Figure 3-9 : Spectre PL d'une structure MQW InGaN/GaN déposée sur substrat saphir entre 350 et 750 nm avec un laser à 325 nm. Le pic relatif aux puits quantiques, formé par les recombinaisons radiatives, est clairement visible. Un pic associé au GaN de la couche tampon apparaît bien à 360 nm ainsi que la bande jaune très large (les oscillations correspondent à des interférences Fabry-Perrot dans la couche GaN d'une épaisseur de 1,3  $\mu$ m).

### ➤ Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (XRD pour *X-Ray Diffraction* en anglais) est la technique la plus couramment utilisée pour l'analyse structurale des cristaux et présente l'avantage de pouvoir sonder aussi bien les couches épitaxiées que le substrat, en plus d'être non-destructive. Elle est basée sur la diffusion élastique d'un photon par la matière. L'interaction d'un faisceau de rayons X avec un cristal entraîne la diffraction du signal dans des directions préférentielles qu'il est possible de déterminer à partir de la loi de Bragg (équation E43) qui lie la distance entre les plans atomiques ( $d$ ) à l'angle ( $\vartheta$ ) auquel le rayon monochromatique (de longueur d'onde  $\lambda$ ) doit pénétrer le cristal pour obtenir une interférence constructive. Cette interférence est due à la différence de chemin optique entre les rayons diffractés par une famille de plans réticulaires qui doit être un multiple entier de la longueur d'onde pour que les rayons incidents restent en phase. Ces interférences sont d'autant plus prononcées que la matière est organisée. Il est donc tout naturel de considérer la diffraction des rayons X pour la caractérisation des cristaux. Le principe de la XRD est schématisé sur la figure 3-10. L'angle  $\omega$  entre le rayon incident et la surface de l'échantillon, et l'angle  $2\vartheta$  entre les rayons incident et diffracté, doivent être déterminés expérimentalement. Pour une famille de plans séparés d'une distance  $d$  et pour des photons monochromatiques, l'angle de diffraction est déterminé par la relation de Bragg (où  $n$  est l'ordre de diffraction) :

$$2d \sin \vartheta = n\lambda \quad \text{E43}$$

Une source classique de rayons X est un tube scellé sous vide et composé d'une cathode et d'une anticathode (ou anode). Une forte tension est appliquée pour arracher les électrons de la cathode et les diriger vers l'anode. Ils se désexcitent radiativement en émettant des rayons X caractéristiques du matériau de l'anode. En sortie de tube, on a donc un spectre composé de plusieurs longueurs d'onde caractéristiques de l'anode. L'anticathode est généralement du cuivre, et la raie la plus couramment utilisée est la raie  $K\alpha$  (0,1541 nm). Afin d'obtenir un faisceau monochromatique, un monochromateur à réflexions multiples est placé en sorti du tube pour supprimer les longueurs d'onde indésirables. Le faisceau créé par la source arrive sur l'échantillon avec une empreinte de quelques millimètres carrés grâce à un système de fentes placées entre le tube et l'échantillon.

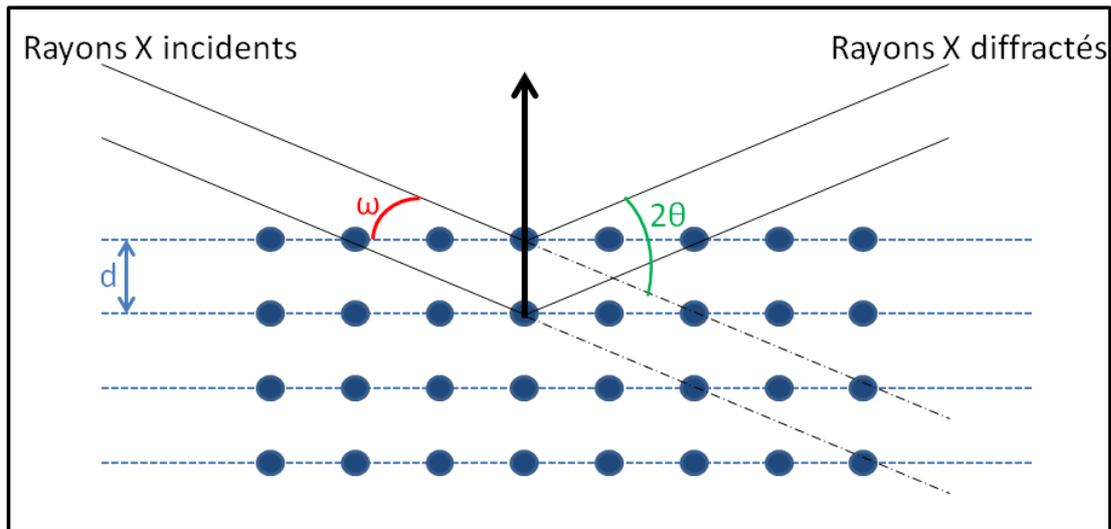


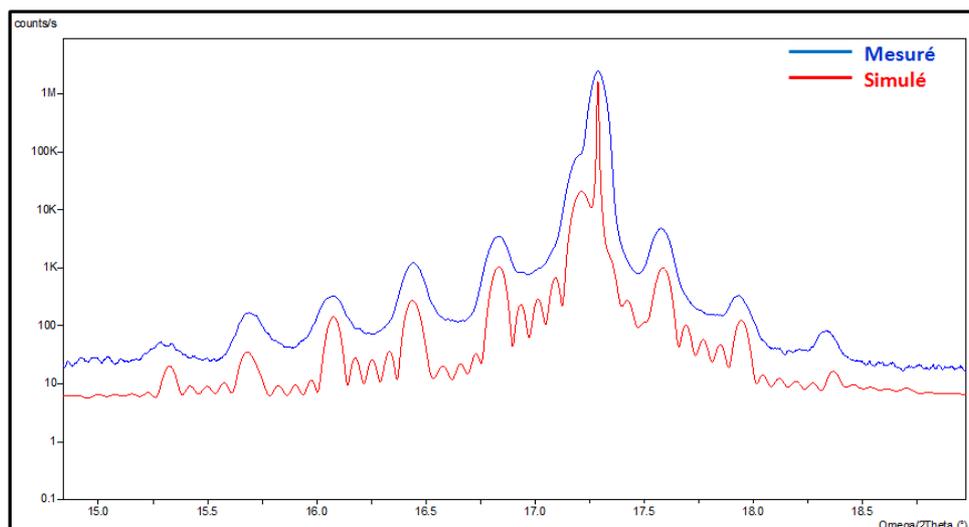
Figure 3-10 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X.

La configuration et la géométrie du diffractomètre peuvent être modifiées afin de permettre différents types de mesures :

- ❖  $\omega$ -scan ou « rocking-curves » : L'angle  $2\vartheta$  est fixé et un scan est effectué en  $\omega$  autour de la valeur qui maximise le signal. La mesure d'un cristal parfait avec une fonction de résolution idéale donnerait un pic de très faible largeur prédit par la théorie dynamique des rayons X. Dans la réalité, le pic est déformé par la présence de défauts. Cette méthode apporte essentiellement des informations sur la mosaïcité du cristal. Les dislocations de type vis, qui entraînent un tilt du cristal sont détectées en configuration symétrique ( $\omega = 2\vartheta$ ). Les dislocations coin quant à elles, qui induisent une déformation autour du plan (0001), ne sont atteignables qu'avec un scan asymétrique.
- ❖  $\omega$ - $2\vartheta$  scan : Dans ce cas, les angles  $\omega$  et  $2\vartheta$  bougent simultanément avec un rapport de vitesse angulaire de 1:2. La diffraction sur les plans parallèles donne des interférences constructives pour un couple  $\omega$ - $2\vartheta$  donné. Ce type de mesure donne accès au paramètre de maille, à la composition et aux contraintes dans la couche à partir de la distance interangulaire des pics obtenus. Le paramètre de maille  $c$  peut être obtenu aisément par réflexion symétrique, tandis que le paramètre  $a$  est calculé à partir des coefficients de Poisson des matériaux. Mais il peut tout aussi bien être mesuré en passant par une réflexion asymétrique. La loi de Vegard est ensuite utilisée pour remonter à la composition d'un matériau ternaire à partir des paramètres de maille non contraints des binaires (InN et GaN pour le ternaire InGaIn).

- ❖ Cartographie de l'espace réciproque : Cette méthode fournit de nombreux renseignements en collectant plusieurs couples  $\omega$ -  $2\vartheta$  avec un léger décalage dans la direction  $\omega$ . Cette mesure est très longue mais donne des informations complètes sur les contraintes, le tilt et le désaccord de maille des couches [96].
- ❖ Réflectivité des rayons X : L'indice de réfraction des rayons X est inférieur à 1, et donc si l'angle d'incidence est inférieur à un angle critique  $\theta_c$  il y aura une réflexion totale. Une fois cet angle passé, le faisceau pénètre dans la couche ce qui a pour conséquence une chute de l'intensité arrivant sur le détecteur puis l'apparition d'oscillations dites franges de Kiessig. Elles sont le résultat d'une interférence produite entre le faisceau réfléchi à la surface et celui à l'interface couche-substrat ou couche-couche. La densité électronique des couches influence l'intensité des franges tandis que l'espace interfrange dépend de l'épaisseur des couches. Le spectre de réflectivité est collecté en réalisant un scan en  $\omega$ -  $2\vartheta$  pour des angles rasants ( $0^\circ < \omega < 10^\circ$ ) et permet une estimation de la densité, de l'épaisseur et de la rugosité des couches minces. La rugosité de surface a en effet un impact sur l'intensité globale du spectre et la rugosité aux interfaces atténue les franges.

Dans le cas des structures à multipuits quantiques, la configuration la plus pertinente est le scan en  $\omega$ -  $2\vartheta$  où chaque couche agit comme un plan atomique et on observe des interférences. Pour déterminer l'épaisseur des couches il faut mesurer la période des franges de chaque côté du pic principal de la couche. La figure 3-11 montre le spectre de diffraction d'une structure avec cinq multipuits quantiques déposée par MOVPE sur un substrat de saphir, et le profil simulé pour un empilement  $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}/\text{GaN}$  d'épaisseurs respectives 2,3nm/10nm. Le pic le plus intense correspond à la couche tampon de GaN, et le second pic est lié aux multipuits et est désigné comme ordre 0. Viennent ensuite les pics satellites résultants de la périodicité de la structure. La distance interangulaire entre le pic principal (ordre 0) et les pics satellites permet de remonter à l'épaisseur d'un couple puits+barrière.



*Figure 3-11 : Spectre de diffraction en  $\omega$ -  $2\vartheta$  scan ( $K\alpha = 0,1541$  nm) selon le plan (002) (bleu) et spectre simulé (rouge) d'une structure à 5 MQW  $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}/\text{GaN}$ . Les deux pics plus intenses correspondent au binaire GaN et à l'alliage moyen des puits. Les pics satellites sont des interférences dues aux multipuits (bleu), tandis que les petites oscillations viennent de l'épaisseur totale des 5 puits (rouge).*

En 1<sup>ère</sup> approximation l'épaisseur totale des multipuits quantiques  $e$  peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$e = \frac{\lambda}{2\Delta\theta \cos\theta} \quad \text{E44}$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X et  $\Delta\theta$  la période des franges. Notons que cette formule donne une bonne approximation de la période de la structure, avec une précision d'environ 0,5 nm. La composition chimique des puits quantiques est elle assez complexe à déterminer par diffraction des rayons X. Pour un matériau ternaire  $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$  non contraint, la loi de Vegard peut être appliquée simplement à condition de connaître les paramètres de maille des binaires. Dans le cas des multipuits quantiques, les couches sont complètement contraintes [97] et la position du pic à l'ordre 0 est dépendante aussi bien de la composition que du rapport de l'épaisseur des puits et barrières. La détermination précise des épaisseurs et compositions ne peut se faire qu'au travers d'une simulation du spectre de diffraction de la structure, pour lequel trois inconnues sont à déterminer : la concentration en indium, l'épaisseur des puits et l'épaisseur des barrières. Chacune de ces inconnues influence la position du pic si bien qu'il est possible de simuler des spectres avec différents jeux de paramètres qui seront susceptibles de s'aligner avec le profil mesuré. Une technique de caractérisation supplémentaire (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*, Microscopie Electronique à Transmission) est donc souvent utilisée pour mesurer au moins une de ces inconnues.

Il est également possible de déterminer les épaisseurs et les compositions en analysant les intensités relatives des pics [97] mais cette méthode est dépendante de la qualité des couches épitaxiées. En effet, si la structure présente des défauts, des inhomogénéités ou encore une forte rugosité, il devient difficile de mesurer plus que l'épaisseur d'un couple puits+barrière à partir d'un spectre de diffraction. La figure 3-12 présente les spectres simulés de structures à multipuits InGaN/GaN pour lesquels le seul paramètre variable est l'épaisseur des barrières ( $t_{\text{GaN}}$ ). Ici, il apparaît clairement un décalage du pic de l'ordre 0 avec la variation de l'épaisseur des barrières. La variation des intensités relatives des pics positifs et négatifs n'est que peu significative pour les deux premiers ordres. Afin d'utiliser ce rapport d'intensité pour déterminer les épaisseurs, il faut donc réaliser un balayage sur une plage angulaire étendue et avoir des pics satellites bien définis. Il est également possible, dans une moindre mesure, d'appliquer la même méthode à des spectres de réflectivité comme présenté en figure 3-13. Cependant, les essais menés dans ce sens sur nos échantillons ne nous ont pas permis de déduire les épaisseurs individuelles avec la réflectivité.

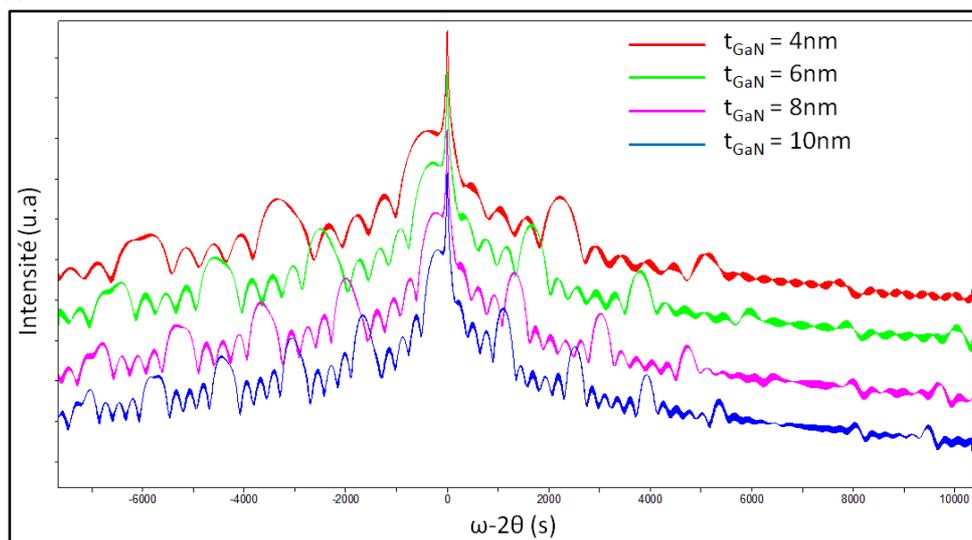


Figure 3-12 : Spectres de diffraction simulés selon le plan (002) d'une structure comportant cinq multipuits InGaN/GaN. La concentration en indium est fixée à 15% et l'épaisseur des puits à 2 nm. La variation de l'épaisseur des barrières entraîne un décalage des pics satellites ainsi que de l'intensité relative de ceux-ci. Les profils sont volontairement décalés verticalement pour plus de lisibilité.

Au cours de cette étude, les spectres de diffraction ont été réalisés sur un diffractomètre Bruker D8 Discover et un Panalytical X'Pert, chacun de ces équipements proposant des logiciels de simulation propres. Les acquisitions correspondent à la diffraction sur les plans (002) qui fournissent des pics plus intenses mais avec une séparation angulaire plus faible que pour les plans (004) par exemple.

Pour une analyse localisée dans les zones SAG, il n'est pas possible d'utiliser une source de rayons X classique. En effet, la résolution spatiale du faisceau issu d'un tube est plus grande que les zones de croissance sur notre masque. Il est donc nécessaire d'utiliser une source de micro-diffraction, disponible sur notre diffractomètre D8 Discover. Dans cette source, un système de lentilles à électrons permet de focaliser le faisceau d'électrons sur une petite surface de l'anode. Il est ainsi possible d'obtenir un faisceau incident sur l'échantillon avec une résolution de quelques dizaines de micromètres. Compte-tenu de l'inclinaison de l'échantillon, le faisceau s'étend sur une plus grande surface dans l'axe source-échantillon-détecteur. Cette technique ne peut donc être appliquée qu'à certains de nos motifs bandes, pour lesquels seule la zone de croissance et une partie du masque seront illuminés. Le diffractomètre est équipé d'une caméra afin de centrer le faisceau dans les ouvertures SAG.

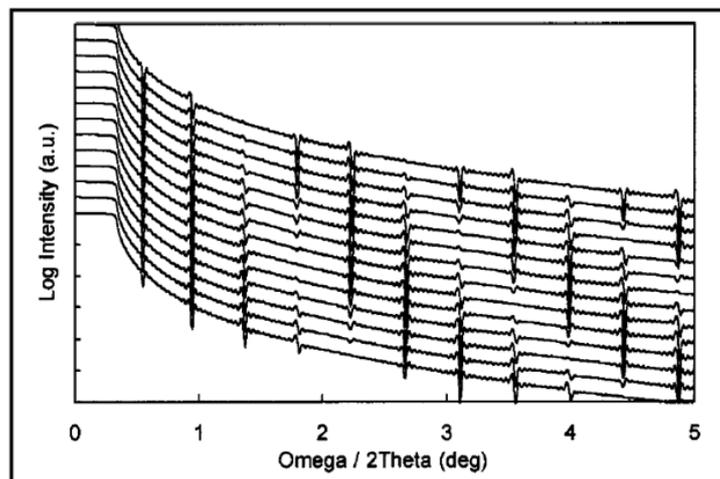


Figure 3-13 : Spectres de réflectivité simulés pour des structures MQW  $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}/\text{GaN}$  à 10 multipuits pour des rapports d'épaisseur barrières/puits de 4 (en haut) à 2 (en bas) [97].

Il existe bien évidemment de nombreuses autres techniques de caractérisations qui peuvent être appliquées aux multipuits nitrures, et particulièrement bien adaptées à la SAG pour obtenir des informations très locales sur les structures. Cependant, comme on peut l'observer sur la figure 3-3 (b), la surface de nos matériaux déposés sélectivement peut présenter un taux de dislocations émergentes très importantes. De fait, une analyse locale avec une résolution spatiale de quelques dizaines de nanomètres fournira une information perturbée par les défauts cristallins mais également non représentative de l'ensemble d'une croissance ayant eu lieu dans une ouverture du masque diélectrique. Nous pouvons par exemple citer la cathodoluminescence, la Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol (ToF-SIMS pour *Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry* en anglais) ou encore la sonde atomique tomographique. Ces techniques requièrent de plus des empilements précis pour une meilleure exploitation des résultats. Dans le cas de la cathodoluminescence par exemple, l'interprétation sur une structure MQW peut être complexe et il est préférable d'analyser une structure composée d'un puits quantique unique.

### ***Conclusion du chapitre 3***

La caractérisation des structures à multipuits quantiques InGaN/GaN est déjà bien établie, mais nous avons vu qu'il reste complexe d'accéder à tous les paramètres dans un tel empilement à l'image de la diffraction des rayons X. Dans le cadre de cette thèse, nous avons mis en place des outils avec une résolution spatiale adaptée à l'étude de la croissance localisée. Il nous sera ainsi possible de caractériser les épaisseurs déposées sélectivement dans les ouvertures SAG et donc de déterminer comment le masque diélectrique influence la vitesse de croissance, la qualité morphologique sera elle inspectée au travers de diverses techniques telles que le MEB ou le TEM. Enfin, les propriétés optiques et structurales seront quant à elles déterminées par diffraction des rayons X et photoluminescence principalement. D'autres techniques de caractérisations envisagées lors de cette thèse ont aussi été citées sans avoir été appliquées du fait des contraintes demandées pour les mettre en place ou bien de la difficulté de compréhension des résultats liée à une faible qualité des couches épitaxiées. Dans la suite de ce manuscrit nous allons présenter la croissance sélective des matériaux GaN, InGaN et des multipuits quantiques InGaN/GaN, que nous caractériserons avec les techniques introduites précédemment.



## Chapitre 4 :

# Mise en place de la croissance sélective pour modulation de la longueur d'onde

### Sommaire

<b>4.1 : Préparation de la reprise d'épitaxie .....</b>	<b>72</b>
Sélectivité du masque .....	72
Optimisation de la reprise d'épitaxie .....	75
<b>4.2 : Effet des conditions de croissance sur l'épitaxie sélective .....</b>	<b>77</b>
Épitaxie sélective de GaN .....	78
Épitaxie sélective de l'alliage InGaN.....	87
Épitaxie sélective des multipuits quantiques InGaN/GaN .....	91
<b>4.3 : Résolution spatiale dans un motif de recroissance .....</b>	<b>97</b>
Variation en épaisseur.....	97
Variation en composition .....	100
<b>4.4 : Optimisation de l'efficacité des structures .....</b>	<b>104</b>
<b>4.5 : Géométrie du masque SAG et variation de la longueur d'onde .....</b>	<b>108</b>
Géométrie et longueur d'onde .....	108
Influence de la densité des zones SAG.....	114
<b>Conclusion du chapitre 4.....</b>	<b>118</b>

Nous proposons au cours de ce chapitre l'étude de la croissance sélective des matériaux III-N. Nous verrons comment la préparation de la surface influence la recroissance avant de passer en revue les effets de la croissance sélective sur des couches épaisses de GaN et d'InGaN, et enfin sur les structures à multipuits quantiques InGaN/GaN. Nous aborderons également l'impact des conditions de croissance sur la sélectivité et la modulation de la longueur d'onde au sein des zones de recroissance. Enfin, nous détaillerons l'évolution des effets SAG en fonction de la géométrie et des dimensions des motifs du masque diélectrique.

#### **4.1 : Préparation de la reprise d'épitaxie**

Afin d'obtenir une croissance prédictible et reproductible, il est indispensable d'avoir une croissance parfaitement sélective. Dans le cas contraire, le flux de matériaux arrivant à la surface de l'échantillon peut être localement perturbé ce qui engendre des variations parasites des compositions et épaisseurs, ou encore la génération de polycristaux sur le masque. De précédentes études sur la croissance sélective ont mis clairement en évidence l'influence des conditions telles que la pression et la température de croissance sur la qualité du matériau épitaxié et la sélectivité [93] : la réduction de la pression dans la chambre de croissance ou bien de la pression partielle des précurseurs peuvent ainsi supprimer la formation des dépôts sur le masque [98]. De même, si la concentration en éléments précurseurs dans la phase gazeuse est trop importante, le risque de former des polycristaux sur le masque est élevé.

##### ➤ *Sélectivité du masque*

La nature du masque utilisé (oxyde ou nitrure par exemple) ainsi que le procédé de fabrication de celui-ci ont une influence non négligeable sur la croissance localisée. La sélectivité du masque dépend du coefficient de collage des molécules actives à sa surface. Le coefficient de collage peut être défini comme le rapport entre le nombre de molécules adsorbées et le nombre de molécules incidentes, et est équivalent à une probabilité d'adsorption d'une molécule sur une surface. Si ce coefficient est élevé, les éléments résident assez longtemps sur le masque pour réagir entre elles et former des polycristaux, ce qui diminue fortement la sélectivité de l'épitaxie. De précédentes études qui utilisent le nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) pour réaliser le masque rapportent une faible sélectivité des précurseurs utilisés pour la croissance du GaN [83]. Une explication proposée est une réactivité plus élevée des précurseurs sur un masque nitrure, donc un coefficient de collage plus important, et qui entraîne la formation de polycristaux en surface.

De plus, il a été montré que l'utilisation du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pour la croissance sélective d'alliages à base d'aluminium engendrait la formation de polycristaux sur le masque et une faible qualité cristalline des couches déposées sélectivement [99]. Bien que nos structures à multipuits quantiques ne possèdent aucune couche avec de l'aluminium, nous avons tout de même choisi l'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) comme matériau pour notre masque car il est commun de trouver dans la littérature des structures à multipuits quantiques avec des barrières en AlGaN [100] [101]. Ce masque oxyde nous permet aussi de pouvoir rendre les résultats de cette étude compatible avec d'autres sujets du III-V Lab tel que les transistors à haute mobilité électronique (HEMT pour *High Electron Mobility Transistor* en anglais) qui comportent une hétérostructure InAlGaN/GaN.

Une alternative étudiée a été de réaliser le masque avec un empilement de  $\text{Si}_x\text{N}_y + \text{SiO}_2$ . Les deux couches, chacune épaisse de 60 nm, ont été déposées successivement par

PECVD sans traitement intermédiaire. L'intérêt d'un tel empilement est de permettre une gravure sélective du  $\text{SiO}_2$  [102] afin de ne conserver après l'épitaxie sélective que le  $\text{Si}_x\text{N}_y$ , très couramment utilisé dans la fabrication de composants à base de GaN, par exemple comme couche de passivation pour les barrières des transistors HEMTs. Cependant, cet essai s'est conclu par un décollement du masque lors de l'épitaxie sélective, qui peut être attribué aux contraintes mécaniques différentes de ces deux matériaux qui sont exacerbées à la température de croissance du GaN (environ 1150 °C). Une autre explication possible à ce phénomène serait la non-stœchiométrie du nitrure de silicium et la présence importante d'hydrogène dans le film qui se désorbe une fois soumis à de fortes températures, en laissant place à des « trous ». Ce type de phénomène est d'ailleurs utilisé lors du dépôt de couches très minces (<2 nm) de  $\text{Si}_x\text{N}_y$  sur saphir qui se trouve localement ce qui donne lieu à des germes pour la croissance de fils de GaN [103].

La nature du masque utilisé a donc un rôle crucial, tout comme les techniques employées pour réaliser le dépôt et la gravure de celui-ci. Ces étapes peuvent changer les propriétés du diélectrique, et aussi dégrader la qualité du substrat. Un état de surface optimal du GaN est nécessaire pour assurer une croissance de bonne qualité dans les zones SAG. La figure 4-1 regroupe les différents cas de sélectivité et de qualité de matériaux observables par microscopie optique. Sur l'image située dans le coin supérieur gauche par exemple, on peut observer un état de surface très fortement dégradé des matériaux ré-épitaxiés imputable à une étape de gravure chimique non optimisée. La sélectivité et la qualité des couches sont aussi dépendantes des conditions de croissance.

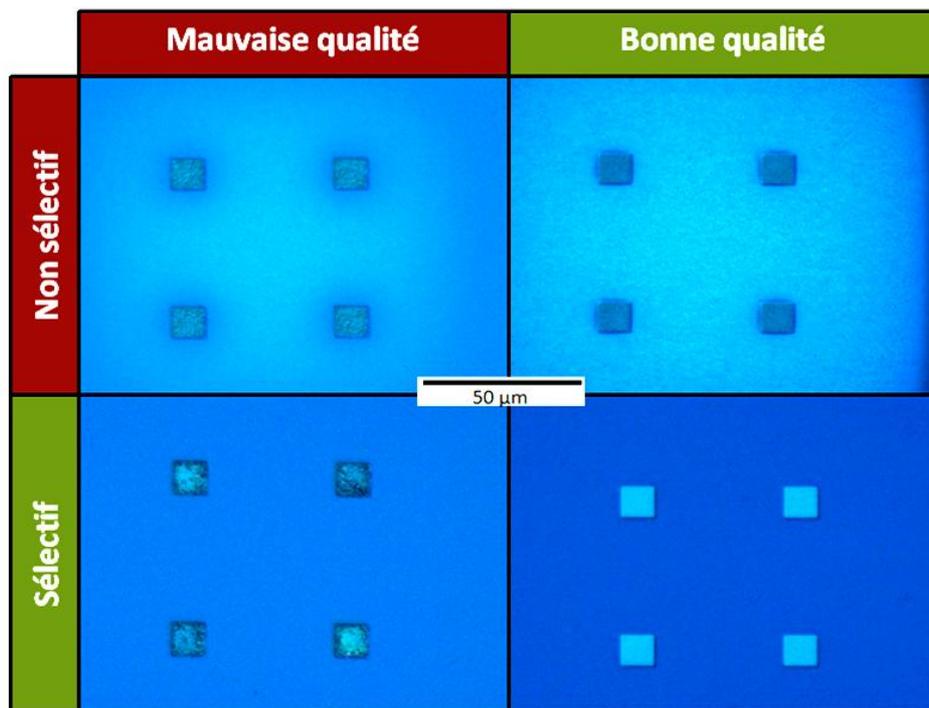
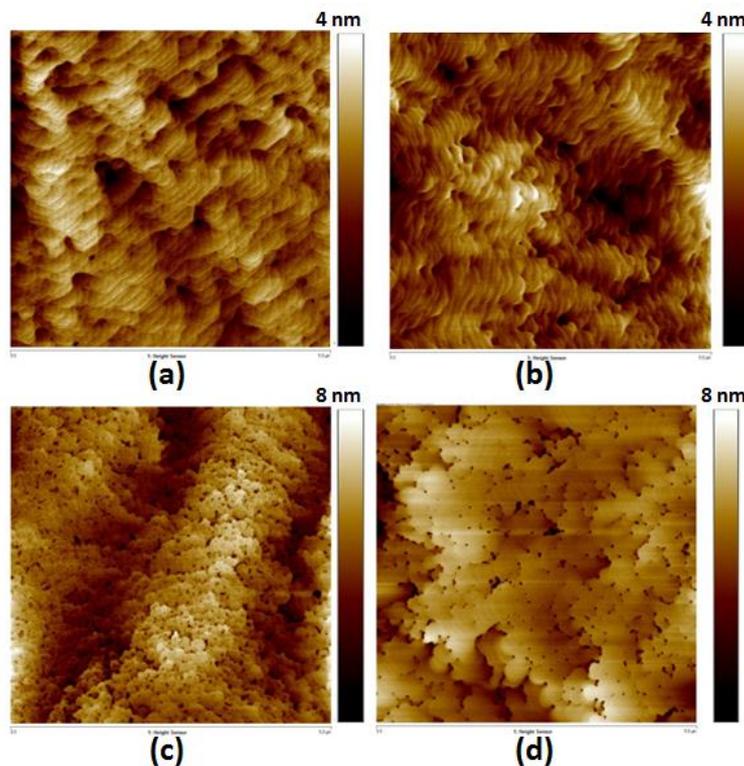


Figure 4-1 : Observations au microscope optique de différentes morphologies de matériau après une croissance SAG sur un substrat GaN partiellement masqué. Le motif observé est de type « 2x2 » avec des ouvertures  $W_o = 10 \mu\text{m}$  espacées d'une distance  $W_m = 50 \mu\text{m}$ .

Pour obtenir un état de surface optimal, le substrat GaN doit avoir une morphologie de surface correcte puisqu'elle se transmettra aux couches déposées par recroissance. La gravure de notre masque s'effectue en deux étapes : environ 60 nm de diélectrique sont gravés par RIE et les 60 nm restants au BOE. Ainsi, on profite des avantages des deux techniques en limitant leurs effets néfastes. En effet, la gravure physique permet de

conserver les cotes du masque définies par lithographie mais le plasma ne doit pas avoir une énergie trop importante au risque de dégrader la surface du GaN. La gravure chimique permet quant à elle de retrouver une surface de la couche tampon proche de ce qu'elle était en sortie du réacteur d'épitaxie mais peut engendrer une gravure latérale du masque et doit donc être effectuée sur une courte durée. Sur l'image AFM de la figure 4-2, on peut voir que si la couche tampon de GaN présente des marches atomiques et une faible rugosité de surface ( $Rms = 0,543$  nm), alors la couche épitaxiée sélectivement présente les mêmes caractéristiques ( $Rms = 0,519$  nm), tout du moins hors des motifs du masque. Par contre si le « template » présente une morphologie de surface détériorée et avec de nombreuses dislocations émergentes (figure 4-2 (c)) cela se retrouve également sur la couche SAG (figure 4-2 (d)). Cependant, bien que la rugosité de surface soit sensiblement la même avant et après recroissance, respectivement 1,19 nm et 1,93 nm dans cet exemple, la morphologie est très éloignée d'une couche de GaN épitaxiée par MOVPE classique et les marches atomiques ne sont pas visibles. On note que le taux de dislocations émergentes en surface de la recroissance n'est pas plus important que pour le « template ». Et on peut en déduire que l'interface « template »-SAG est de qualité satisfaisante car dans le cas contraire on pourrait voir apparaître des défauts émergents supplémentaires.

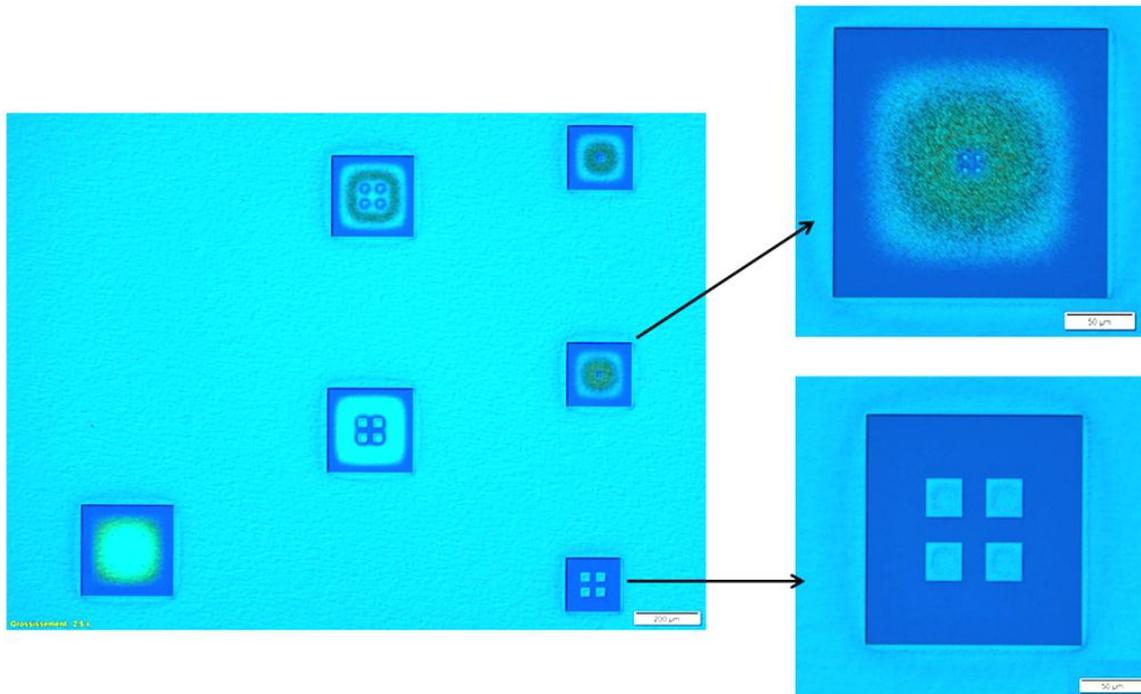


*Figure 4-2 : Images AFM en champ 5x5 µm de « template » GaN sur substrat saphir (a et c) et d'une couche de GaN déposée sélectivement sur ces « templates » (b et d). La rugosité élevée d'un « template » se répercute sur la qualité de la couche déposée sélectivement.*

Un autre paramètre affectant fortement la sélectivité est la géométrie du masque. L'image obtenue au microscope optique de la figure 4-3 démontre que lors d'une même croissance SAG la sélectivité peut être complète, partielle ou nulle, et est fortement dépendante de la dimension du motif.

Cependant, la longueur totale du motif n'est pas le seul paramètre à prendre en compte pour expliquer qu'une croissance soit sélective, il faut considérer le rapport des surfaces de recroissance et de diélectrique. Lors de nos différents essais la sélectivité était principalement régie par les conditions de croissance. Cependant, pour des motifs « bandes » de largeur  $W_m = 160$  µm et supérieure, un dépôt a toujours été observé sur le masque.

L'explication à ce phénomène est assez simple : plus la zone recouverte de diélectrique est grande, plus la probabilité que les espèces réagissent entre elles à la surface du masque est élevée.



*Figure 4-3 : Images au microscope optique d'une structure MQW InGaN/GaN épitaxiée sélectivement. Un dépôt polycristallin est observable sur le diélectrique pour les plus grands motifs.*

Nous avons également pu constater que la qualité de la couche déposée sélectivement avait tendance à s'effondrer quand la taille des ouvertures SAG  $W_o$  diminue. Encore une fois, les conditions de croissance peuvent être adaptées pour limiter ce phénomène. En effet, si l'ouverture est petite devant la zone masquée, l'apport de précurseurs dans la zone de recroissance est important ce qui résulte en une vitesse de croissance localement trop élevée. Le matériau s'incorpore dans cette zone de façon désordonnée à la surface du cristal et la rugosité de la couche augmente fortement. Au cours d'études sur la croissance sélective de GaN au sein du laboratoire LMPOS de Metz, il a été montré que la morphologie des couches épitaxiées entre deux bandes de masque diélectrique était dépendante du rapport  $W_o/W_m$  [83]. Ainsi, pour des largeurs de bandes supérieures à 160  $\mu\text{m}$ , le dépôt devient très rugueux dès lors que l'on atteint un rapport  $W_o/W_m = 0,125$ . Or dans notre cas, nous avons pu obtenir des couches avec une très bonne qualité cristalline avec un rapport équivalent mais pour des motifs bien plus petits ( $W_o = 5 \mu\text{m}$ ,  $W_m = 40 \mu\text{m}$ ), et en adaptant la vitesse nominale de croissance. Notons enfin que des effets SAG seront engendrés même si la sélectivité n'est que partielle.

### ➤ Optimisation de la reprise d'épitaxie

Lors des premiers essais de croissance sélective avec un masque diélectrique  $\text{SiO}_2$  dans le réacteur horizontal, aucune croissance n'a pu être observée. La recette employée était trop simple : une montée en température rapide sous un flux  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  et des conditions de croissance du GaN identiques à celles utilisées pour croître les « templates ». A savoir :

- \_ Une température de 1150°C
- \_ Une pression de 50 mbar dans la chambre de réaction
- \_ Des flux de TMGa et  $\text{NH}_3$  respectivement de 10,6 sccm et 1,5 l pendant 10 minutes
- \_ Le dihydrogène comme gaz porteur

Une étape de préparation de surface in-situ a donc été mise en place pour permettre une recroissance sur nos échantillons. Il s'agit d'un recuit du « template » à 950 °C pendant 20 minutes avec un flux  $\text{NH}_3/\text{N}_2$ . Un changement de gaz porteur est ensuite opéré afin de réaliser la croissance de la couche GaN dans des conditions similaires à celles décrites ci-dessus. Cette fois, un dépôt de GaN a bien été observé. Ce type de recuit est communément utilisé lors de croissances sur substrat saphir car il permet de former une fine couche d'AlN à la surface du substrat [104], et aussi de déterminer la polarité de la couche de GaN que l'on fait croître [105]. Dans notre cas, la présence d'ammoniac permet aussi de limiter la désorption de la couche tampon du « template » mais surtout d'éliminer les contaminants C et O en surface du GaN, et même de combler des lacunes d'azote [106] [107] dans le cristal ce qui permet d'obtenir une surface plus propice à la recroissance.

De plus, Koleske *et al.* [108] ont montré que la présence d'hydrogène lors d'un recuit sous  $\text{NH}_3$  d'une couche de GaN menait à une décomposition de la couche et l'apparition de gouttelettes de Ga en surface. Cet effet est cependant fortement réduit, voire supprimé, sous atmosphère d'azote. Durant le recuit il est cependant nécessaire d'éviter une nitruration du masque qui s'opérerait par la réaction chimique  $3\text{Si} + 4\text{N} \leftrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$ , et ainsi s'assurer d'une bonne sélectivité sur notre masque  $\text{SiO}_2$ .

Le suivi in-situ par interférométrie optique (Laytec EpiTT) a été très utile pour déterminer l'impact de l'atmosphère gazeuse au sein de la chambre de croissance pendant le recuit sur la croissance sélective. Comme on peut le voir sur la figure 4-4, les profils de réflectance sont dépendants du mélange gazeux utilisé. Sur ce graphique sont représentés les enregistrements de la température à la surface (trait plein noir) et de la réflectance normalisée (trait en pointillés) de l'échantillon pour deux croissances sélectives de GaN sous atmosphère d'hydrogène pendant 5 minutes à 850 °C. Ces deux dépôts ne diffèrent que par le recuit, qui s'effectue dans un cas sous  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  (pointillés verts) et dans l'autre sous  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  (pointillés rouges) avec des débits d'ammoniac de 20l/min et de dihydrogène ou de diazote de 28 l/min.

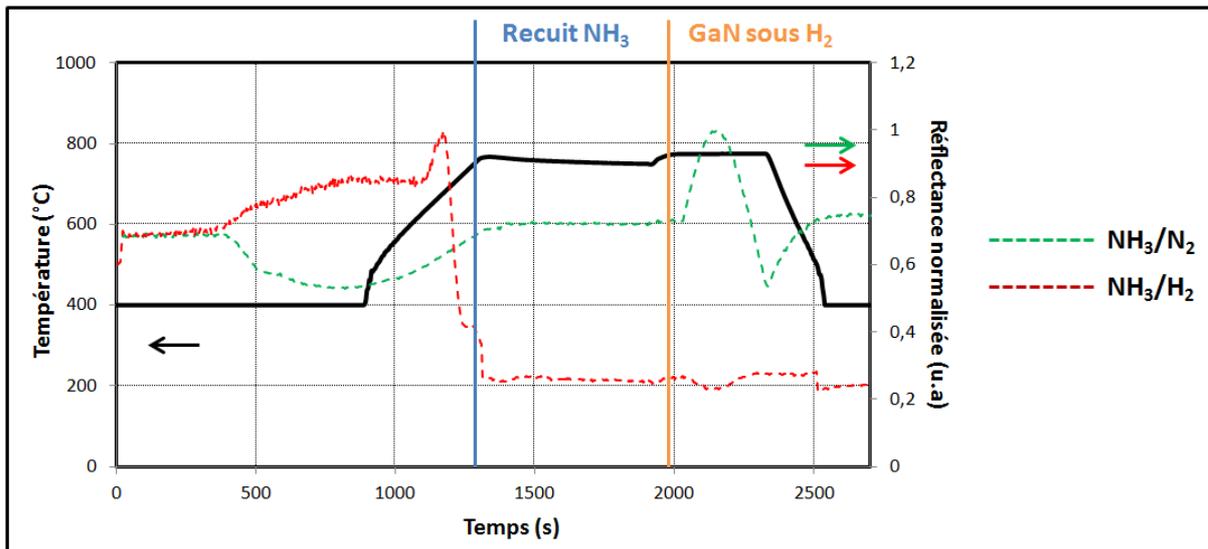


Figure 4-4 : Suivi en temps réel de croissances sélectives de GaN sous  $\text{H}_2$  mesurées par les outils in-situ (Laytec EpiTT). La température de surface (trait plein noir) permet d'identifier que la décomposition de la couche se produit à partir de 650°C. Le profil de réflectance présente à cette température une chute brutale sous atmosphère d'hydrogène (pointillés rouges) mais pas sous azote (pointillés verts).

Mise à part la nature du gaz porteur lors du recuit, toutes les conditions de croissance sont identiques lors des deux croissances. Le premier écart observé, entre 400 et 1000 secondes, est strictement lié à la différence d'indice optique dans la chambre induite par le

gaz porteur et n'est en aucun cas significatif d'une possible dégradation de la surface du substrat. Cependant il est très complexe d'expliquer pourquoi l'intensité des deux réflectances présente une évolution opposée.

La différence notable et caractéristique de l'impact du gaz porteur est observable quand la température à la surface de l'échantillon dépasse 650 °C. A cet instant avec l'hydrogène, la réflectance chute drastiquement avec l'augmentation de la température, ce qui signifie une modification importante de la surface de l'échantillon. Au contraire, sous atmosphère d'azote la réflectance présente une évolution stable dès le début de la montée en température. Puis, lorsque le précurseur de gallium est injecté dans la chambre, le dépôt de GaN engendre des oscillations de la réflectance mais celles-ci sont très faibles dans le cas d'un recuit sous H<sub>2</sub>. A l'inverse après un recuit sous atmosphère d'azote, on observe une oscillation nette qui rend compte d'un bon état de surface pendant la croissance. Le suivi de la réflectance permet donc de confirmer une décomposition de la couche qui s'amorce à partir d'une température de surface d'environ 650 °C pendant un recuit avec de l'ammoniac et de l'hydrogène. Cette dégradation de la surface est toutefois relative puisqu'à cette température il est peu probable d'avoir une décomposition massive du GaN. Des essais ont été menés en réduisant la durée de cette étape de recuit à 10 minutes sans que nous ne relevions de différences notables sur la qualité cristalline de la couche de GaN déposée sélectivement.

Des traitements de surfaces chimiques avant d'insérer le substrat dans la chambre de croissance peuvent également permettre de limiter la présence de contaminants à la surface du « template » et ainsi améliorer la qualité de la couche déposée sélectivement. Pour nos essais de croissance sélective quatre traitements de surface ont été étudiés :

- Aucun traitement post-procédé technologique
- Traitement avec une solution commerciale de HCl pure à 37% pendant 3 minutes
- Traitement avec une solution commerciale de HCl pure à 37% pendant 5 minutes
- Traitement avec une solution commerciale de HCl pure à 37% pendant 3 minutes puis avec une solution commerciale de KOH diluée à 45% massique pendant 3 minutes

La solution de HCl doit permettre d'éliminer l'oxyde à la surface du « template » [109] tandis que le KOH permet d'éliminer des cristaux de GaN et autres impuretés générées pendant les étapes de procédé technologique, en particulier les étapes de gravures. Ces traitements ont été réalisés avant la croissance sélective de structures à multipuits quantiques sans que nous n'observions d'effets, ni par le biais des outils de suivi de la croissance in-situ ni sur les caractérisations effectuées après épitaxie. Pourtant, de tels nettoyages se sont déjà montrés efficaces sur de précédentes études de croissances localisées de GaN par MBE [110]. La gravure du masque diélectrique mise en place dans cette thèse se fait en deux étapes : une gravure physique par RIE puis une gravure chimique au BOE. Il est possible que cette dernière, en plus de graver le diélectrique, agisse également sur la surface du « template » de telle sorte qu'un traitement chimique postérieur soit superflu. Par la suite nous n'avons donc pas appliqué de traitement chimique post-procédé technologique avant de réaliser les croissances sélectives.

## ***4.2 : Effets des conditions de croissance sur l'épitaxie sélective***

Nous allons désormais présenter les études menées sur la croissance sélective des matériaux GaN et InGaN, et des structures à multipuits quantiques InGaN/GaN. Les travaux

se sont tout d'abord portés sur l'influence des conditions de croissance sur la qualité des couches et la sélectivité des matériaux déposés. La mesure du taux de surcroissance  $R$  dans les motifs de recroissance permettra de déterminer la validité de notre modèle pour le dépôt par MOCVD des nitrures avec notre géométrie de masque.

### ➤ Épitaxie sélective de GaN

Nous proposons dans cette partie l'étude de la croissance sélective du nitrure de gallium dans différentes conditions de croissance dans le but d'observer l'impact de celles-ci sur la SAG et sur la longueur de diffusion  $D/k_s$  de Ga. Nous avons précédemment vu que le seul paramètre ajustable du modèle VPD que nous utilisons est la longueur de diffusion des précurseurs organométalliques, et que celle-ci varie en fonction de l'élément et des conditions de croissance. Afin de déterminer expérimentalement ces longueurs de diffusion, mais également de valider le modèle pour notre jeu de masque diélectrique, l'approche commune consiste à faire croître une couche de matériau massif puis de réaliser des mesures d'épaisseur dans un motif SAG. Les valeurs ainsi obtenues sont par la suite comparées aux résultats de simulation jusqu'à trouver une valeur de longueur de diffusion concordante.

Cependant, la modélisation donne accès à un taux de surcroissance  $R$  entre l'épaisseur déposée dans la zone de recroissance ( $e_{SAG}$ ) et celle du matériau épitaxié loin des motifs ( $e_{NOM}$ ). Il faut donc connaître cette épaisseur de référence, ou bien la vitesse de croissance de la couche épitaxiée sans masque diélectrique. Notons que la mesure de cette épaisseur de référence n'a rien de trivial dans notre cas. En effet, la modélisation nous démontre que le masque diélectrique impacte la vitesse de croissance sur plusieurs centaines de micromètres, et la densité de diélectrique de notre jeu de masque ne permet donc pas d'accéder avec précision à cette épaisseur de référence. De plus, il est très complexe de réaliser des couches massives de GaN de qualité satisfaisante dans des conditions de croissance identiques à celles appliquées pour la réalisation des barrières dans nos structures. C'est-à-dire à une température relativement faible (entre 900 et 980 °C), sous atmosphère d'azote et avec une vitesse de croissance faible ( $\sim 8 \text{ \AA}/\text{min}$ ).

N°échantillon	Température (°C)	Pression (mbar)	Gaz porteur	Précurseur III et flux (sccm)	Rapport V/III	Temps de Croissance (min)
Aec2578	1150	50	H <sub>2</sub>	TMGa 10,6	1430	20
Aec2579	1150	50	H <sub>2</sub>	TMGa 10,6	1430	10
Aec2584	1150	50	H <sub>2</sub>	TMGa 10,6	1430	5
Aec2585	1150	50	N <sub>2</sub>	TMGa 10,6	1430	5
Aec2586	1050	50	N <sub>2</sub>	TMGa 10,6	1430	5
Aec2587	975	50	N <sub>2</sub>	TMGa 10,6	1430	5
Aec2588	975	100	N <sub>2</sub>	TMGa 10,6	1430	5
Aec2701	925	200	N <sub>2</sub>	TEGa 14	24000	30

*Tableau 4-1 : Tableau des croissances sélectives de GaN et des conditions de croissance en termes de température, pression, nature du gaz porteur, flux de précurseur et rapport V/III.*

Cette difficulté est très souvent ignorée dans la littérature puisque des études très précises sont parfois publiées dans des conditions spécifiques en termes de taille d'échantillon et de taille de motif. L'application directe des résultats sur de grandes échelles

se heurte donc à la quantification de l'apport de matière à longue distance. Nous avons démontré dans cette étude une méthode permettant de remonter à la vitesse de croissance de référence à partir des mesures d'épaisseurs dans les zones de croissance SAG. L'ensemble des échantillons réalisés dans le réacteur horizontal et leurs conditions de croissance dédiées sont reportés dans le tableau 4-1.

Pour chacun de ces essais, et avant de démarrer la croissance de GaN, nous avons appliqué un traitement de recuit in-situ sous atmosphère  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  à 950 °C pendant 20 minutes comme présenté plus tôt dans ce chapitre, avec un débit d'ammoniac de 1,5 l/min et de diazote de 5 l/min. Des analyses AFM et MEB de ces échantillons sont compilées dans le tableau 4-2.

La première série d'échantillons (Aec2578, Aec2579 et Aec2584) a été épitaxiée dans les conditions habituelles de croissance appliquées pour le dépôt d'une couche tampon de GaN sur substrat saphir ou SiC, mais en faisant varier le temps de croissance pour chaque essai. La vitesse de croissance des couches tampons GaN dans le réacteur horizontal est d'environ 25 nm/min. A partir des observations MEB de l'échantillon Aec2578 (figure 4-5), il apparaît très clairement que lorsque la couche SAG dépasse le masque diélectrique une expansion latérale de la couche a lieu de telle sorte que la zone où est épitaxiée sélectivement le GaN est plus grande que celle définie par gravure dans le masque. Ce phénomène impose donc une limitation sur l'épaisseur des couches déposées par SAG pour conserver le pas de pixel souhaité.

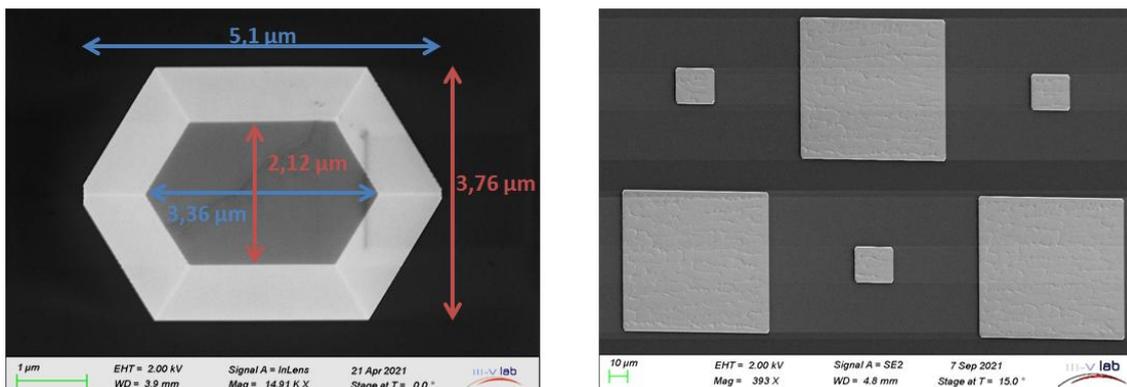


Figure 4-5 : Images MEB d'une croissance sélective de GaN dans un motif « 2x2 » d'ouverture  $W_0 = 3 \mu\text{m}$  (gauche) et d'un motif « display » avec des ouvertures  $W_01 = 20 \mu\text{m}$  et  $W_02 = 80 \mu\text{m}$  (droite). L'apparition de facettes et le recouvrement du masque par la couche épitaxiée sont clairement visibles pour les plus petites ouvertures SAG.

De plus, cette croissance latérale sur le masque s'accompagne d'un facettage du cristal. Il a été montré qu'une croissance latérale sur le masque, mène à des morphologies habituellement non prévues par les diagrammes de Wulff et que les orientations  $\{1\bar{1}01\}$  sont privilégiées [111]. Ce genre d'observation est pris en compte en considérant des diagrammes de Wulff cinétiques [112]. Ceci a été confirmé grâce à une observation MEB qui nous a permis, après clivage de l'échantillon, de mesurer un angle de 62° entre la surface du masque et les facettes des zones de recroissances. Cette valeur correspond à celle de l'angle attendu lors de la croissance selon l'orientation  $\{1\bar{1}01\}$  [113] (figure 4-6).

L'apparition des facettes est favorisée par le non-équilibre engendré par la croissance sélective, et est dépendante du design du masque de diélectrique et plus particulièrement de l'ouverture de la zone SAG. D'autres orientations de facettes sont susceptibles d'apparaître en fonction des conditions de croissance (gaz porteur, température, durée du dépôt, ...) comme observé lors de la croissance de GaN par HVPE [114].

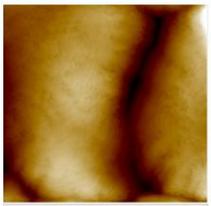
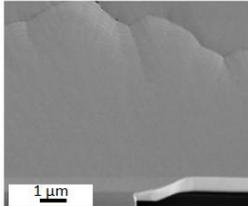
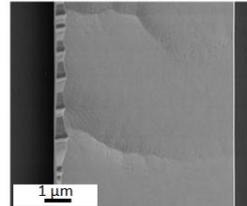
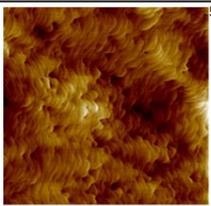
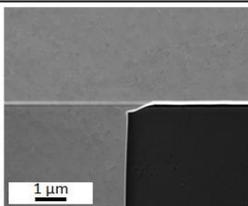
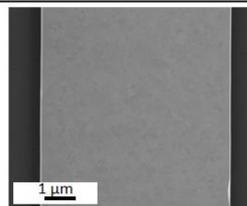
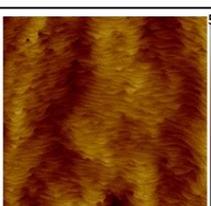
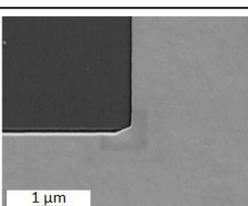
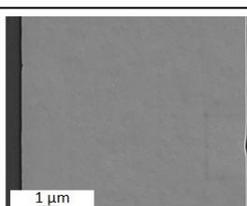
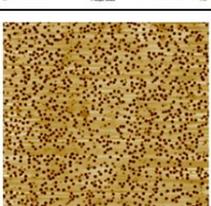
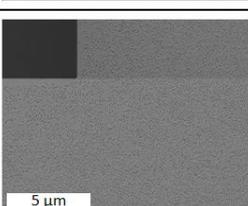
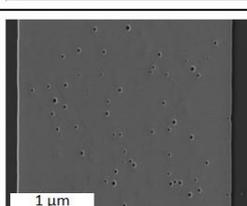
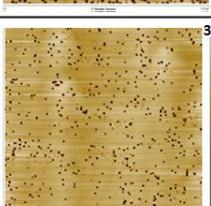
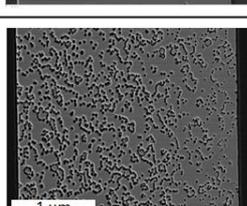
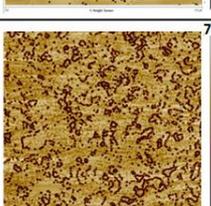
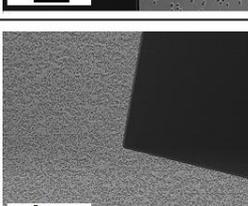
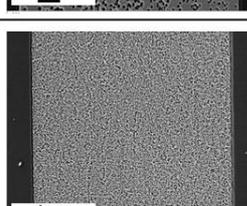
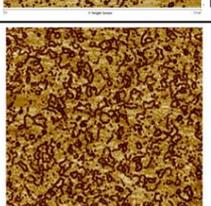
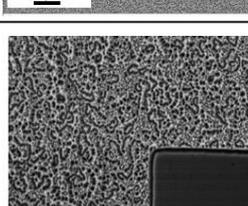
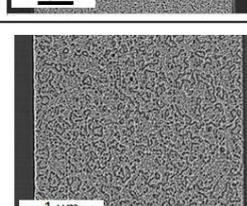
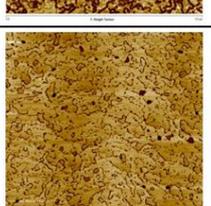
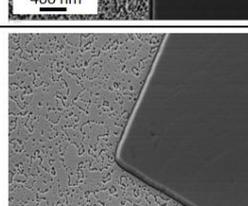
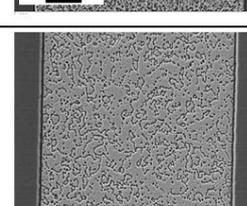
N°échantillon	AFM hors SAG (5x5 µm)	Rms (nm)	Image MEB hors SAG	Image MEB zone SAG Motif «bande» W <sub>o</sub> = 5 µm ; W <sub>m</sub> = 40 µm
Aec2578		7,48		
Aec2579		0,508		
Aec2584		0,429		
Aec2585		11,3		
Aec2586		3,22		
Aec2587		11,3		
Aec2588		14,1		
Aec2701		3,16		

Tableau 4-2 : Images AFM (5x5 µm) et MEB de croissances sélectives de GaN aux abords du masque diélectrique (hors SAG) et dans un motif de recroissance « bandes » pour plusieurs conditions de croissance (reportées dans le tableau 4-1).

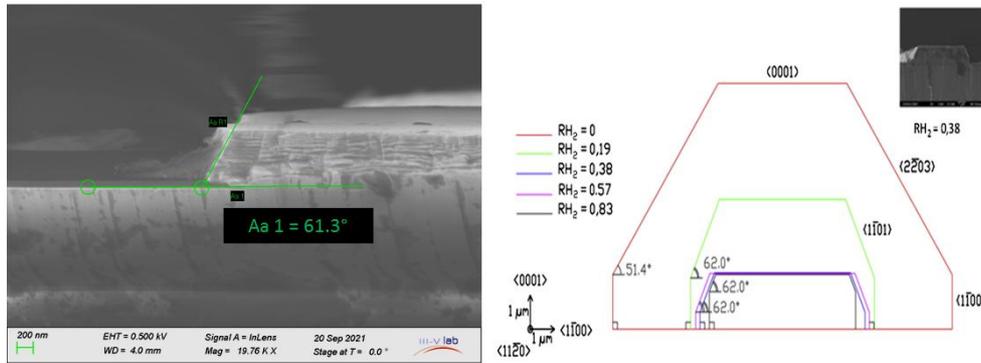


Figure 4-6 : Observation au MEB à 90° d'une couche de GaN épitaxiée sélectivement. L'angle mesuré indique que l'orientation  $\{1\bar{1}01\}$  est privilégiée lors d'une croissance latérale sur le masque [113].

Par la suite, nous avons fait évoluer les conditions de croissance pour identifier l'impact de la température (de 1150 °C à 925 °C), de la pression de croissance (de 50 à 200 mbar) et du gaz porteur ( $N_2$  ou  $H_2$ ) sur la SAG jusqu'à arriver à des conditions proches de celles appliquées pour le dépôt habituel des couches barrières de GaN dans les structures à multipuits quantiques, à savoir :

- \_ Une température de 925°C
- \_ Une pression de 300 mbar dans la chambre de réaction
- \_ Des flux de TEGa et  $NH_3$  respectivement de 16 sccm et 3 l/min
- \_ Un rapport V/III de 30000
- \_ Le diazote comme gaz porteur

Ainsi, lors des essais de croissance sélective avec l'azote comme gaz porteur, le premier effet mis en évidence a été une forte augmentation de la rugosité de surface à l'extérieur des zones SAG. Ceci est attribué à une mobilité plus faible des atomes adsorbés lors de la croissance de GaN sous atmosphère d'azote [115]. Cependant la morphologie de surface semble également être influencée par le masque diélectrique. En effet les images de la figure 4-7 démontrent une rugosité plus faible de la couche de GaN crue sous  $N_2$  au proche voisinage du masque aussi bien dans les zones SAG qu'à l'extérieur du masque.

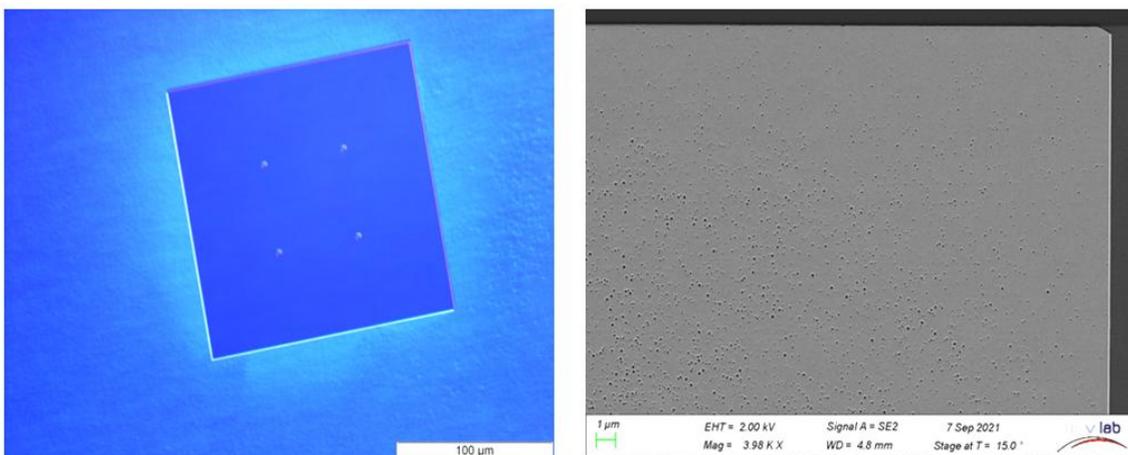


Figure 4-7 : Images au microscope optique (gauche) et MEB (droite) de l'échantillon Aec2585. Une densité de dislocations émergentes plus faible est observée au proche voisinage du masque diélectrique.

De nombreux effets apparaissent lors de la croissance en bord de masque. Sur l'image obtenue au microscope optique de la figure 4-7, on peut voir une zone circulaire plus claire autour du motif. Cette différence de contraste est synonyme d'épaisseur plus élevée dans cette zone, et donc d'une vitesse de croissance très fortement impactée par la présence du

diélectrique. Il semble également que la rugosité de surface soit plus faible dans cette région. Puis, l'observation MEB dans une ouverture de recroissance révèle une densité de dislocations émergentes plus faible aux abords du masque. Cette densité réduite peut par exemple provenir d'une vitesse de croissance aux abords du masque plus élevée liée à une diffusion de surface des éléments précurseurs plus importante aux abords du diélectrique, ou encore aux facettes du cristal observées précédemment qui engendrent une courbure des dislocations. Dans le cas de multipuits quantiques, de telles dislocations peuvent engendrer une émission différente au niveau des facettes, voire l'annihiler.

La réduction de la température de croissance de 1150 à 975 °C a quant à elle eu un impact majeur sur la sélectivité. En effet, nous avons observé l'apparition de cristallites sur le diélectrique pour certains motifs et même une perte totale de sélectivité à 975°C pour une distance bord du masque-ouverture SAG  $d = 200 \mu\text{m}$ . La pression dans la chambre de croissance a également un rôle important sur la sélectivité. En effet, lorsque la pression dans la chambre de croissance augmente, on observe une perte quasi-totale de la sélectivité pour tous les motifs du masque, en plus d'une dégradation de la rugosité de surface. Ce comportement était prévisible puisque la longueur de diffusion des précurseurs dans la phase gaz  $D/k_s$  diminue lorsque la pression de la chambre de croissance augmente, et que la probabilité de réaction des espèces à la surface du masque est plus grande.

Une croissance sélective semble donc impossible à atteindre dans les conditions de croissance initialement envisagées pour nos barrières GaN. Il est nécessaire de réduire l'apport d'éléments précurseurs à la surface de l'échantillon, et donc la vitesse de croissance, pour permettre une meilleure sélectivité. Néanmoins la configuration des contrôleurs de débits dans le panneau de gaz ne permet pas d'abaisser suffisamment le flux entrant de TMGa dans la chambre de croissance. Nous avons donc utilisé pour la croissance de l'échantillon Aec2701 le précurseur organométallique TEGa qui, de part sa pression de vapeur saturante plus faible permet de croître moins vite. Cela nous a permis de retrouver une excellente sélectivité, tout en étant dans des conditions favorables à la croissance des barrières GaN. Nous relevons tout de même après la croissance des cristallites sur les plus grands motifs.

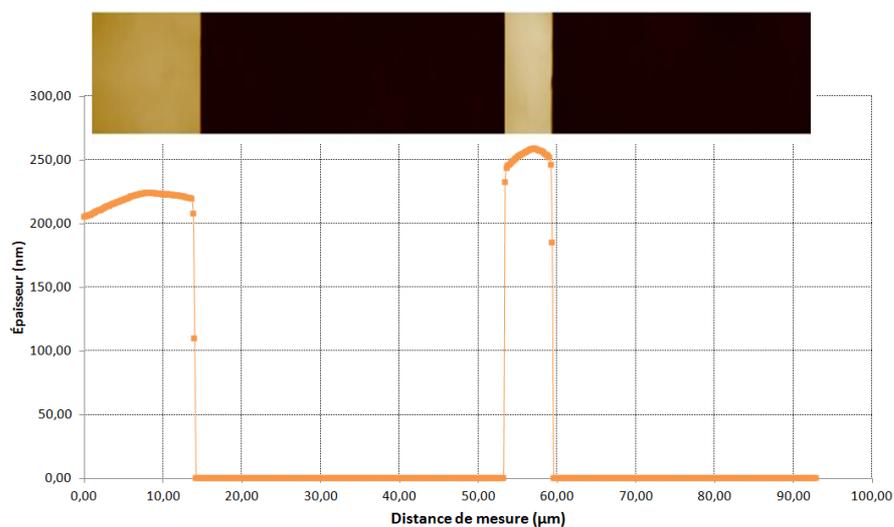


Figure 4-8 : Mesure AFM d'un motif « bandes » de largeur  $W_m = 40 \mu\text{m}$  et d'ouverture  $W_o = 5 \mu\text{m}$  d'une croissance SAG de GaN (échantillon Aec2579).

Après avoir identifié l'impact des paramètres de croissance sur la sélectivité, et nous être donc assurés d'avoir un effet SAG, nous allons maintenant étudier comment la

géométrie des motifs influence la vitesse de croissance locale dans les ouvertures SAG. Pour ce faire, nous avons réalisé des mesures systématiques par AFM des épaisseurs déposées dans les zones de recroissance, ces mesures doivent nous permettre de déterminer grâce à la modélisation VPD la longueur de diffusion du gallium pour les conditions de croissance appliquées dans cette étude. La figure 4-8 représente une de ces mesures qui est effectuée sur un motif « bandes » de dimensions  $W_o = 5 \mu m$  et  $W_m = 40 \mu m$  (échantillon Aec2579).

L'AFM est particulièrement bien adaptée pour accéder aux épaisseurs déposées dans les zones SAG du fait des dimensions du masque et des faibles épaisseurs qui ont été épitaxiées. Deux points importants sont à relever dans ces mesures. La première est que la microscopie à force atomique est une mesure de contact et donc dépendante de la morphologie des couches étudiées. Comme présenté précédemment, les couches de GaN déposées sous atmosphère d'azote ont une rugosité élevée qui peuvent perturber les mesures. La seconde est liée au profil de la couche que nous observons sur la figure 4-8. Contrairement à ce que nous propose la modélisation, nous n'observons pas toujours de minimum d'épaisseur au centre de l'ouverture. Cela est dû au fait que la modélisation néglige les effets de diffusion de surface qui sont prépondérants dans notre cas, en particulier pour de petites ouvertures SAG. Compte tenu de ces phénomènes, nous avons donc décidé de retenir l'épaisseur moyenne déposée dans les zones SAG et non la valeur mesurée au centre du motif pour mesurer les taux de surcroissance  $R$  et déterminer les longueurs de diffusion  $D/k_s$ .

Puisque la vitesse de croissance nominale d'une couche de GaN sur saphir dans les conditions d'épitaxie appliquées aux essais Aec2578, Aec2579 et Aec2584 est connue et est de 25 nm/min, il est très simple de définir pour ces échantillons un taux de surcroissance  $R$  entre les zones SAG et une couche nominale. On modélise ensuite le taux de surcroissance pour plusieurs valeurs de longueur de diffusion  $D/k_s$  dans le logiciel de modélisation, jusqu'à obtenir un profil de surcroissance qui se s'accorde à celui obtenu par la mesure AFM (figure 4-9).

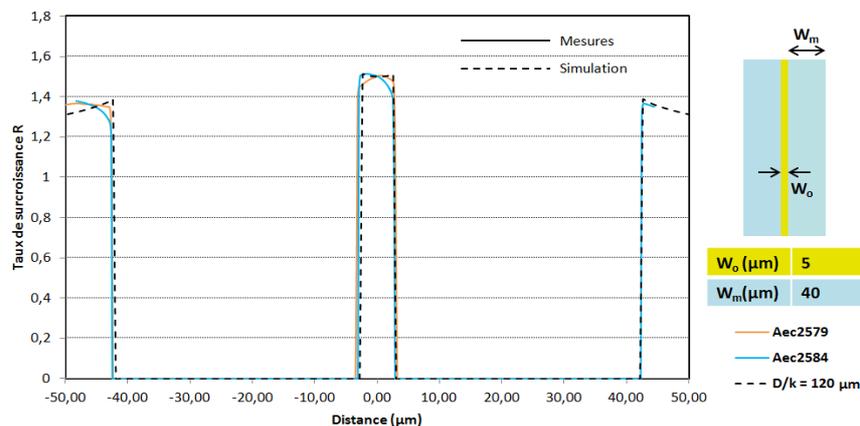


Figure 4-9 : Taux de surcroissance mesuré (trait plein) pour les échantillons Aec2579 et Aec2584 et simulé (pointillés) pour un motif « bandes » de dimensions  $W_o = 5 \mu m$  et  $W_m = 40 \mu m$ . Le modèle VPD donne une longueur de diffusion du gallium  $D/k_s = 120 \mu m$  dans les conditions de croissance appliquées pour ces échantillons.

Ainsi, pour les épitaxies sélectives effectuées à 1150 °C, nous obtenons une longueur de diffusion  $D/k_s = 120 \mu m$  pour Aec2579 et Aec2584, mais uniquement de 90  $\mu m$  pour Aec2578 dont la durée de dépôt, et donc la croissance sur le masque, est plus importante. Ces résultats sont obtenus avec une barre d'erreur de 10 % qui est liée d'une part au profil d'épaisseur mesuré dans nos ouvertures SAG qui ne correspond pas au profil simulé comme on peut le voir sur la figure ci-dessus, et d'autre part à la résolution de la modélisation. En

effet, pour les plus grands motifs « 2x2 » de notre jeu de masque la fenêtre de calcul est très grande devant la zone SAG, ce qui réduit fortement la précision de calcul. La détermination par la modélisation de la longueur de diffusion des éléments est donc plus précise sur les motifs « bandes ». La différence de longueur de diffusion obtenue entre Aec2578 et les deux autres échantillons s'explique par une vitesse de croissance influencée par les facettes du cristal que nous déposons dans les ouvertures SAG. En effet, bien que le temps de croissance ait été réduit d'un facteur 2 entre les deux premiers échantillons, ce facteur ne se reporte pas sur les épaisseurs mesurées. Encore une fois, la modélisation ne prend pas en compte la croissance qui s'opère sur le masque et donc les variations de vitesse de dépôt associées.

En ce qui concerne les échantillons suivants réalisés à plus basse température, nous n'avons pas accès à la vitesse de croissance nominale dans les différentes conditions de croissance. Au vu des observations MEB et AFM en dehors des zones SAG (tableau 4-2), il apparaît clairement que la croissance de couches épaisses dans ces conditions est complexe. Une incertitude repose sur la mesure par interférométrie en lumière blanche de ces couches fortement dégradées. Nous avons donc cherché une méthode permettant de déterminer la vitesse de croissance nominale à partir des mesures d'épaisseur AFM dans les zones SAG en ne considérant tout d'abord que les motifs « bandes » qui sont les plus simples de notre jeu de masque.

Le premier constat est que la vitesse locale de croissance dans les ouvertures SAG est dépendante des paramètres  $W_o$  et  $W_m$  comme présenté sur le graphique de la figure 4-10. On peut extrapoler les courbes représentées sur ce graphique et ainsi déterminer leurs ordonnées à l'origine où  $W_m = 0$ , autrement dit, dans une configuration où il n'y a pas de masque diélectrique. La vitesse moyenne obtenue en considérant les 4 courbes représentées est de 25,4 nm/min, soit une valeur très proche de la vitesse de croissance de la couche tampon GaN dans nos conditions d'épitaxie standard sans masque diélectrique.

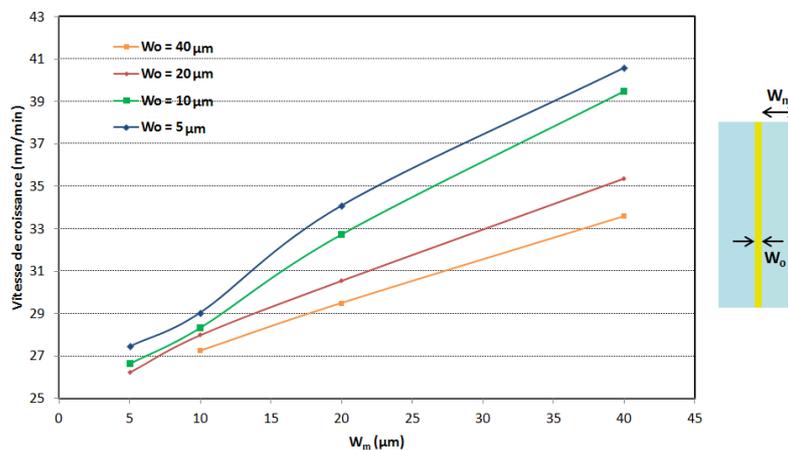


Figure 4-10 : Vitesse de croissance en fonction de la largeur des motifs « bandes »  $W_m$  pour différentes ouvertures SAG  $W_o$  de l'échantillon Aec2578.

La même réflexion a été menée en représentant l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de l'ouverture  $W_o$  pour plusieurs largeurs de bandes  $W_m$  (figure 4-11 (a)). Nous avons relevé les ordonnées à l'origine de ces courbes, puis tracé une nouvelle courbe avec ces points (figure 4-11 (b)). L'équation de la courbe de tendance obtenue nous permet de déterminer la vitesse de croissance hors SAG. Dans ce cas, nous mesurons une vitesse de croissance nominale hors zone SAG de 25,8 nm/min.

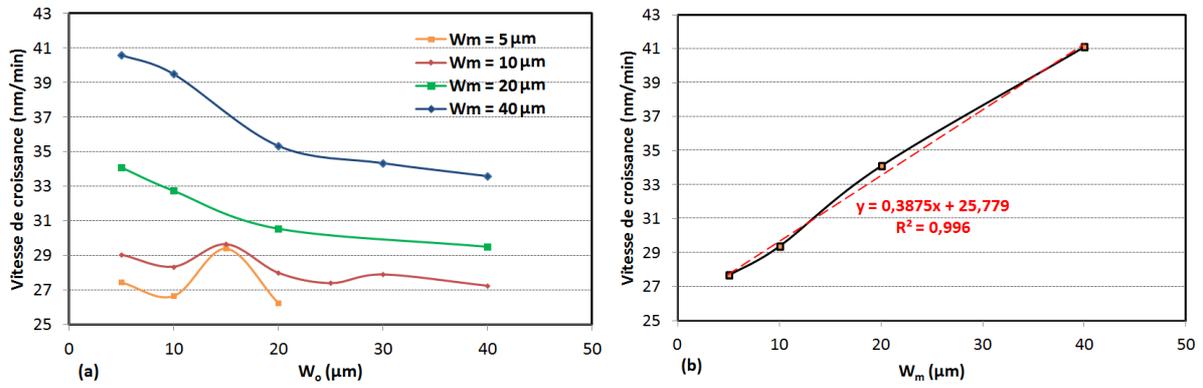


Figure 4-11 : (a) Vitesse de croissance au sein des motifs « bandes » en fonction de l'ouverture  $W_o$  pour plusieurs largeurs de masque  $W_m$  et (b) tracé des ordonnées à l'origine des courbes extrapolées de (a). L'équation de la courbe de tendance permet de remonter à la vitesse de croissance hors SAG.

Nous avons donc appliqué ce raisonnement à l'ensemble des croissances sélectives de GaN. Les vitesses de croissances nominales ainsi déterminées avec ces deux méthodes sont reportées dans le tableau 4-3. Le coefficient de corrélation de la courbe de tendance obtenue en analysant l'évolution de la vitesse en fonction de l'ouverture  $W_o$   $\gamma$  est également indiqué, et permet de rendre compte de la pertinence de la valeur de la vitesse de croissance nominale ainsi déterminée. Celui-ci est supérieur à 0,99 pour la plupart des échantillons, mais est de 0,95 pour les couches déposées à 975 °C sous atmosphère d'azote. Cela s'explique par des épitaxies non sélectives et une rugosité de surface élevée qui viennent respectivement perturber les effets SAG et les mesures AFM. Enfin, dans la dernière colonne nous avons reporté les épaisseurs nominales hors SAG calculées à partir des valeurs de la seconde colonne. En effet, on peut privilégier la méthode d'analyse basée sur l'évolution de la vitesse de croissance en fonction des ouvertures  $W_o$  comme présentée en figure 4-11 car celle-ci nous fournit des épaisseurs de recroissance corroborées par la mesure en interférométrie en lumière blanche. Notons que pour les trois premiers échantillons, réalisés dans les mêmes conditions, les vitesses de croissance déduites sont légèrement différentes entre elles du fait d'une croissance latérale plus marquée avec un temps de croissance allongé.

Échantillon	Ordonnée à l'origine moyenne de la vitesse en fonction de $W_m$	Ordonnée à l'origine de la courbe de tendance de la vitesse en fonction de $W_o$	Coefficient de corrélation $R^2$ de la courbe de tendance en fonction de $W_o$	Épaisseur nominale hors SAG calculée (nm)
Aec2578	25,37	25,779	0,996	515,5
Aec2579	25,48	25,464	0,995	254,6
Aec2584	25,35	24,898	0,992	124,5
Aec2585	14,94	12,990	0,996	64,9
Aec2586	15,52	16,307	0,999	81,5
Aec2587	14,87	15,036	0,955	75,2
Aec2588	14,24	14,856	0,952	74,3
Aec2701	0,59	0,8443	0,991	25,2

Tableau 4-3 : Détermination des vitesses de croissances obtenues par extrapolation des mesures AFM dans les motifs types « bandes ». L'épaisseur nominale a été calculée en utilisant les valeurs de la seconde colonne.

On peut ainsi calculer le taux de surcroissance  $R$ , soit le rapport entre l'épaisseur dans une zone SAG et l'épaisseur nominale  $e_{SAG}/e_{NOM}$ , et en déduire la longueur de diffusion du

gallium dans les différentes conditions de croissance du GaN. On constate que la longueur de diffusion de l'élément Ga chute drastiquement avec la réduction de la température de croissance, passant de 120  $\mu\text{m}$  à 1150  $^{\circ}\text{C}$  à une valeur comprise entre 10  $\mu\text{m}$  et 20  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon Aec2701 réalisé à 925  $^{\circ}\text{C}$  avec du TEGa comme précurseur d'élément III. Il est cependant difficile de donner une valeur précise de la longueur de diffusion pour le gallium dans ces conditions tout d'abord car la faible épaisseur de matériau déposée lors de cette croissance, alliée à une rugosité de surface importante, augmentent l'imprécision sur les mesures AFM notamment dans les plus grandes zones SAG où l'épaisseur de matériau déposée est la plus faible ( $< 30 \text{ nm}$ ). Ceci est également dû au fait que dans notre modèle, les effets de diffusion de surface sont négligés devant la diffusion en phase vapeur. Or avec la géométrie des masques utilisés on peut s'attendre à ce que la diffusion de surface joue une part importante dans les effets SAG. La figure 4-12 nous montre notamment que les surcroissances modélisées en bord de masque ne sont pas observées à l'AFM ce qui s'explique par le fait que le calcul permettant la modélisation VPD se fait au centre de l'ouverture SAG. Nous pouvons tout de même associer un type de motif à une longueur de diffusion pour le Ga qui sera comparée avec les longueurs de diffusion  $D/k_s$  déterminées pour de la croissance sélective de multipuits InGaN/GaN. Ainsi, pour les motifs « bandes » la longueur de diffusion est d'environ 19  $\mu\text{m}$ , alors que pour les autres motifs plus complexes elle est d'environ 12  $\mu\text{m}$ .

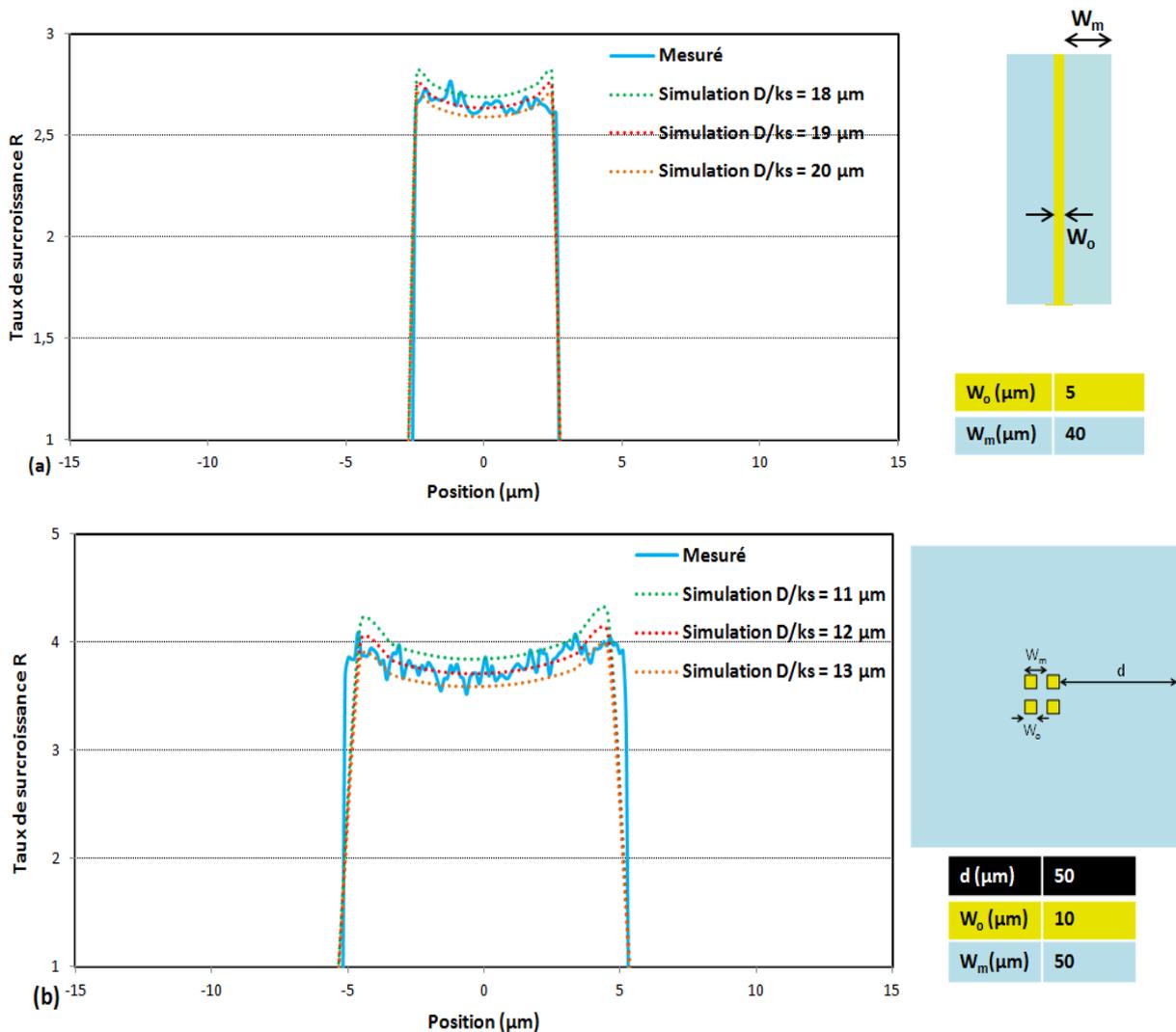


Figure 4-12 : Taux de surcroissance  $R$  dans la zone SAG d'une épitaxie sélective de GaN (Aec2701) mesuré par AFM et simulés (a) pour un motif « bandes » ( $W_o = 5 \mu\text{m}$  ;  $W_m = 40 \mu\text{m}$ ) et (b) pour un motif « 2x2 » ( $W_o = 10 \mu\text{m}$  ;  $W_m = 50 \mu\text{m}$  ;  $d = 50 \mu\text{m}$ ).

L'ensemble des valeurs déterminées dans ce travail est en accord avec la littérature, et en particulier avec les résultats obtenus par Shioda et. al [77] qui ont montré que la longueur de diffusion des éléments III variait entre 10 et 400  $\mu\text{m}$  pour des conditions de croissance similaires aux nôtres. Rappelons que la longueur de diffusion est grandement dépendante des conditions de température et de pression de la croissance.

Nous sommes donc parvenus à réaliser des croissances sélectives de couches de GaN et mis en évidence l'influence de la température et de la vitesse de croissance sur la sélectivité. Des conditions de croissance de barrières GaN ont ainsi été mises au point. Nous avons également démontré une méthode permettant de déterminer la vitesse de croissance loin de tout motif diélectrique qui nous autorise à remonter à la valeur de la longueur de diffusion du Ga dans différentes conditions de croissance. Le modèle utilisé, bien que perfectible, s'est montré suffisamment élaboré pour retrouver les valeurs de  $D/k_s$  publiées dans la littérature.

### ➤ *Épitaxie sélective de l'alliage InGaN*

Dans la suite de cette étude, nous allons nous intéresser à l'alliage ternaire InGaN et à l'impact de la SAG sur celui-ci avant de passer aux structures à multipuits quantiques épitaxiées sélectivement.

Le cas idéal pour permettre la modélisation de la croissance sélective d'un alliage ternaire est de connaître les longueurs de diffusion des deux binaires qui le composent. Cependant, il ne nous est pas possible d'épitaxier le binaire InN. En effet, la croissance du nitrure d'indium est possible par MOVPE avec une température assez faible de la chambre de réaction, inférieure à 650 °C, et même dans ces conditions la formation d'indium métallique est souvent observée [116] [117]. Cela représente un frein à la méthode classique de détermination de la longueur de diffusion de nos espèces précurseurs car les puits InGaN de nos structures sont réalisés à des températures de croissance supérieure à 700 °C.

Puisque la croissance d'InN n'est pas possible, nous nous sommes concentrés sur la croissance du ternaire InGaN pour essayer de déterminer une longueur de diffusion effective de Ga+In. Pour cela, nous avons tout d'abord épitaxié une couche épaisse d'InGaN de référence sur une couche tampon de GaN déposée sur un substrat saphir dans les conditions suivantes :

- \_ Une température de croissance de 805 °C
- \_ Une pression de réacteur de 200 mbar
- \_ Un rapport V/III de 5130
- \_ Un flux de précurseurs TEGa et TMIIn de 24 sccm et 75 sccm respectivement
- \_ Le diazote comme gaz porteur avec un débit de 5 l/min

Ces mêmes conditions ont ensuite été appliquées pour une croissance SAG. Dans le détail, après une préparation de la surface avec un mélange  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  (1,5l/min et 5l/min respectivement) de 20 minutes à 950 °C, nous déposons une couche de GaN à 1150 °C pendant 5 minutes avant d'entreprendre la croissance du ternaire InGaN. Cette couche GaN de nucléation d'épaisseur nominale d'environ 50 nm nous permet de démarrer la croissance de l'alliage sur une interface connue puisqu'étudiée dans le paragraphe précédent, sans dépasser du masque, mais également de faciliter la comparaison avec notre échantillon de référence. Notons également que ces conditions seront celles appliquées pendant la croissance sélective des puits InGaN.

Cependant, comme le montrent les spectres de diffraction des rayons X en  $\omega - 2\theta$  selon le plan (002) des deux échantillons (figure 4-13), nous ne sommes pas parvenus à déposer une couche InGaN par SAG alors que le profil diffracté de notre échantillon référence présente bien un pic attribué à une couche ternaire avec 16% d'indium. De même en photoluminescence, alors que notre échantillon référence émet un pic très intense à 447 nm, nous n'observons qu'un pic émis vers 360 nm pour notre échantillon SAG et provenant du GaN.

L'analyse de la surface au MEB nous confirme ce que les caractérisations optiques nous amenaient à penser : la croissance sélective n'a pas eu lieu. Nous observons tout de même dans nos motifs de recroissance des îlots de matériaux comme on peut le voir sur les images MEB reportées sur la figure 4-14.

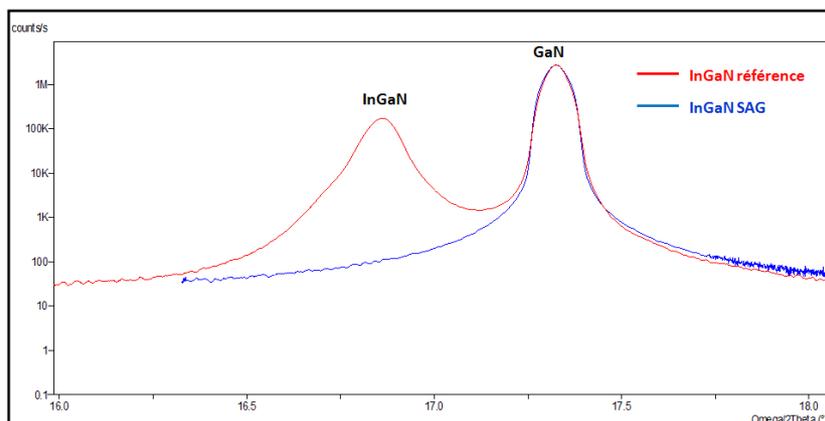


Figure 4-13 : Spectres de diffraction en  $\omega - 2\theta$  ( $K\alpha = 0,1541$  nm) de deux croissances d'un alliage InGaN. Pour la SAG, seul un pic attribué au GaN est présent alors que l'échantillon référence épitaxié dans les mêmes conditions possède un pic attribué à une couche  $In_{16}Ga_{83}N$ .

Dans les plus petits motifs de notre masque ( $W_0 = 3$  ou  $5 \mu\text{m}$ ), nous n'observons pas de véritable croissance, mais des îlots de matériaux dont il nous est impossible de déterminer la composition chimique et en particulier s'il s'agit d'InN ou d'InGaN. Dans les ouvertures de  $10 \mu\text{m}$  et plus, le dépôt s'homogénéise proportionnellement à l'augmentation de  $W_0$ . Les mesures AFM n'apportent aucune information exploitable permettant de conclure sur les épaisseurs déposées.

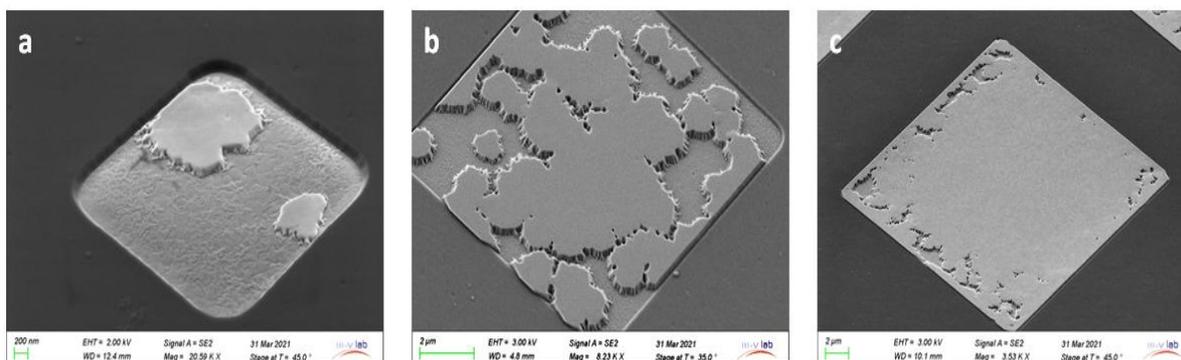


Figure 4-14 : Images MEB d'îlots d'InGaN dans des zones de recroissance de dimensions  $3 \mu\text{m}$  (a),  $10 \mu\text{m}$  (b) et  $20 \mu\text{m}$  (c). La coalescence des îlots est meilleure dans les plus grandes ouvertures.

Afin de savoir si la croissance sélective est perturbée par la reprise d'épitaxie ou bien par les conditions de croissance appliquées nous avons poursuivi cette étude sur le réacteur vertical CCS. De la même façon, nous avons épitaxié des couches InGaN dans des conditions identiques en épitaxie MOVPE standard et en SAG. En amont de la SAG, nous avons épitaxié une couche tampon de GaN sur substrat saphir et qui a été replacée dans le réacteur en

même temps que le « template » avec masque. Un recuit de 20 minutes sous atmosphère  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  à 850 °C a été réalisé avant la croissance épitaxiale. Avec cet essai nous pourrions voir l'impact de la recroissance sans effet du  $\text{SiO}_2$ .

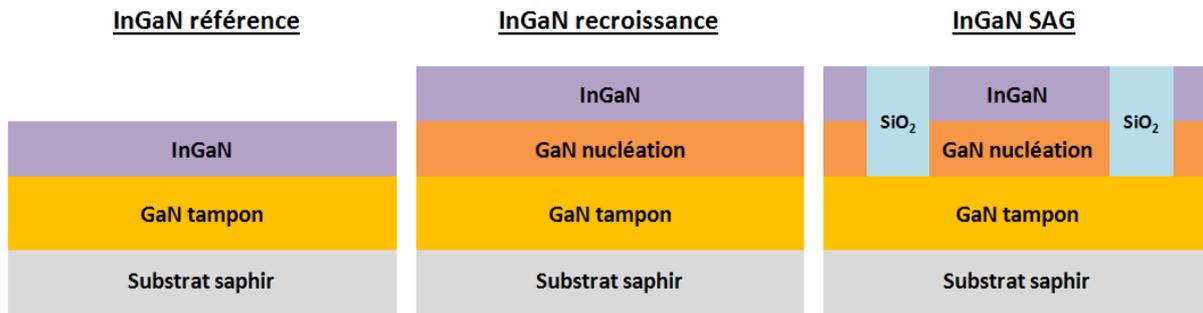


Figure 4-15 : Représentations schématiques des structures InGaN référence épitaxiée en une étape sur substrat saphir, InGaN recroissance sur couche tampon GaN, et InGaN SAG épitaxiée sur un « template » GaN.

Voici les conditions de croissance appliquées pour ces couches InGaN :

- \_ Une température de croissance de 805 °C
- \_ Une pression de réacteur de 266 mbar
- \_ Un rapport V/III de 5000
- \_ Un flux de précurseurs TMGa et TMIIn de 5 sccm et 400 sccm respectivement
- \_ Le diazote comme gaz porteur avec un débit de 28 l/min

Cette fois, la croissance s'est déroulée correctement, comme le confirme l'analyse par la diffraction X et le pic d'émission obtenu en photoluminescence. La vitesse de croissance dans ces conditions est bien plus élevée que pendant nos essais dans le réacteur horizontal.

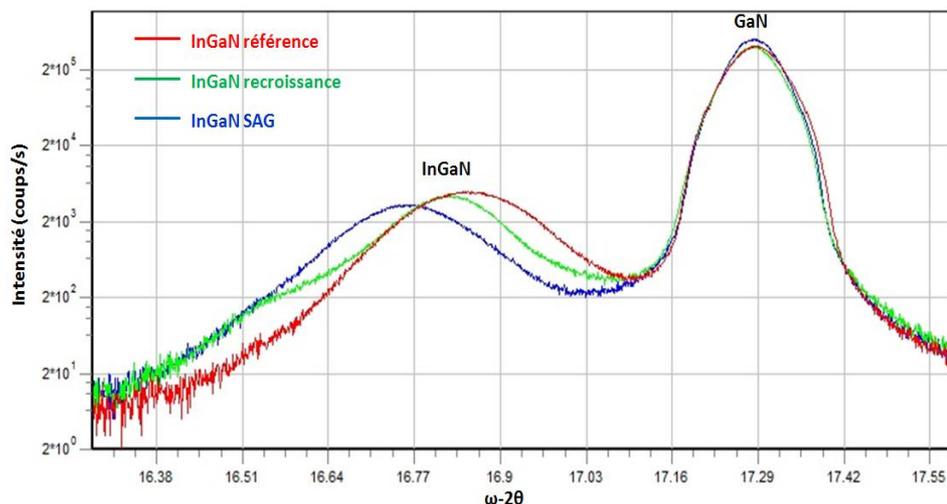


Figure 4-16 : Spectres de diffraction en  $\omega - 2\theta$  ( $K\alpha = 0,1541$  nm) selon le plan (002) d'un alliage InGaN épitaxié par MOVPE standard sur saphir (rouge) par recroissance sur GaN (vert) et en croissance sélective sur un « template » (bleu). Les conditions d'épitaxie entraînent un décalage angulaire du pic du ternaire InGaN.

Nous notons tout de même un décalage du pic de diffraction du ternaire InGaN par rapport à la référence. Ainsi, alors que l'échantillon référence sur substrat saphir possède une concentration en indium de 13,9 %, celle-ci augmente à 16,5 % pour l'échantillon de recroissance sur un substrat GaN et même jusqu'à 18,8 % dans le cas de la SAG sur un « template ». Cette évolution de la composition chimique peut-être attribuée soit à un changement de la contrainte dans les couches déposées en recroissance et SAG, soit par une différence d'incorporation d'indium dans la couche (induite par exemple par une différence

importante de la vitesse de croissance<sup>1</sup>). En effet, l'intensité relative des pics diffractés démontre que l'épaisseur de la couche ternaire est plus faible dans les échantillons recroissance et SAG, ce qui est confirmé en interférométrie en lumière blanche par une épaisseur deux fois plus grande pour l'échantillon de référence que les deux autres. Nous confirmons ainsi que les quantités de matériaux déposés en SAG dépendent directement de la nature de l'interface avec le « template », qui est différente de l'interface obtenue lorsque ces mêmes matériaux sont déposés sur une couche tampon de GaN sans interruption de croissance.

Une comparaison des images obtenues par AFM (figure 4-17) nous renseigne également sur l'impact que peut avoir la croissance sélective sur la morphologie de surface de la couche ternaire. Comme attendu suite aux résultats de diffraction X, nous ne retrouvons pas la morphologie de la référence sur les deux autres échantillons. La morphologie de surface est également très différente entre la couche déposée en recroissance sur GaN et celle en SAG. Dans le premier cas la couche semble être composée d'agrégats tandis qu'avec la SAG nous retrouvons une surface plus proche de la référence mais avec plus de défauts apparents. Cela démontre une certaine influence du procédé technologique du « template » sur la qualité des couches ré-épitaxiées. Nous supposons que l'étape de gravure mise en place pour ouvrir le masque diélectrique grave également la surface de la couche tampon GaN et des oxydes qui s'y forment et participerait à créer une meilleure interface au moment de la SAG que lors d'une simple recroissance.

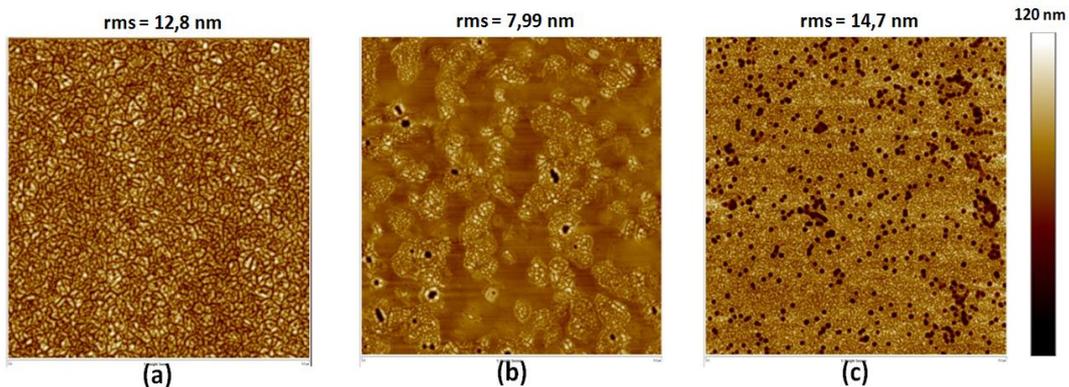


Figure 4-17 : Images AFM en champ  $5 \times 5 \mu\text{m}$  d'une couche InGaN sur GaN déposée par MOVPE standard sur substrat saphir (a), en recroissance sur une couche tampon de GaN (b) et en SAG sur un « template » GaN (c).

En plus d'une surface dégradée, la croissance de la couche ternaire InGaN n'a pas été sélective car nous retrouvons un dépôt amorphe sur le masque. De plus, nous observons autour du masque diélectrique une zone de quelques micromètres où la couche déposée est plus épaisse que sur le reste du substrat. La délimitation de cette zone est visible sur l'image MEB faite aux abords de la silice sur la figure 4-18.

Nous ne sommes donc pas parvenus à déposer sélectivement des couches InGaN SAG avec une qualité satisfaisante qui nous permettrait d'appréhender comment la SAG peut impacter la croissance de structures à multipuits quantiques, ni même d'obtenir une longueur de diffusion effective pour les éléments In+Ga du fait de la non sélectivité des couches. Une étude complète serait nécessaire pour comprendre les phénomènes régissant la croissance de couches épaisses d'InGaN et de les transposer à la SAG des multipuits quantiques. De plus, pour obtenir des résultats exploitables les conditions de croissance

<sup>1</sup> Ce phénomène est reporté dans la littérature [118] et est couramment utilisé pour augmenter l'incorporation d'indium dans les puits InGaN.

doivent être les mêmes pour les deux matériaux. Or nous ne sommes pas parvenus à croître une couche ternaire avec une vitesse de croissance réduite dans le réacteur horizontal. Enfin, les mécanismes de croissances du ternaire InGaN sont très différents entre une couche épaisse et les puits de nos structures. Nous n'avons donc pas souhaité développer davantage cette étude afin de nous concentrer sur la SAG de la structure MQW complète.

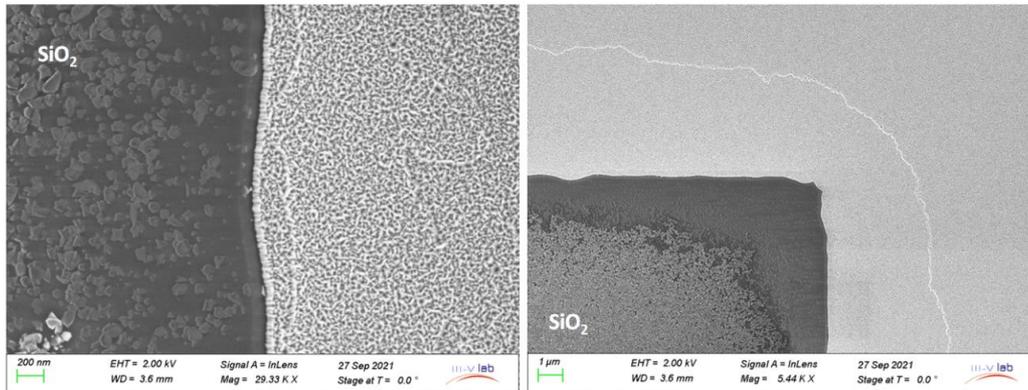


Figure 4-18 : Images MEB d'une couche InGaN déposée par SAG-MOVPE. La qualité cristalline est faible aussi bien à l'intérieur d'une ouverture qu'aux abords du masque. Un dépôt amorphe est présent sur le masque démontrant une faible sélectivité.

Nous pouvons tout de même conclure dans cette partie que la préparation de la surface pendant le procédé de fabrication des « templates » joue un rôle crucial sur la morphologie des couches épitaxiées sélectivement. Et aussi, à partir de la diffraction des rayons X, qu'une recroissance entraîne une composition en indium ou bien un état de contrainte différent dans la couche ternaire en comparaison de notre référence épitaxiée avec les mêmes conditions.

### ➤ Épitaxie sélective des multipuits quantiques InGaN/GaN

Après l'étude de la croissance sélective de couches épaisses de GaN et d'InGaN, intéressons-nous désormais à la SAG des multipuits quantiques InGaN/GaN.

En premier lieu, nous avons réalisé un recuit sous  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  à 950 °C pendant 20 minutes, avant de déposer une couche de GaN nucléation à 1150 °C pendant une minute avec des conditions identiques à l'échantillon Aec2584. Les multipuits quantiques sont ensuite déposés avec des conditions de croissance bien connues dans notre réacteur horizontal et pour lesquelles nous connaissons les caractéristiques des couches. Les principales conditions de croissance de la structure sont reportés sur le tableau 4-4. Comme pour la croissance du ternaire massif InGaN, nous avons épitaxié cette structure par recroissance sur une couche tampon GaN sans masque diélectrique, et par SAG sur un « template » afin de les comparer à nos références sur substrat saphir.

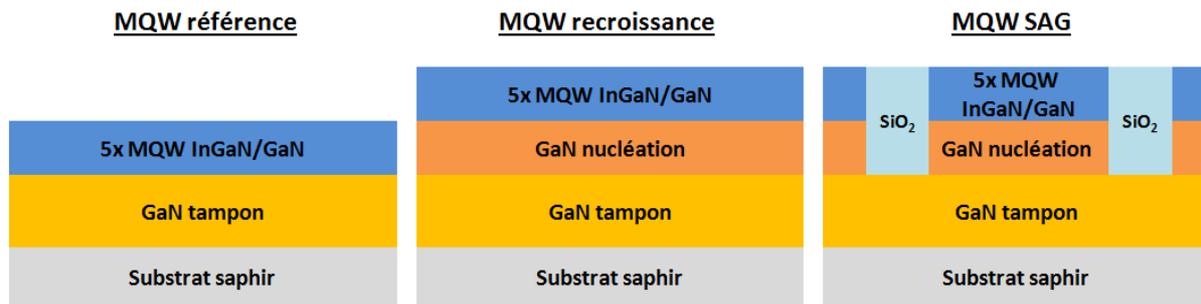


Figure 4-19 : Représentations schématiques des structures MQW référence épitaxiée en une étape sur substrat saphir, MQW recroissance sur couche tampon GaN, et MQW SAG épitaxiée sur un « template » GaN.

Le premier point à relever est l'excellente sélectivité obtenue avec ces conditions de croissance : aucun dépôt n'a été observé sur le masque même pour les motifs avec un taux de diélectrique important. Or les conditions de croissance appliquées ici sont les mêmes que pour les couches épaisses InGaN présentées précédemment et pour lesquelles on observe une sélectivité quasi nulle. Cette constatation montre une fois de plus la complexité du phénomène SAG, où il faut prendre en compte l'atmosphère résiduelle dans la chambre de croissance avant la croissance des puits.

Couche	Température (°C)	Pression (mbar)	Gaz porteur	Précurseur III et flux (sccm)	Rapport V/III
Barrières GaN	975	350	N <sub>2</sub>	TEGa 16	1430
Puits InGaN	805	100	N <sub>2</sub>	TEIn/TEGa 75/16	5560
GaN nucléation	1150	50	H <sub>2</sub>	TMGa 10,6	33000

*Tableau 4-4 : Conditions de croissance initiales appliquées aux couches de la structure MQW InGaN/GaN réalisées par SAG-MOVPE.*

Comme dans le cas des couches InGaN épaisses, les spectres de diffraction aux rayons X montrent une évolution de la structure entre l'échantillon référence et les deux autres. Ainsi, l'épaisseur d'un couple puits+barrière, aussi appelée période du multipuits, est plus faible lorsque les structures sont réalisées par recroissance sur GaN ou en SAG sur un « template ». Les spectres de diffraction des trois échantillons sont reportés sur la figure 4-20, sur laquelle les pics sont référencés. On désigne par SR (pour super réseau) les pics associés à la diffraction des rayons X sur les multipuits quantiques. Par convention, les pics du super réseau ayant un angle plus faible que le pic de diffraction de l'ordre 0 sont négatifs et ceux avec un angle supérieur sont positifs. Les pics sont très peu définis ce qui signifie que les interfaces dans notre structure réalisée avec ces conditions de croissance ne sont pas de bonne qualité (*i.e.* fluctuent beaucoup). Nous verrons dans la suite de ce chapitre comment les conditions de croissance peuvent permettre d'obtenir des spectres de rayons X de meilleure qualité.

A partir de la simulation des spectres des échantillons référence et recroissance on peut accéder à l'épaisseur des couches barrières et puits, dont les valeurs sont reportées dans le tableau 4-5. On pose comme hypothèse pour la simulation que la concentration en indium est supérieure d'environ 2 % en recroissance par rapport à l'échantillon de référence comme dans le cas de la SAG de couches d'InGaN. On observe que l'épaisseur des puits InGaN, mais aussi des barrières GaN, sont tous les deux plus faibles pour l'échantillon recroissance d'environ 10% et participent donc de manière égale à la diminution de la période. La simulation n'a pas été réalisée sur l'échantillon SAG car le faisceau de rayons X recouvre une partie du masque diélectrique et des zones SAG ce qui peut perturber l'analyse, mais le spectre de diffraction est très similaire à celui de l'échantillon de recroissance.

Échantillon	Période (nm)	Concentration en indium (%)	Épaisseur barrières GaN (nm)	Épaisseur puits InGaN (nm)
MQW référence	7,3	11	6,2	1,1
MQW recroissance	6,8	13	5,8	1

*Tableau 4-5 : Période (mesurée) et épaisseurs (simulées) par diffraction de rayons X des puits et barrières des échantillons MQW référence et MQW recroissance.*

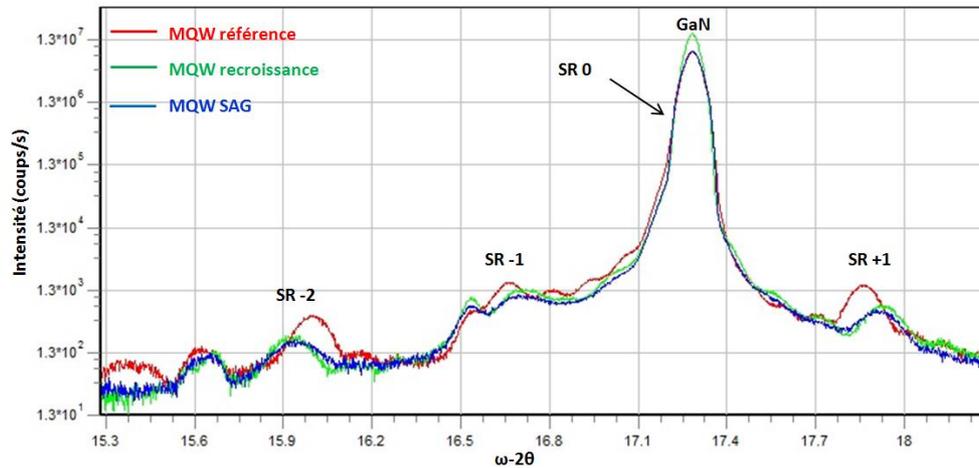


Figure 4-20 : Spectres de diffraction des rayons X en  $\omega - 2\theta$  ( $K\alpha = 0,1541$  nm) selon le plan (002) de structures MQW InGaN/GaN réalisées sur substrat saphir (rouge), par recroissance sur une couche tampon GaN (vert) et par épitaxie sélective (bleu).

L'échantillon de référence émet un pic de photoluminescence à 416 nm, tandis que l'émission des deux autres échantillons se situe à une valeur plus basse de 405 nm. Cela est cohérent pour des épaisseurs de puits quantiques plus faibles. L'état de surface de la structure est quant à lui bien différent selon le type de croissance. Avec une recroissance simple, la morphologie observée à l'AFM est équivalente à ce que l'on obtient habituellement lors d'une croissance sur substrat saphir. Celle-ci est cependant bien plus endommagée dans le cas de la SAG (figure 4-21), démontrant un impact du procédé de fabrication à considérer au moment de réaliser les « templates ». La rugosité mesurée (rms) est tout de même faible dans les trois cas et inférieure à 4 nm. Des essais ont été menés en variant le temps de dépôt de la couche GaN nucléation dans le cas de la SAG sans conséquences observables sur les caractérisations considérées ici.

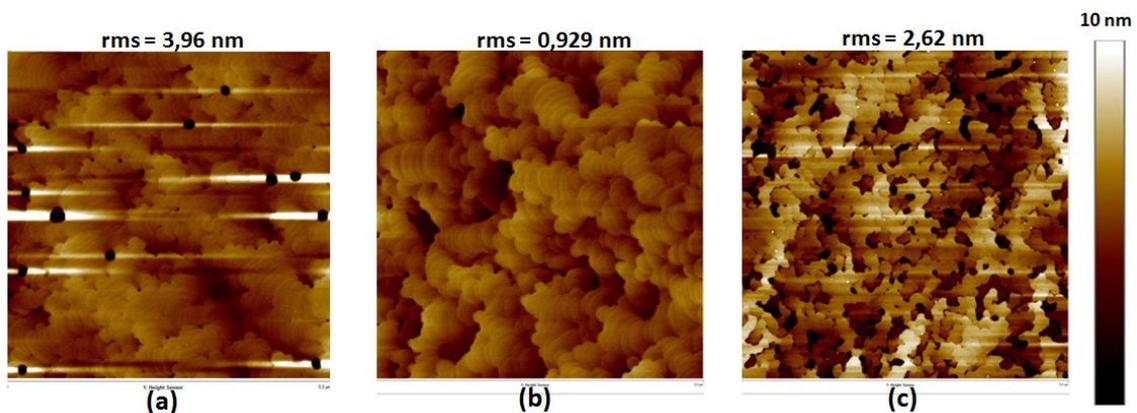


Figure 4-21 : Images AFM en champ  $5 \times 5 \mu\text{m}$  d'une structure MQW InGaN/GaN déposée sur substrat saphir (a), par recroissance sur une couche tampon GaN/saphir (b) et par SAG sur un « template » GaN (c).

Les observations MEB affichées ci-dessous (figure 4-22) montrent un taux de dislocations très élevé dans les ouvertures SAG, qui s'accroît lorsque la densité de diélectrique augmente. On peut également apercevoir sur ces images la formation de facettes en bordure du masque. Une observation sur la tranche d'un motif nous permet de retrouver un angle de  $62^\circ$  entre le diélectrique et le cristal identique à ce qui était observé dans le cas de la croissance sélective de GaN, ce qui signifie que les facettes se forment également selon l'orientation  $\{1\bar{1}01\}$ .

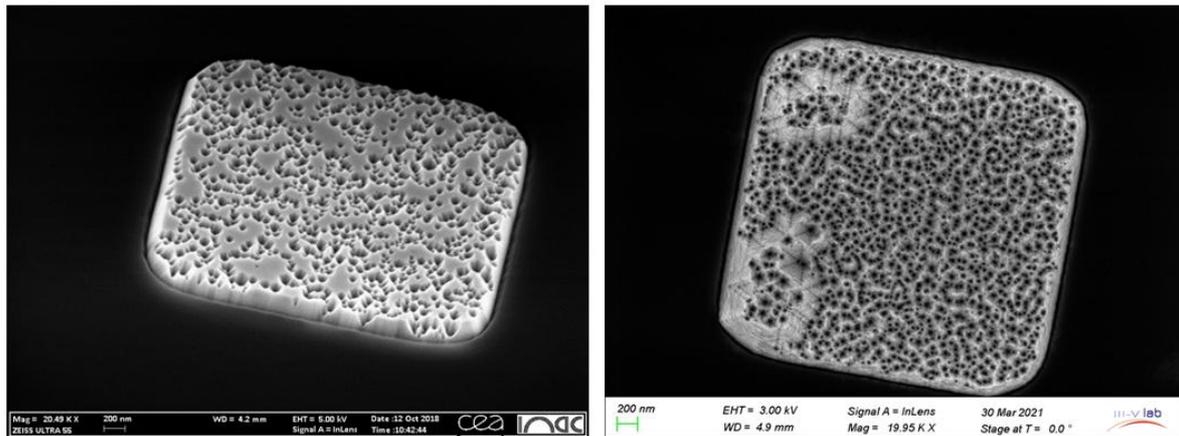


Figure 4-22 : Observations MEB de structures MQW InGaN/GaN dans des ouvertures SAG de  $3 \mu\text{m}$  éloignées de  $50 \mu\text{m}$  (gauche) et  $100 \mu\text{m}$  (droite) du bord du masque diélectrique.

Intéressons-nous maintenant à l'évolution de l'épaisseur de la structure MQW épitaxiée sélectivement en fonction de la géométrie du motif. Les mesures réalisées par AFM nous permettent de mesurer l'épaisseur totale (GaN nucléation et MQW) au sein des ouvertures de recroissances SAG, et les mêmes mesures réalisées en amont sur les recroissances de GaN nous autorisent à déduire l'épaisseur de la structure MQW. Le taux de surcroissance des multipuits quantiques peut également être déterminé puisque nous connaissons l'épaisseur de la structure nominale (mesurée par diffraction des rayons X). La figure 4-23 représente les variations d'épaisseurs et le taux de surcroissance au sein des motifs SAG en fonction de la taille des ouvertures  $W_o$  (a) et de la distance entre les ouvertures  $W_m$  (b) pour plusieurs valeurs de  $d$ .

En premier lieu il est à noter que la distance bord du masque-zones SAG  $d$  joue un rôle prépondérant sur la vitesse de croissance locale de la structure, en particulier quand les autres dimensions sont faibles. Avec une dimension  $d = 200 \mu\text{m}$ , nous obtenons un taux de surcroissance dans le motif SAG  $R = 10$ . Notre modèle VPD prévoit d'ailleurs très bien cet effet. La figure 4-23 montre que le taux de surcroissance  $R$  obtenu par la modélisation dans un motif « 2x2 » de dimensions  $W_o = 3 \mu\text{m}$  et  $W_m = 10 \mu\text{m}$  est jusqu'à 8 fois supérieur quand la distance bord du masque-ouverture SAG  $d$  passe de  $20 \mu\text{m}$  à  $200 \mu\text{m}$ .

Nous remarquons aussi que pour une valeur  $W_m = 50 \mu\text{m}$  il est possible d'atteindre des taux de surcroissance identiques avec des géométries très différentes de masque (figure 4-23 (a)), ce qui ne semble pas être le cas si l'ouverture de la zone SAG est fixée à  $W_o = 3 \mu\text{m}$  (figure 4-23 (b)). Nous observons également sur le graphique (b) un maximum de surcroissance des MQW qui apparaît pour des valeurs  $W_m$  relativement faibles. Pour l'instant, nous n'avons pas d'explication physique et cet effet n'est pas prévu par des modèles simples. Cela pourrait être dû au fait que pour déterminer l'épaisseur des MQW épitaxiés dans les motifs SAG, nous mesurons l'épaisseur totale par AFM à laquelle nous retirons une épaisseur correspondante à la couche de GaN qui précède la croissance des puits. L'épaisseur de cette couche de nucléation, déposée à  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 1 minute est estimée à partir de nos références épitaxiées dans les mêmes conditions mais pour des durées bien plus importantes. Nous avons vu que ces couches références avaient une épaisseur supérieure au diélectrique et que la vitesse de croissance était fortement impactée par le facettage du cristal. Or, la couche de nucléation GaN d'une minute a une épaisseur plus faible que le masque et la vitesse de croissance que nous considérons peut être légèrement erronée pour certains motifs.

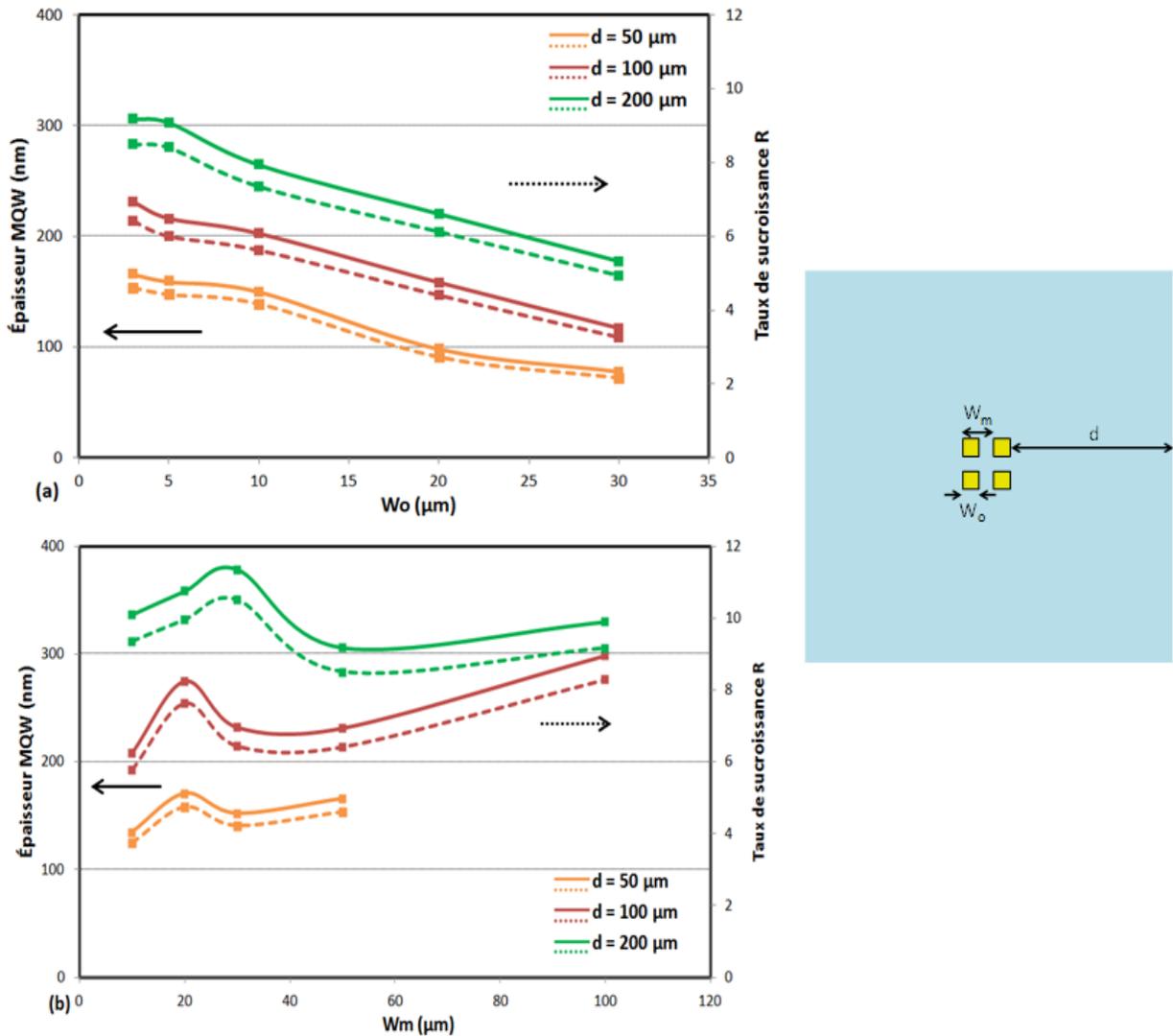


Figure 4-23 : Épaisseurs de structure MQW InGaN/GaN mesurées par AFM et taux de surcroissance effectifs dans des zones de motifs « 2x2 » pour  $W_m = 50 \mu\text{m}$  (a) et  $W_o = 3 \mu\text{m}$  (b).

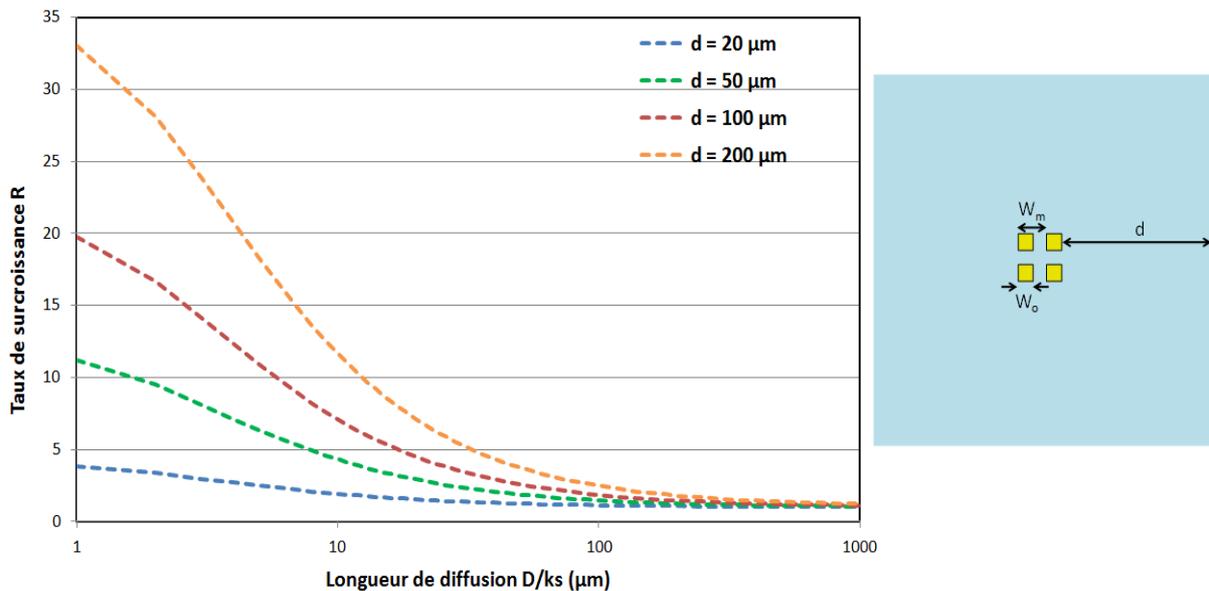


Figure 4-24 : Taux de surcroissance  $R$  simulé en fonction de la longueur de diffusion  $D/ks$  des précurseurs d'éléments III dans un motif « 2x2 » de dimensions  $W_o = 3 \mu\text{m}$  et  $W_m = 10 \mu\text{m}$  pour différentes valeurs de la distance  $d$ .

Les taux de surcroissance  $R$  déterminés à partir de ces mesures AFM sont ensuite

comparés aux valeurs obtenues par la modélisation (figure 4-24) afin de déduire la longueur de diffusion effective de la structure MQW épitaxiée sélectivement dans les conditions de croissance reportées dans le tableau 4-4. Les courbes reportées sur les figures 4-25 et 4-26 représentent les taux de surcroissance en fonction de la longueur de diffusion  $D/k_s$  pour des motifs « 2x2 », (figure 4-25) pour une distance inter-ouverture  $W_m$  fixe de 50  $\mu\text{m}$ , et (figure 4-26) pour des tailles d'ouvertures  $W_o$  de 3  $\mu\text{m}$ . Dans les deux cas la dimension  $d$  est de 50  $\mu\text{m}$ . Les taux de surcroissance de nos MQW épitaxiés sélectivement sont représentés par un point pour chaque géométrie de motif.

Nous obtenons ici une longueur de diffusion effective  $D/k_s = 12\mu\text{m} \pm 3\mu\text{m}$  pour l'intégralité de la structure puits InGaN et barrières GaN. Cette valeur est logiquement proche de ce que nous obtenions pour la croissance sélective de GaN dans l'échantillon Aec2701 puisque notre structure est majoritairement composée de barrières GaN. La plus grande dispersion observée sur la figure 4-25 est représentative de la limite de notre logiciel de modélisation. En effet, les motifs représentés ici sont plus grands que sur la figure 4-26, et donc la fenêtre de calcul l'est tout autant. Le nombre de points de calcul à l'intérieur d'une ouverture SAG est donc plus faible dans ce cas.

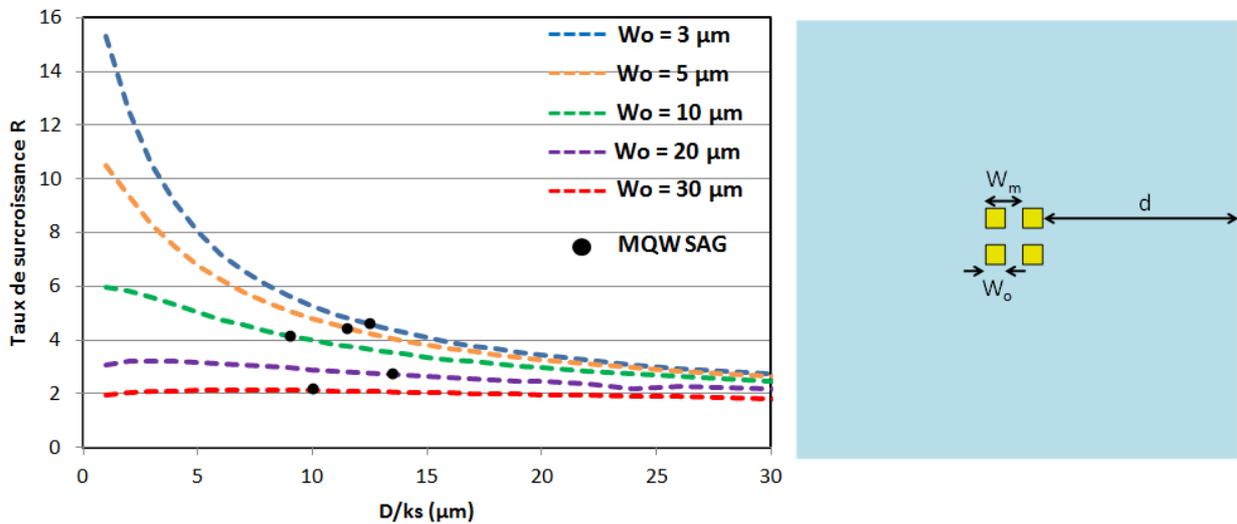


Figure 4-25 : Taux de surcroissance  $R$  simulé en fonction de la longueur de diffusion  $D/k_s$  par le modèle VPD (pointillés) dans un motif « 2x2 » de dimensions  $d = 50\mu\text{m}$  et  $W_m = 50\mu\text{m}$  pour différentes ouvertures SAG  $W_o$ . Les points noirs représentent le taux  $R$  calculé pour nos structures SAG MQW InGaN/GaN.

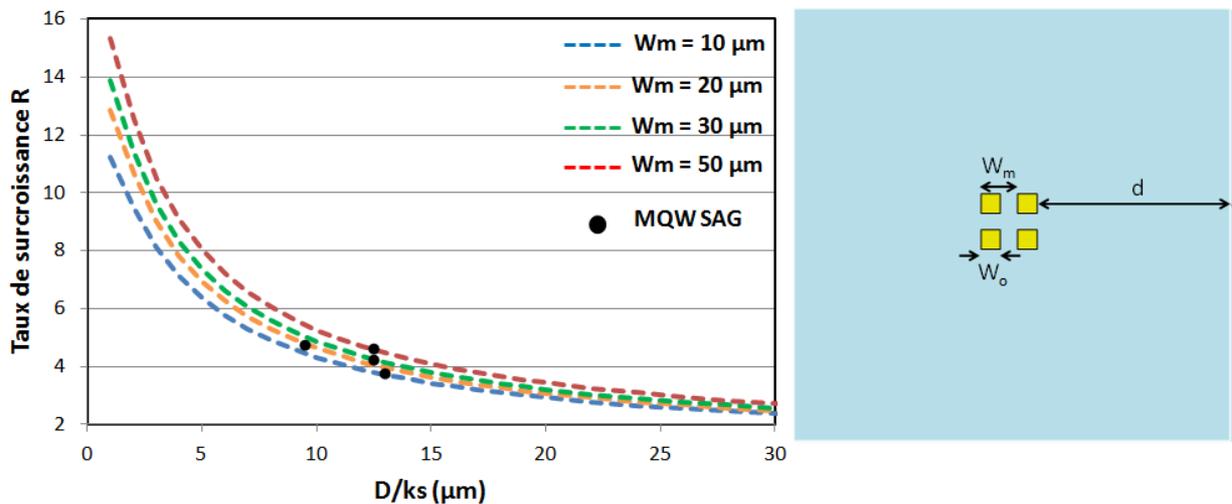


Figure 4-26 : Taux de surcroissance  $R$  simulé en fonction de la longueur de diffusion  $D/k_s$  par le modèle VPD (pointillés) dans un motif « 2x2 » de dimensions  $d = 50\mu\text{m}$  et  $W_o = 3\mu\text{m}$  pour différentes distances inter-ouvertures  $W_m$ . Les points noirs représentent le taux  $R$  calculé pour nos structures SAG MQW InGaN/GaN.

Nous sommes donc parvenus à croître sélectivement des structures à multipuits quantiques InGaN/GaN avec des conditions de croissance usuellement appliquées pour la croissance MOVPE sur substrat saphir. La recroissance induit une légère diminution en dehors du masque diélectrique de la période des multipuits quantiques et de la longueur d'onde de la structure. Cet effet est négligeable par rapport à la forte augmentation d'épaisseur de la structure induite par les motifs SAG, jusque 10 fois supérieure à la structure de référence. Cependant, la faible qualité cristalline des matériaux peut être un frein à l'exploitation de ces résultats. Nous verrons dans la suite de ce manuscrit quelles conditions de croissance peuvent nous permettre d'améliorer nos structures mais également comment celles-ci impactent la sélectivité et la longueur d'onde des structures épitaxiées.

### **4.3 : Résolution spatiale dans un motif de recroissance**

Comme nous venons de le voir, la surface de nos structures épitaxiées sélectivement est très dégradée. Les défauts émergents ont un impact certain sur l'homogénéité des structures, ainsi que les facettes cristallines qui sont observées en bordure du masque diélectrique. Nous allons donc par la suite étudier les variations d'épaisseur et de composition chimique qui peuvent être présentes au sein d'une recroissance SAG. Ainsi nous pourrons dissocier le décalage de la longueur d'onde résultant d'un effet d'augmentation de l'épaisseur des puits et barrières ou bien d'une modification de la composition en indium dans les puits quantiques.

#### **➤ Variation en épaisseur**

Nous allons dans cette partie discuter de la variation en épaisseur dans les structures à multipuits quantiques présente au sein d'une ouverture SAG et comment celle-ci peut influencer la longueur d'onde d'émission mesurée en photoluminescence.

La première approche envisagée pour accéder aux épaisseurs des puits quantiques a été la micro-diffraction des rayons X. Malheureusement, les spectres obtenus ne sont pas exploitables probablement à cause de la mauvaise qualité des couches épitaxiées sélectivement mais aussi car le faisceau n'est pas suffisamment focalisé pour cibler correctement les ouvertures SAG. De plus, cette technique ne nous permet pas d'analyser des motifs autres que ceux de type « bandes ». L'outil de caractérisation le plus fiable et adapté à notre jeu de masque est le TEM. Malheureusement le laboratoire ne dispose pas d'un tel équipement, et la préparation des échantillons pour l'observation TEM est chronophage. Il n'a donc pas été possible de caractériser l'ensemble de nos échantillons par cette technique. Nous proposons ici de nous attarder sur les analyses d'une structure MQW InGaN/GaN réalisée dans les mêmes conditions de croissance que celles exposées dans le paragraphe précédent. Quatre motifs de type « 2x2 » avec des dimensions différentes ont été observés par TEM afin de rechercher comment les dimensions du masque influencent les épaisseurs et leurs variations dans les zones SAG. Nous avons privilégié des motifs avec une ouverture  $W_o = 3 \mu m$  qui sont ceux pour lesquels la vitesse de croissance est la plus élevée (figure 4-23 (a)). La figure 4-27 présente les images TEM de ces motifs, les dimensions du masque et les épaisseurs mesurées pour chaque couche étant reportées dans le tableau 4-6. La nomenclature des motifs est définie en fonction de la géométrie du masque.

Plusieurs éléments ressortent des observations TEM réalisées, tout d'abord que les structures présentent une forte rugosité comme ce que nous avons pu constater précédemment avec les analyses MEB et AFM, et que les défauts se propagent dans l'intégralité de la structure (avec notamment l'apparition de « threading dislocations »). La morphologie est d'autant plus endommagée que la dimension  $d$  du motif est grande, et donc que la vitesse de croissance augmente. Cette information n'était pas vraiment prévisible d'après la littérature qui reporte une rugosité surfacique de multipuits quantiques plus faible avec des vitesses de croissances élevées [119]. Par ailleurs, la dégradation s'accroît au fur et à mesure de la croissance ce qui favorise la formation de "montagnes" dont l'amplitude augmente vers la surface. Cela traduit une instabilité de la croissance qui favorise l'apparition de facettes. On ne discerne d'ailleurs que quatre puits quantiques InGaN pour les motifs 100A10a et 200A10a. Pour les deux autres motifs, dont les dimensions de masque sont plus faibles, l'épaisseur du premier puits et de la première barrière sont assez faibles par rapport aux suivants.

Comme lors de la croissance sélective de GaN les facettes forment un angle de  $62^\circ$  avec le plan de croissance, signifiant que celles-ci croissent selon le plan  $\{1\bar{1}01\}$ . Les diagrammes de Wulff cinétique nous informent qu'elles possèdent donc une vitesse de croissance plus faible [111]. Il est à noter que le premier puits déposé pendant la croissance sélective n'est pas affecté par ce facettage du cristal et qu'il est moins épais que les suivants. Cet effet est peut être dû à la latence existante dans notre réacteur horizontal entre l'injection dans le réacteur du précurseur d'indium et l'homogénéisation de la phase vapeur déjà chargée en précurseur Ga. Ou encore de l'interface avec le « template » qui, comme nous l'avons vu pour la croissance sélective du ternaire InGaIn influe sur l'état de contrainte des couches. Pour résoudre ce problème on peut envisager la croissance d'une couche de GaN de quelques centaines de nanomètres dans les conditions de croissance des barrières, ou bien d'InGaIn avec une faible concentration en indium.

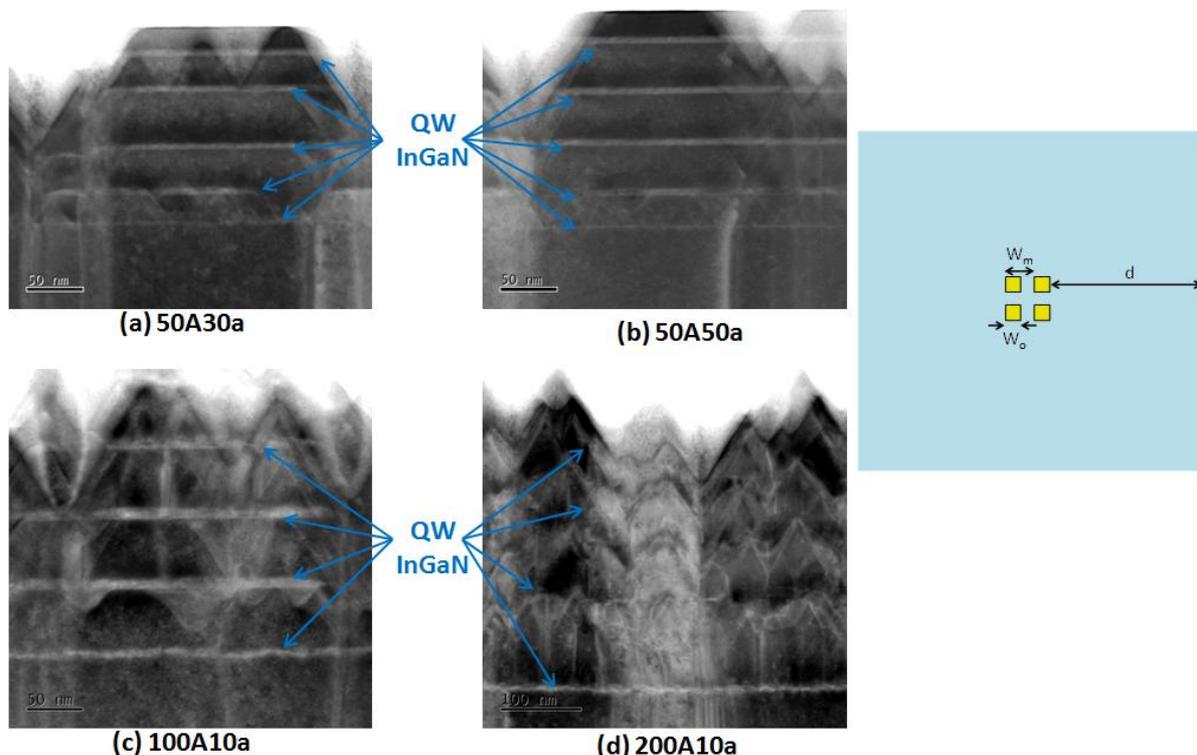
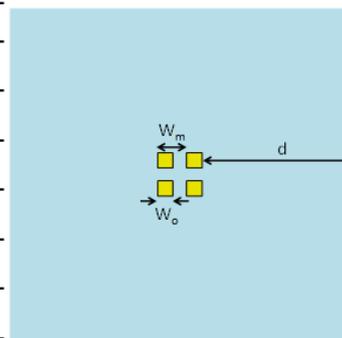


Figure 4-27 : Observations TEM en HAADF de structures MQW InGaIn/GaN épitaxiées sélectivement dans quatre motifs diélectriques « 2x2 » de dimensions (a)  $W_m = 30 \mu\text{m}$ ,  $W_o = 3 \mu\text{m}$ ,  $d = 50 \mu\text{m}$  ; (b)  $W_m = 50 \mu\text{m}$ ,  $W_o = 3 \mu\text{m}$ ,  $d = 50 \mu\text{m}$  ; (c)  $W_m = 10 \mu\text{m}$ ,  $W_o = 3 \mu\text{m}$ ,  $d = 100 \mu\text{m}$  ; et (d)  $W_m = 10 \mu\text{m}$ ,  $W_o = 3 \mu\text{m}$ ,  $d = 200 \mu\text{m}$ .

	50A30a	50A50a	100A10a	200A10a
Dimensions motifs ( $\mu\text{m}$ )	$W_o$	3	3	3
	$W_m$	30	50	10
	$d$	50	50	100
Épaisseur totale (nm)	179	204	236	364
GaN 5 (nm)	20	23	NA	NA
InGaN 5 (nm)	6	7	NA	NA
GaN 4 (nm)	32	38	38	12
InGaN 4 (nm)	6	6	8	6
GaN 3 (nm)	44	48	54	22
InGaN 3 (nm)	5	6	9	7
GaN 2 (nm)	35	37	56	35
InGaN 2 (nm)	6	6	7	10
GaN 1 (nm)	25	32	52	109
InGaN 1 (nm)	2	2	6	5



*Tableau 4-6 : Épaisseurs des couches dans les structures MQW InGaN/GaN épitaxiées sélectivement relevées par observation TEM.*

La mesure des épaisseurs au sein des motifs s'en trouve perturbée et certaines n'ont pu être obtenues quand la densité de défauts présents dans la structure était trop importante. Il n'est ainsi pas possible de déterminer avec précision les épaisseurs des derniers puits quantiques dans les plus grands motifs. L'épaisseur entre deux puits ou deux barrières au sein d'un motif peut varier assez significativement et donc parasiter la compréhension de l'effet SAG sur les structures. Pour chaque motif les épaisseurs ont été mesurées en deux points afin de déterminer une valeur moyenne de chaque couche. L'épaisseur totale de la structure au sein des ouvertures SAG mesurée ici est en accord avec les mesures réalisées par AFM ce qui justifie l'utilisation de cette technique pour accéder à l'épaisseur totale de la structure dans un nombre de motifs plus important.

Nous allons désormais nous attarder plus en détail sur les mesures effectuées pour chaque couche et pour l'intégralité de la structure. Cela nous permettra de voir comment la géométrie des motifs influence la SAG.

Le tableau 4-7 répertorie les taux de surcroissance  $R$  (donc l'augmentation de l'épaisseur dans les zones SAG par rapport à la structure de référence) pour l'ensemble de la structure MQW. Les taux de surcroissance moyens et maximaux des puits quantiques InGaN ont été calculés en prenant comme référence les épaisseurs de la croissance hors SAG déterminées par diffraction de rayons X. Les valeurs des longueurs de diffusion associées  $D/k_s$  déduites pour ces taux de surcroissance avec notre modèle sont également reportées. Les surcroissances mesurées par TEM sont légèrement plus élevées que celles présentées dans les courbes de la figure 4-23, et les longueurs de diffusion déterminées ici sont un peu plus faibles, car il faut prendre en considération que la modélisation calcule le taux de surcroissance  $R$  au centre de la zone SAG contrairement aux observations très locales du TEM. Cependant, il n'est pas possible de remonter à la longueur de diffusion de l'élément indium même en connaissant celui du gallium dans les conditions de croissance de la barrière car les conditions de croissance varient fortement entre chaque couche. Par exemple la température et le débit total d'éléments III, et donc le rapport V/III, sont modifiés entre la croissance des barrières et celle des puits.

	50A30a	50A50a	100A10a	200A10a
$W_o$	3	3	3	3
<b>Dimensions motifs (<math>\mu\text{m}</math>)</b>				
$W_m$	30	50	10	10
$d$	50	50	100	200
<b>Taux de surcroissance R des multipuits quantiques</b>	4,87	5,56	6,42	9,90
<b>Longueur de diffusion <math>D/k_s</math> des multipuits quantiques (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	10	9,5	11,5	12,5
<b>Taux de surcroissance R moyen des puits InGaN</b>	4,55	4,90	6,82	6,37
<b>Longueur de diffusion <math>D/k_s</math> moyen des puits InGaN (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	11,5	11	10,5	23
<b>Taux de surcroissance R maximal des puits InGaN</b>	5,45	6,36	8,18	9,09
<b>Longueur de diffusion <math>D/k_s</math> maximale des puits InGaN (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	8,5	7,5	8	14

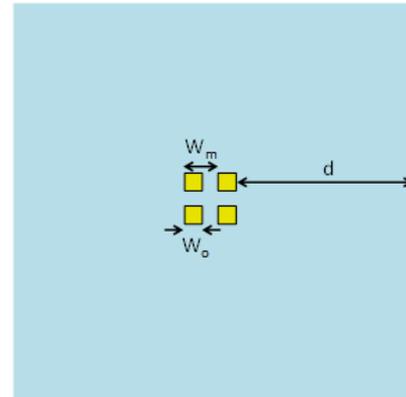


Tableau 4-7 : Taux de surcroissance  $R$  calculés à partir des épaisseurs mesurées par TEM, et longueurs de diffusion  $D/k_s$  associées déterminées par modélisations VPD.

On confirme également grâce à ces observations TEM l'effet prédominant de la distance entre les ouvertures et le bord du masque  $d$  de nos motifs devant le pas entre les ouvertures  $W_m$  puisque le taux de surcroissance de la structure complète dans les zones SAG est bien plus élevé pour les motifs 100A10a et 200A10a. L'épaisseur moyenne des puits InGaN est multipliée d'un facteur 4,5 au minimum dans le plus petit motif observé, ce qui doit théoriquement nous permettre d'atteindre des longueurs d'onde bien plus importantes que la structure de référence hors SAG.

Nous avons donc vu que les recroissances dans nos zones SAG présentent une forte rugosité qui résulte du facettage du cristal en cours de croissance. Cela entraîne une variation locale importante de l'épaisseur des couches, et potentiellement de la longueur d'onde d'émission. Ces variations ont lieu à des échelles très faibles puisque les longueurs caractéristiques dans le motif 200A10a sont de l'ordre de la centaine de nanomètres. Les mesures de micro-photoluminescence ont une résolution spatiale bien plus grande et nous donneront ainsi accès à une longueur d'onde moyenne dans les motifs. Mais la longueur d'onde est aussi dépendante de la concentration en indium. Nous allons donc désormais voir comment les effets SAG influencent celle-ci.

### ➤ Variation en composition

Une des interrogations concernant la croissance sélective de couches avec un alliage ternaire InGaN concerne un effet possible de la SAG sur la composition chimique au sein des motifs de croissance. Comme expliqué plus tôt dans ce manuscrit, il est assez complexe d'accéder avec précision à la concentration en indium des structures MQW InGaN/GaN par exemple à l'aide de la diffraction de rayons X, si l'on ne connaît pas les épaisseurs respectives des puits et barrières.

Nous avons vu précédemment que la recroissance d'une couche InGaN épaisse induit une modification du spectre de diffraction X par rapport à une structure référence sur substrat saphir, mais cela ne suffit pas à certifier qu'une variation de composition a lieu pendant la SAG. De plus, la mesure de micro-photoluminescence sur ces mêmes couches épaisses ne montre pas de décalage du pic d'émission dans les ouvertures du masque. Mais la non-sélectivité observée lors de la croissance des couches épaisses InGaN supprime les effets SAG.

Concernant les structures à multipuits quantiques, la question portant sur une possible fluctuation de la composition chimique est primordiale puisqu'elle permettrait de mieux appréhender comment un masque diélectrique influence la structure et donc la longueur d'onde émise par le matériau. Une observation TEM des structures couplée à une analyse EDX permet d'accéder à la composition dans les puits InGaN. Dans des conditions de mesures idéales, la barre d'erreur sur la quantification de la concentration en indium dans les puits peut avoisiner les 2 %. Une analyse qualitative est tout de même possible en comparant les profils obtenus dans les différents motifs étudiés. La figure 4-28 présente les cartographies EDX des éléments Ga, N et In pour le motif « 2x2 » 50A30a ( $W_o = 3 \mu\text{m}$  ;  $W_m = 30 \mu\text{m}$  ;  $d = 50 \mu\text{m}$ ) déjà analysé par TEM dans le paragraphe précédent, ainsi que le profil de compositions de ces éléments le long de la structure. Rappelons que l'EDX permet de déterminer la composition chimique si les puits quantiques ne sont pas trop fins pour éviter tout artefact de mesure lié à l'environnement et si ceux-ci sont homogènes en profondeur. Cette technique d'analyse donne accès à la composition de façon très locale, et comme nos structures présentent une forte rugosité nous avons réalisé des mesures en deux points des motifs puis nous faisons une hypothèse sur l'homogénéité en concentration.

Le tableau 4-8 regroupe les compositions d'indium mesurées par EDX et la longueur d'onde émise par la structure mesurée par  $\mu$ -PL dans chacun des motifs analysés. Rappelons que la longueur d'onde émise en dehors des zones SAG est de 405 nm sur cet échantillon, et que la concentration en indium des puits quantiques déposés dans les mêmes conditions sur un substrat saphir est estimée à 11 % par simulation de diffraction de rayons X.

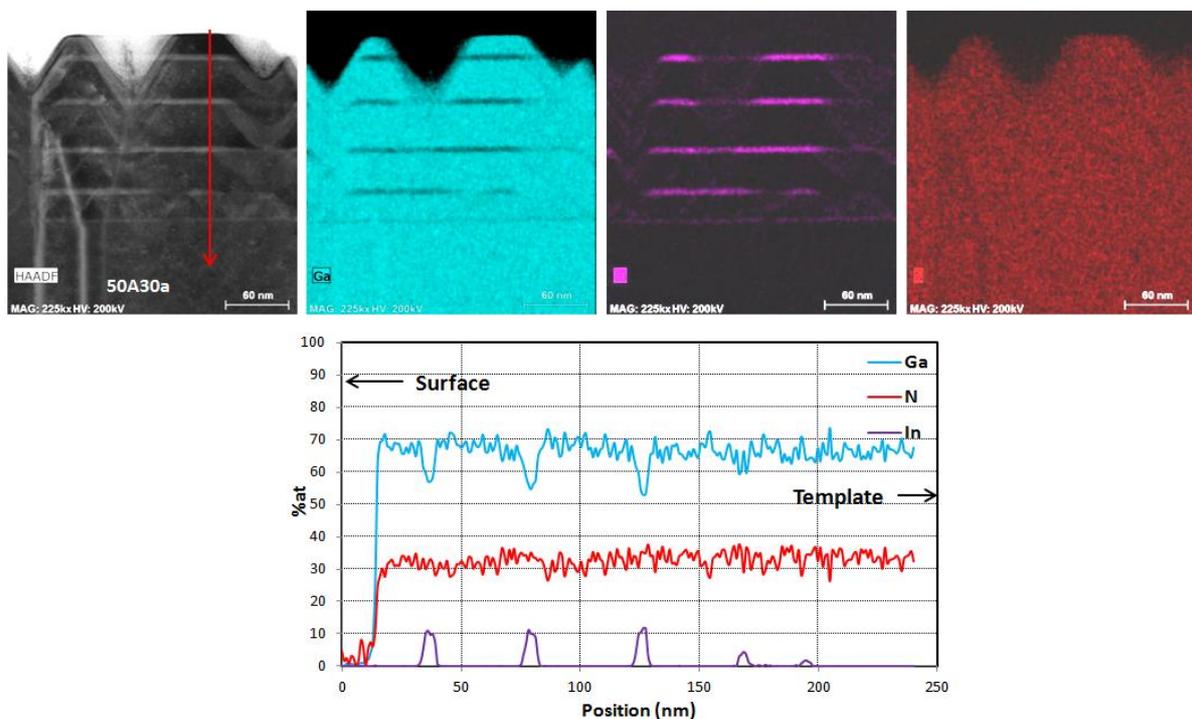
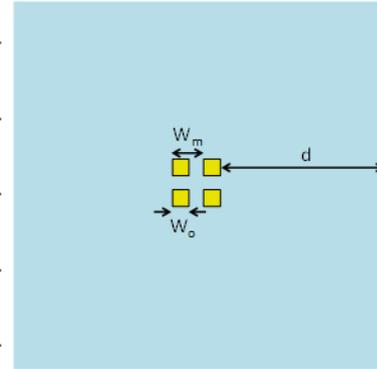


Figure 4-28 : Cartographies EDX obtenues avec une technologie ChemiSTEM<sup>TM</sup> [120] et profil de concentration du gallium (bleu), de l'indium (violet) et de l'azote (rouge) d'une structure à multipuits quantiques épitaxiée sélectivement dans le motif 50A30a ( $W_o = 3 \mu\text{m}$  ,  $W_m = 30 \mu\text{m}$  ,  $d = 50 \mu\text{m}$ ).

	50A30a	50A50a	100A10a	200A10a	
Dimensions motifs ( $\mu\text{m}$ )	$W_o$	3	3	3	3
	$W_m$	30	50	10	10
	$d$	50	50	100	200
%In moyenne	11,4	12,6	7,5	6,5	
%In maximale	15,3 (3 <sup>ème</sup> puits)	17,1 (3 <sup>ème</sup> puits)	12,4 (3 <sup>ème</sup> puits)	9,8 (1 <sup>er</sup> puits)	
%In 1 <sup>er</sup> puits	2,7	4,2	2,2	9,8	
$\lambda_{PL}$ (nm)	449	468	506	600	



*Tableau 4-8 : Composition chimique en indium dans les zones SAG de motifs « 2x2 » mesurée par TEM+EDX, et longueur d'onde  $\lambda_{PL}$  associée mesurée par micro-PL à 300 K. Le puits possédant la composition en indium la plus élevée pour chaque motif est indiqué entre parenthèses.*

Les cartographies EDX ci-dessus nous informent que l'indium est bien confiné dans les puits et que nous n'avons donc pas de démixtion de phases au cours de l'épitaxie, ou du moins qu'elle n'est pas observable à cette échelle de sensibilité. Et puisque la composition en azote est stable dans toute la structure, on peut en conclure que les puits quantiques ne sont pas dégradés. Le premier puits quantique épitaxié semble néanmoins avoir une composition plus faible que les suivants, ce qui donne du poids à nos hypothèses que la phase vapeur n'est pas homogène au moment où la croissance du matériau ternaire démarre, et/ou que l'interface avec le « template » modifie certaines propriétés des couches déposées sélectivement. Ces hypothèses sont étayées par les variations de contrastes observées sur les images TEM (figure 4-27).

Les deux profils de concentrations effectués au sein d'un même motif (figure 4-29) rendent compte de la forte hétérogénéité au sein des structures épitaxiées localement. Cependant le maximum de composition semble être le même.

Si l'on fait abstraction de la composition mesurée pour le premier puits, on peut déduire de ces résultats comment la géométrie du motif influence l'incorporation d'indium. Par exemple pour les motifs 50A30a et 50A50a qui se différencient par l'espacement  $W_m$  entre les ouvertures SAG, la composition moyenne en indium des puits est plus élevée d'environ 1% lorsque les motifs sont plus éloignés les uns des autres. Au contraire, l'incorporation d'indium diminue fortement quand la distance ouverture-bord du masque  $d$  augmente jusqu'à atteindre seulement 6,50 % dans le motif 200A10a.

On obtient donc une composition en indium deux fois plus faible dans le plus grand motif étudié ( $d = 200 \mu\text{m}$ ) que les motifs 50A ( $d = 50 \mu\text{m}$ ). Ceci peut s'expliquer par le phénomène appelé « Long Range Effect » [121] qui entre en jeu lorsque la quantité de diélectrique devient très grande devant les ouvertures. Dans ce cas, comme la longueur de diffusion de l'élément Ga est plus grande que celle de l'In, un surplus de gallium arrive dans les zones SAG ce qui a pour conséquence de diminuer intrinsèquement la concentration d'indium dans les couches InGaN. Il est également possible, dans une moindre mesure, que la réduction de la concentration d'indium puisse être attribuée au facettage du cristal bien plus important dans les grands motifs. Nous avons vu que la vitesse de croissance était plus faible au niveau des facettes ce qui peut influencer l'incorporation d'indium dans les puits

[118]. Mais il est difficile de conclure sur le taux d'indium sur les facettes du fait de l'aspect dégradé des épitaxies et du facetage très localisé dans les motifs de recroissance.

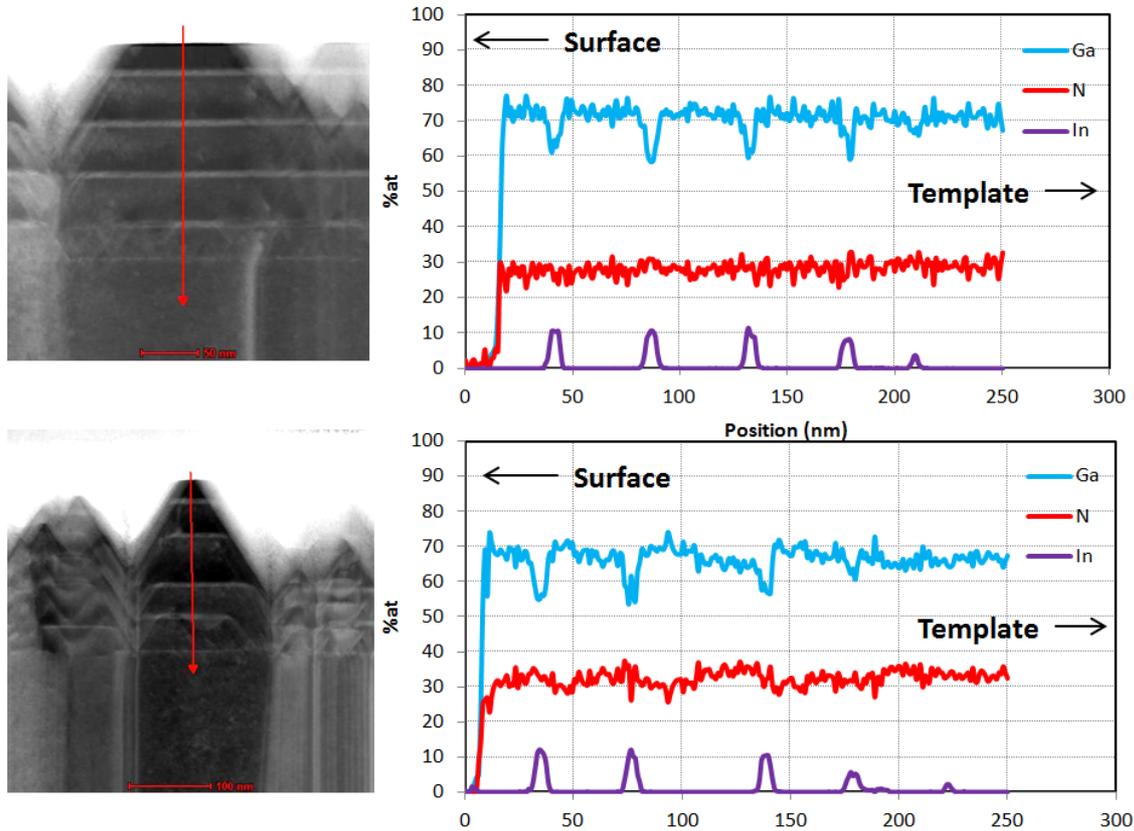


Figure 4-29 : Profils de concentrations obtenus par TEM+EDX du gallium (bleu), de l'indium (violet) et de l'azote (rouge) d'une structure à multipuits quantiques épitaxiée sélectivement. Ils sont réalisés en deux points dans le motif 50A50a ( $W_o = 3 \mu\text{m}$ ,  $W_m = 50 \mu\text{m}$ ,  $d = 50 \mu\text{m}$ ).

Une autre information intéressante qui ressort de ces analyses est la concentration maximale enregistrée dans les structures. On remarque qu'il est possible d'atteindre par épitaxie sélective des concentrations en indium de 17%, ce qui est bien supérieur aux 11 % de la structure épitaxiée dans les mêmes conditions sur un substrat saphir. Bien que l'influence de la SAG sur la composition chimique ait déjà été démontrée dans d'autres études [122], à notre connaissance, une variation aussi importante de l'incorporation d'indium n'a jamais été observée auparavant.

Nous avons donc vu grâce aux analyses EDX réalisées lors des observations TEM que la géométrie du masque diélectrique influence l'incorporation d'indium dans les structures MQW InGaN/GaN. Il en ressort ainsi qu'il est possible d'incorporer davantage d'indium grâce à la SAG que ce qu'il est possible d'atteindre lors d'une épitaxie standard. Mais cette concentration peut également devenir très faible dans des ouvertures entourées d'une grande quantité de masque diélectrique et/ou dans une zone fortement dégradée. Enfin, dans les structures MQW qui présentent une mauvaise qualité cristallographique cette composition d'indium n'est pas homogène dans l'ensemble des puits quantiques. Cet effet ne sera pas observable à partir des mesures de micro-photoluminescence qui donnent accès à la longueur d'onde en profondeur et qui moyennent donc les variations d'épaisseur et de composition.

#### **4.4 : Optimisation de l'efficacité des structures**

Les structures à multipuits quantiques InGaN/GaN épitaxiées avec les conditions de croissance initiales présentent une faible qualité cristalline, ou du moins des interfaces peu abruptes comme nous avons pu le constater sur les spectres de diffraction de rayons X de la figure 4-19. Et cela se produit également lors de recroissances sur une couche tampon GaN ou bien par SAG sur un « template » avec masque diélectrique. Nous proposons donc dans cette partie de faire évoluer nos conditions de croissance afin d'obtenir une meilleure qualité cristalline et également d'étudier la réponse de la croissance sélective avec les nouvelles conditions. Nous comparerons ainsi l'influence des nouveaux paramètres sur la sélectivité de nos structures et étudierons comment la longueur d'onde peut être modulée sur de plus grandes gammes en améliorant les interfaces ou encore en augmentant le taux d'indium dans les puits quantiques.

Afin de mener à bien cette étude, nous avons en premier lieu réalisé des couches épaisses InGaN puis des MQW InGaN/GaN en épitaxie standard pour essayer de trouver des paramètres nous permettant d'augmenter l'incorporation d'indium dans la couche ternaire sans modifier la température de croissance. Pour ce faire nous avons fait varier la vitesse de croissance en ne changeant que le débit du précurseur TEGa, tous les autres paramètres restant constants et décrits ci-dessous :

- \_ Une température de croissance de 805 °C
- \_ Une pression de réacteur de 200 mbar
- \_ Un débit de précurseur TMIn de 75 sccm
- \_ Rapport V/III > 5000
- \_ Le diazote comme gaz porteur avec un débit de 5 l/min

Le débit de TEGa a quant à lui été modifié de 12 sccm à 24 sccm, pour une composition d'indium allant respectivement de 14,7 à 16 %. Nous confirmons ici que l'incorporation d'indium est plus importante avec une vitesse de croissance plus élevée. La longueur d'onde émise par le matériau évolue également de 437 nm à 447 nm.

Nous avons par la suite appliqué ces conditions, et avec un débit de 24 sccm de TEGa, pour la croissance des MQW InGaN/GaN. Cela nous autorise à garder une pression dans la chambre de réaction fixe à 200 mbar pendant la croissance des puits InGaN et des barrières GaN. Nous supprimons ainsi tout impact de la pression sur la température fournie par chauffage RF et sur la rotation du suscepteur, des paramètres sensibles à la pression dans notre réacteur horizontal. De plus, nous n'avons pas observé de différence induite par la pression pendant la croissance des barrières GaN sur les caractéristiques des MQW. Nous avons également abaissé la température de croissance des barrières de GaN de 975 °C à 925 °C afin de se positionner dans les conditions nous ayant permis d'atteindre une bonne sélectivité et un taux de surcroissance élevé dans les ouvertures SAG lors de la croissance sélective de GaN. Un autre avantage à réduire la température de croissance des barrières est que nous réduisons l'écart en température entre les puits et les barrières ce qui nous permet un meilleur contrôle des rampes et nous autorisera par la suite à réduire la température de croissance des puits pour incorporer plus d'indium.

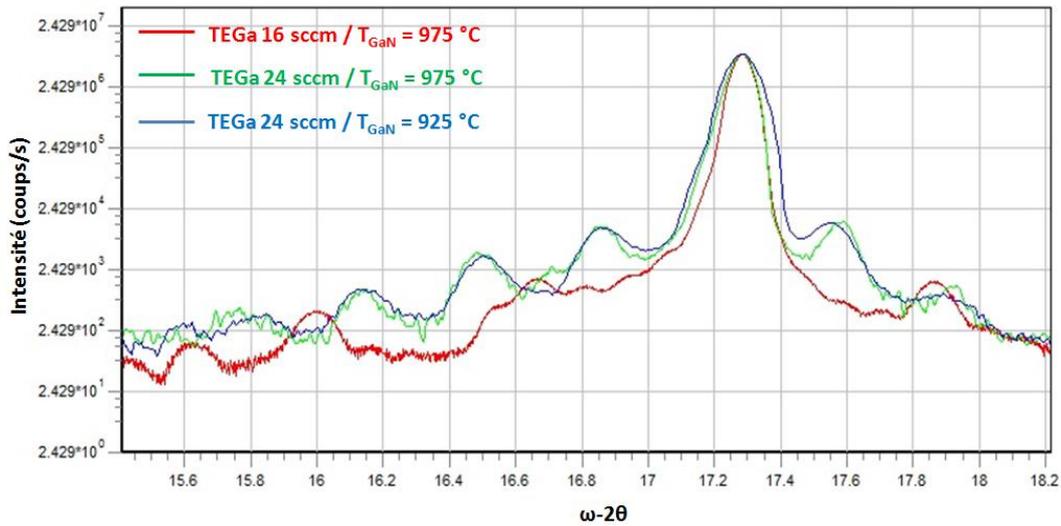


Figure 4-30 : Spectres de diffraction de rayons X en  $\omega - 2\theta$  ( $K\alpha = 0,1541$  nm) selon le plan (002) de structures MQW InGaN/GaN réalisées dans différentes conditions de croissance. L'augmentation du flux de TEGa fournit des pics mieux définis (vert et bleu).

La figure 4-30 permet de comparer les spectres de diffractions de rayons X des structures MQW avec nos conditions de croissance de référence et les nouvelles. On remarque que les pics sont bien mieux définis avec les nouveaux paramètres d'épitaxie ce qui rend compte d'une meilleure interface entre les puits et les barrières et/ou d'une meilleure reproductibilité de la période. La période des multipuits quantiques dans notre structure de référence (spectre rouge) est de 7,3 nm, et elle est de 13 nm avec un débit de précurseur TEGa de 24 sccm (spectres vert et bleu). Le pic à l'ordre 0 est désormais un peu plus visible avec un épaulement légèrement plus marqué dans le pic substrat avec ce débit augmenté. Nous attribuons cette observation à une période mieux définie, des épaisseurs plus importantes des puits, mais aussi à une incorporation plus importante de l'indium comme observée dans le cas de la croissance de couches épaisses InGaN. Cela se répercute également sur la mesure de photoluminescence avec une longueur d'onde qui passe de 416 nm à 457 nm. Avec un débit de TEGa à 24 sccm et une température de barrières à 925 °C la simulation du spectre de diffraction de rayons X nous donne une épaisseur de puits de 2,3 nm et de 10,7 nm pour les barrières (figure 4-31).

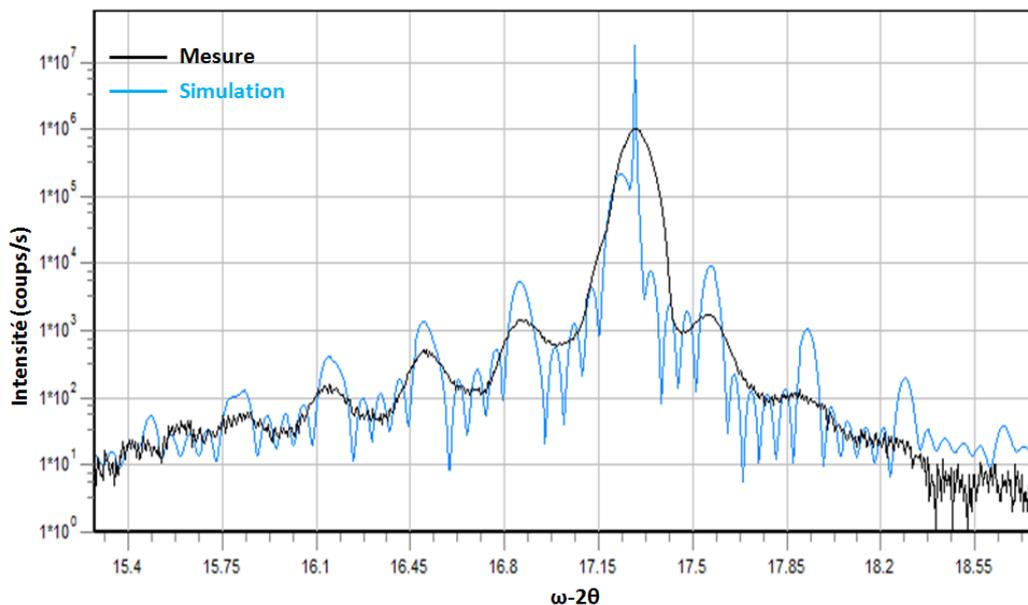


Figure 4-31 : Spectre de diffraction de rayons X en  $\omega - 2\theta$  ( $K\alpha = 0,1541$  nm) selon le plan (002) d'une structure MQW InGaN/GaN (TEGa = 24 sccm ;  $T_{\text{GaN}} = 925$  °C) (noir), et spectre simulé pour une structure MQW  $\text{In}_{14,7}\text{Ga}_{85,3}\text{N}/\text{GaN}$  d'épaisseurs 2,3 nm / 10,7 nm (bleu).

Nous avons donc ensuite appliqué ces conditions de croissance à la SAG des MQW. Les structures ainsi réalisées présentent également un profil de diffraction de meilleure qualité mais aussi une période plus faible que lors de la croissance sur substrat saphir, passant de 13 nm à 11,9 nm. Nous observons donc encore une fois une diminution de la période de la structure réalisée par SAG d'environ 10 % par rapport à la structure référence sur substrat saphir. Nous avons vu précédemment que les épaisseurs de puits et de barrières étaient chacune diminuées d'environ 10 %, ce qui nous permet d'estimer l'épaisseur des puits quantiques InGaN réalisés par SAG avec ces conditions de croissance (TEGa = 24 sccm ;  $T_{\text{GaN}} = 925 \text{ }^\circ\text{C}$ ) à 2,2 nm.

Malheureusement, la sélectivité a été dégradée avec les nouvelles conditions de croissance et elle est désormais nulle dès que la distance  $d$  des motifs est supérieure à 50  $\mu\text{m}$ . En augmentant le débit de TEGa à 24 sccm nous injectons plus de précurseurs dans la chambre de réaction et donc sur le masque diélectrique des « templates ». Les espèces vont réagir et coalescer à la surface de ce dernier sans pouvoir diffuser vers les ouvertures SAG. Rappelons tout de même que la croissance de GaN dans ces conditions ne souffrait d'aucun problème de sélectivité, mais pendant la croissance des puits le précurseur TMIIn est également ouvert. Nous avons donc par la suite cherché à améliorer la sélectivité en modifiant les conditions de croissance. L'impact de ces nouvelles conditions de croissance sur la longueur d'onde de la structure et dans les zones SAG sera discuté par la suite.

Dans le but d'améliorer la sélectivité plusieurs conditions de croissance ont été étudiées. Nous avons par exemple réduit l'apport de précurseurs dans la chambre de réaction dans le but de diminuer la vitesse de croissance<sup>2</sup>; abaissé le rapport V/III pour limiter les réactions parasites en surface du masque diélectrique; et aussi réduit la pression d'éléments V en amont de la chambre de croissance afin d'abaisser la pression partielle d'azote dans la chambre. Nous avons également réalisé la croissance des puits à 720  $^\circ\text{C}$  pour déterminer l'impact de la température sur la sélectivité et modifié la pression de la chambre de réaction dans ces conditions pour influencer sur la longueur de diffusion des éléments III. L'ensemble de ces essais SAG est compilé dans le tableau 4-9 avec les conditions de croissance respectives. La dernière ligne de ce tableau permet de rendre compte de l'impact des conditions de croissance sur la sélectivité en considérant la distance bord du masque-ouvertures SAG  $d$  des motifs qui est la dimension du masque qui influe le plus sur la sélectivité. La période de la structure hors SAG sur ces échantillons est également indiquée. Les temps de croissance des puits (entre 1 minute 30 et 3 minutes) et des barrières (entre 7 et 13 minutes) ont été ajustés pour maintenir une période de la structure inférieure à 12 nm dans les zones sans masque diélectrique. Seule la croissance Aec2705 présente une période plus importante de 26 nm.

A partir de ces essais, nous pouvons analyser l'impact de ces paramètres sur la croissance SAG. En premier lieu il apparaît clairement qu'il est bien plus complexe d'obtenir une croissance sélective pour des puits déposés à 720  $^\circ\text{C}$  puisque la longueur de diffusion  $D/k_s$  diminue avec la température. A l'inverse, la sélectivité des structures a pu être légèrement améliorée en réduisant la pression de la chambre de croissance et donc en augmentant la longueur de diffusion. De la même façon, à 805  $^\circ\text{C}$  une meilleure sélectivité est obtenue pour une pression de chambre de réaction de 100 mbar.

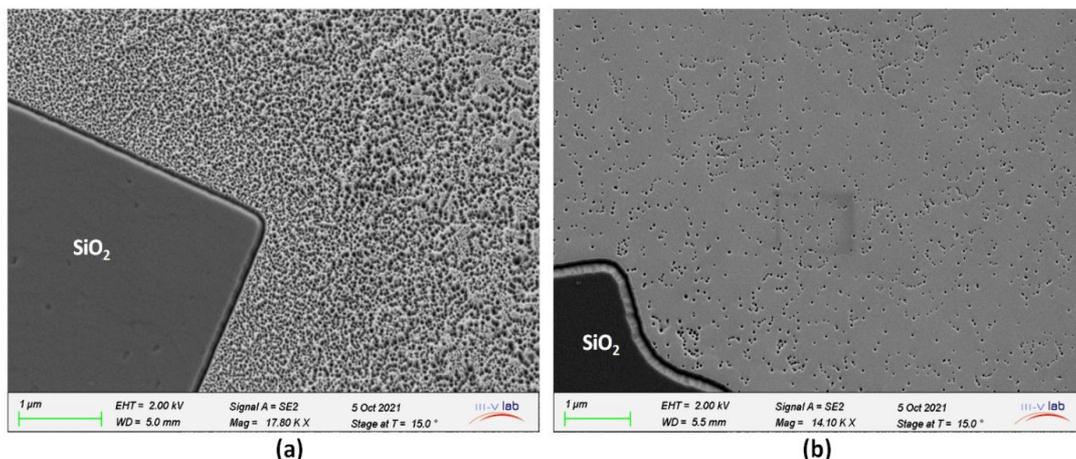
---

<sup>2</sup> Il a été démontré qu'un dépôt polycristallin se forme sur le masque si l'apport de précurseur dans la chambre de réaction est trop important [123].

	Aec2597	Aec2677	Aec2687	Aec2690	Aec2694	Aec2696	Aec2705	Aec2676	Aec2678
TEGa (sccm)	16	24	16	14	14	14	24	24	24
TMIn (sccm)	75	75	50	44	44	44	75	75	75
Température réacteur (°C)	805	805	805	805	805	805	805	720	720
Pression (mbar)	100	200	200	200	200	200	200	200	150
V/III	5500	5100	5300	5500	5500	5500	2500	5100	5100
Pression NH <sub>3</sub> (bar)	3	3	3	3	2	1	3	3	3
Période des MQW (nm)	7,2	11,9	10,2	8,1	8	7,9	26	10,5	9,9
d maximum pour une croissance sélective	200	80	120	140	160	160	60	10	20

*Tableau 4-9 : Compilation des conditions de croissance appliquées pour améliorer la sélectivité des MQW InGaN/GaN réalisées par SAG. La dernière ligne renvoi à la distance bord du masque-ouvertures SAG  $d$  pour laquelle la croissance est sélective.*

Nous pouvons aussi conclure de ces résultats que la longueur de diffusion effective  $D/k_s$  des structures MQW réalisées dans ces conditions de croissance est plus faible que la longueur de diffusion du gallium, puisque dans des conditions de croissance similaires appliquées à la SAG de GaN la sélectivité était meilleure. Cela semble cohérent avec une longueur de diffusion plus faible de l'indium que du gallium. Le débit d'éléments III injecté dans le réacteur semble également influencer grandement la sélectivité comme nous l'avons vu lors de la croissance sélective de GaN où l'utilisation du précurseur TEGa au lieu du TMGa améliorait la sélectivité. La quantité d'éléments précurseurs injectée dans la chambre de croissance joue également un rôle prépondérant sur la qualité des couches. En effet, alors que la surface de l'échantillon Aec2677 est très perturbée en dehors du masque diélectrique (figure 4-32 (a)), le taux de dislocations émergentes est atténué quand la vitesse de croissance et la pression d'ammoniac sont réduites pour l'échantillon Aec2696 (figure 4-32 (b)). Nous ne pouvons cependant en l'état affirmer que la sélectivité de la croissance est directement liée à la qualité des couches épitaxiées.



*Figure 4-32 : Images MEB de structures MQW InGaN/GaN aux abords du masque diélectrique. Un débit d'éléments précurseurs III et une pression d'éléments V réduits améliorent la rugosité de surface des couches : (a) TEGa = 24 sccm ; TMIn = 75 sccm ; P(NH<sub>3</sub>) = 3 bars, et (b) TEGa = 14 sccm ; TMIn = 44 sccm ; P(NH<sub>3</sub>) = 1 bar*

De cette étude, on peut conclure que pour assurer une bonne sélectivité des structures MQW InGaN/GaN il est nécessaire de travailler avec des vitesses de croissance faibles et une pression de réacteur réduite. Une pression des éléments V plus faible en amont du réacteur d'épitaxie semblent également limiter la coalescence sur le diélectrique, comme en atteste le résultat de l'échantillon Aec2696 pour lequel la sélectivité est très correcte. La température est également un paramètre critique et il semble très compliqué de réaliser la croissance des puits InGaN à 720 °C. Pour augmenter l'incorporation d'indium il sera donc peut-être nécessaire de modifier la pression partielle de l'organométallique TMIn. Nous n'avons malheureusement pu poursuivre les essais de croissance à 720 °C avec d'autres conditions du fait d'une panne du générateur RF sur notre réacteur horizontal peu de temps après les croissances présentées ci-dessus.

#### 4.5 : Géométrie du masque SAG et variation de la longueur d'onde

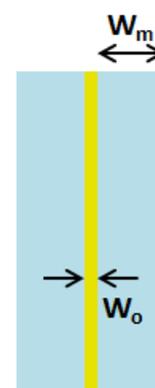
Cette partie est consacrée à l'étude des effets SAG sur la longueur d'onde des structures à multipuits quantiques InGaN/GaN au sein des zones de recroissance. Nous avons jusqu'à présent vu comment les dimensions du masque et les paramètres de croissance influencent la sélectivité et la vitesse de croissance locale au sein des zones de recroissance. Nous allons désormais étudier comment la longueur d'onde de la structure varie dans différents motifs grâce aux effets SAG. Nous verrons dans un second temps comment elle évolue lorsqu'on augmente le nombre d'ouvertures dans un masque diélectrique.

##### ➤ Géométrie et longueur d'onde

Afin d'étudier l'impact de la SAG sur les épaisseurs des matériaux et les longueurs d'ondes associées nous nous intéresserons ici aux échantillons Aec2597, Aec2677 et Aec2696 dont les puits ont été épitaxiés à 805 °C et qui présentent une sélectivité correcte (Tableau 4-9). Les deux premières croissances ont été réalisées avec le jeu de masque « Display » et la dernière avec le masque « études SAG ». Nous pouvons toutefois comparer aisément entre ces deux masques des motifs « bandes » identiques. Le tableau 4-10 donne un aperçu des caractéristiques des multipuits quantiques pour chacune de ces croissances, de même que la mesure de la longueur d'onde et le taux de surcroissance au sein d'un motif de dimensions  $W_o = 20 \mu m$  et  $W_m = 40 \mu m$ .

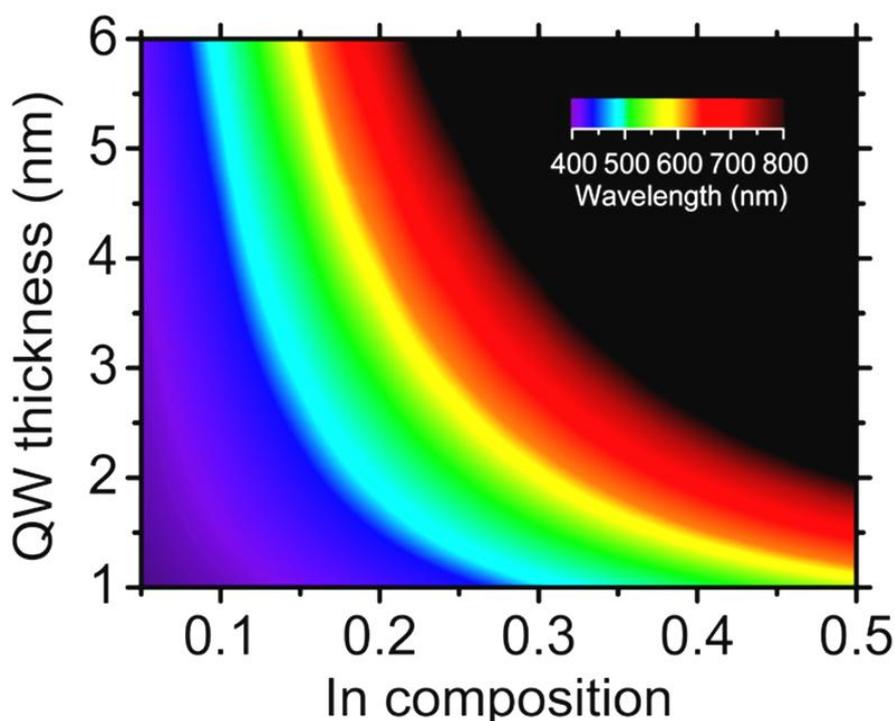
Nous remarquons que le décalage en longueur d'onde mesuré par micro-photoluminescence dans le motif « bandes » est plus élevé lorsque la longueur d'onde de référence hors SAG est grande, et ce malgré un taux de surcroissance  $R$  moindre pour la croissance Aec2677. Ce décalage plus important est expliqué par les calculs de transitions d'énergie de la figure 4-33 [124]. Ces calculs montrent que pour une concentration d'environ 15 % en indium, la variation de la longueur d'onde est faible pour des épaisseurs de puits comprises entre 1 et 3 nm. Autrement dit, plus l'épaisseur du puits que nous faisons croître en dehors des zones SAG est faible, plus le taux de surcroissance dans le motif SAG doit être élevé pour avoir un décalage significatif de la longueur d'onde. L'épaisseur nominale des puits des échantillons Aec2597 et Aec2696 est estimée respectivement à 1 et 1,2 nm. Donc même avec une surcroissance  $R = 2$  qui a été mesurée dans le motif « bandes », il est normal que le décalage en longueur d'onde soit faible.

	Aec2597	Aec2677	Aec2696
<b>Masque diélectrique</b>	Display	Display	Études SAG
<b>Période des QW Hors SAG (nm)</b>	7,2	11,9	7,9
<b>% In Hors SAG</b>	13	16	15
<b><math>\lambda</math> (nm) Hors SAG</b>	405	506	428
<b><math>\lambda</math> (nm) Motif bande <math>W_m = 40 \mu\text{m}</math> <math>W_o = 20 \mu\text{m}</math></b>	450	585	489
<b>Taux de surcroissance R Motif bande <math>W_m = 40 \mu\text{m}</math> <math>W_o = 20 \mu\text{m}</math></b>	2,07	1,75	2,07



*Tableau 4-10 : Principales caractéristiques de croissances SAG de MQW InGaN/GaN (conditions de croissance reportées dans le tableau 4-9) : Période et concentration en indium hors SAG respectivement calculée et simulée par diffraction de rayons X ; taux de surcroissance  $R$  calculé à partir de mesures AFM et longueur d'onde mesurée par photoluminescence à 300 K dans un motif « bandes » de dimensions  $W_m = 40 \mu\text{m}$  et  $W_o = 20 \mu\text{m}$ .*

Par contre pour l'échantillon Aec2677 dont l'épaisseur du puits hors SAG est estimée à 2,2 nm il est plus aisé d'obtenir un décalage de la longueur d'onde par SAG, même si le taux de surcroissance de cet échantillon est plus faible. Nous attribuons d'ailleurs le  $R$  plus faible dans cet échantillon Aec2677 à une sélectivité moins bonne lors de cette recroissance. Le taux de surcroissance dans le motif SAG étudié de l'échantillon Aec2677 nous indique que l'épaisseur totale de la structure a augmenté d'un facteur 1,75. On en déduit que les puits ont une épaisseur d'au moins 3,85 nm dans le motif « bandes » considéré.



*Figure 4-33: Calcul des transitions fondamentales des puits quantiques (Ga,In)N/GaN en fonction de la concentration d'indium et de l'épaisseur des puits [124]. Les puits, déposés suivant la direction  $c$ , sont considérés complètement contraints.*

A partir des observations TEM+EDX (tableau 4-8), nous pouvons faire l'hypothèse que la concentration en indium augmente par effet SAG dans les motifs de recroissance avec un taux de masque faible. Cette hypothèse est étayée par le calcul des transitions dans les puits quantiques qui indique que pour des puits de 4 nm et 16 % d'indium, la longueur d'onde d'émission se situe entre 500 et 550 nm. La longueur d'onde mesurée par  $\mu$ -photoluminescence dans ce motif pour l'échantillon Aec2677 est de 585 nm. Si la concentration n'a pas évolué et est de 16 %, il faut des puits de 5 nm pour émettre à une telle longueur d'onde ce qui n'est pas confirmé par le taux de surcroissance  $R = 1,75$ . Les mesures TEM+EDX et de photoluminescence indiquent donc une augmentation de la concentration d'indium dans les puits quantiques.

Nous allons désormais étudier l'évolution de la longueur d'onde dans différents motifs SAG, tout d'abord pour l'échantillon Aec2696 dont le jeu de masque n'est composé que de motifs « bandes ». La figure 4-34 présente les variations de la longueur d'onde mesurée par micro-photoluminescence au sein de motifs « bandes » pour l'échantillon Aec2696 (ne sont représentés ici que les motifs pour lesquels la croissance est à minima partiellement sélective, à savoir pour des dimensions de masque  $W_m \leq 120 \mu m$ ). Quelle que soit la largeur  $W_m$  des bandes, la longueur d'onde diminue quand la dimension de la zone de recroissance  $W_o$  s'élargit. Nous avons déjà relevé cet effet pour des motifs « 2x2 » plus tôt dans ce manuscrit. On note également que pour l'ensemble des motifs pour lesquels la sélectivité est totale ( $20 \mu m \leq W_m \leq 100 \mu m$ ) la longueur d'onde n'évolue que très peu quand l'ouverture  $W_o$  est supérieure à 40  $\mu m$  ce qui est tout à fait en accord avec les mesures d'épaisseurs dans ces motifs. On peut donc facilement relier ici les effets SAG sur l'épaisseur des puits à la modulation de la longueur d'onde émise par la structure. En comparaison, pour des bandes de dimension  $W_m = 120 \mu m$ , la diminution de la longueur d'onde est bien plus abrupte. Dans ces motifs nous mesurons une épaisseur totale de la structure plus faible que dans les motifs avec une dimension  $W_m = 100 \mu m$ .

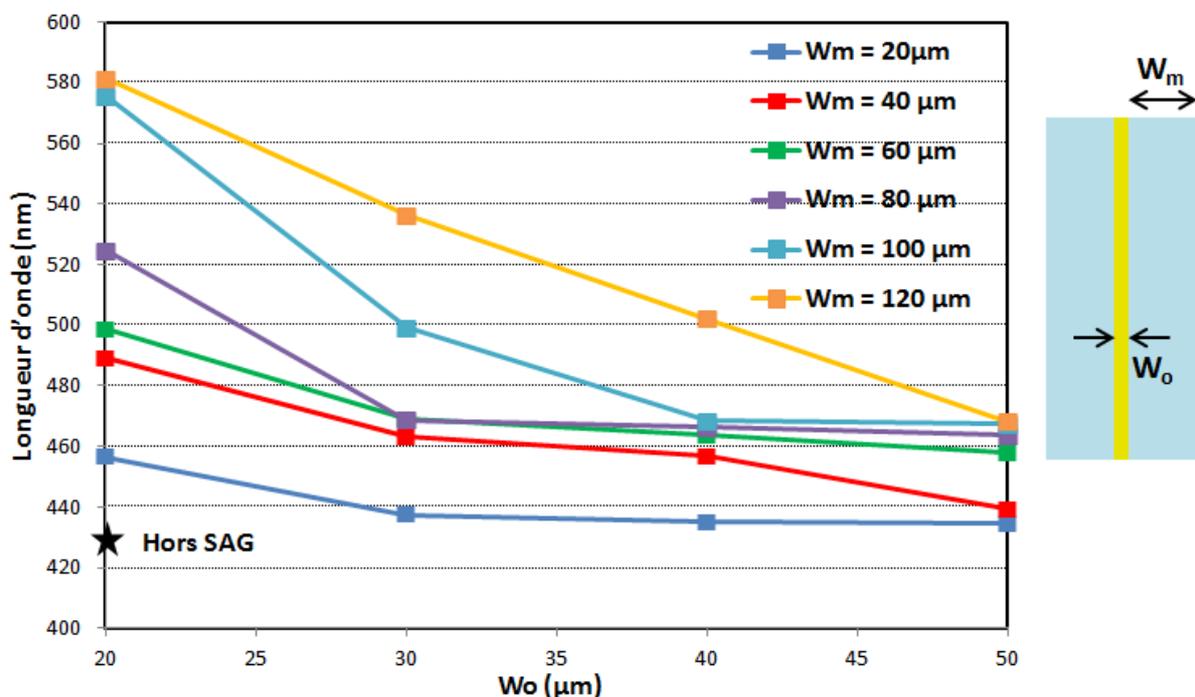


Figure 4-34 : Évolution de la longueur d'onde en fonction des dimensions du masque diélectrique pour des motifs « bandes » (Aec2696).

La moins bonne sélectivité réduit donc les effets SAG sur la vitesse de croissance. Mais puisque la longueur d'onde est tout de même plus élevée on peut conclure de ces résultats

que le « Long Range Effect » est moins important quand la sélectivité est moindre, et donc que l'incorporation d'indium n'est plus autant impactée par la recroissance et le masque diélectrique. Ainsi, on parvient à croître un alliage avec une concentration en indium plus élevée.

Intéressons-nous désormais aux échantillons Aec2597 et Aec2677, pour lesquels nous présentons l'évolution de la longueur d'onde au sein de motifs « 2x2 » en fonction de différentes dimensions du masque (figure 4-35). Sur les graphiques (a) et (b), où est représentée l'évolution de la longueur d'onde en fonction respectivement de la distance inter-ouvertures  $W_m$  et de la dimension de l'ouverture SAG  $W_o$ , la variation de la longueur d'onde est très faible entre les différents motifs. Par contre sur le graphique (c), la variation de la longueur d'onde est plus marquée quand la dimension bord du masque-ouvertures SAG augmente. Nous confirmons ici que la dimension  $d$  joue un rôle plus important sur la longueur d'onde émise par la structure que les dimensions  $W_m$  et  $W_o$ .

Sur le graphique (c), on voit également qu'une sélectivité partielle réduit les effets SAG sur la vitesse de croissance et la longueur d'onde mesurée (échantillon Aec2677). Pour les motifs non sélectifs que nous ne représentons pas ici, la longueur d'onde dans la zone SAG peut même être plus faible qu'en dehors des motifs diélectriques.

La longueur d'onde maximum mesurée pour l'échantillon Aec2677 et de 692 nm soit un décalage de 186 nm vers le rouge dans un motif de dimensions  $d = 50 \mu m$ ,  $W_m = 20 \mu m$ ,  $W_o = 3 \mu m$ . Pour Aec2597 elle est de 608 nm, soit une augmentation de 203 nm, dans le plus grand motif présent sur le masque ( $d = 200 \mu m$ ,  $W_m = 100 \mu m$ ,  $W_o = 3 \mu m$ ).

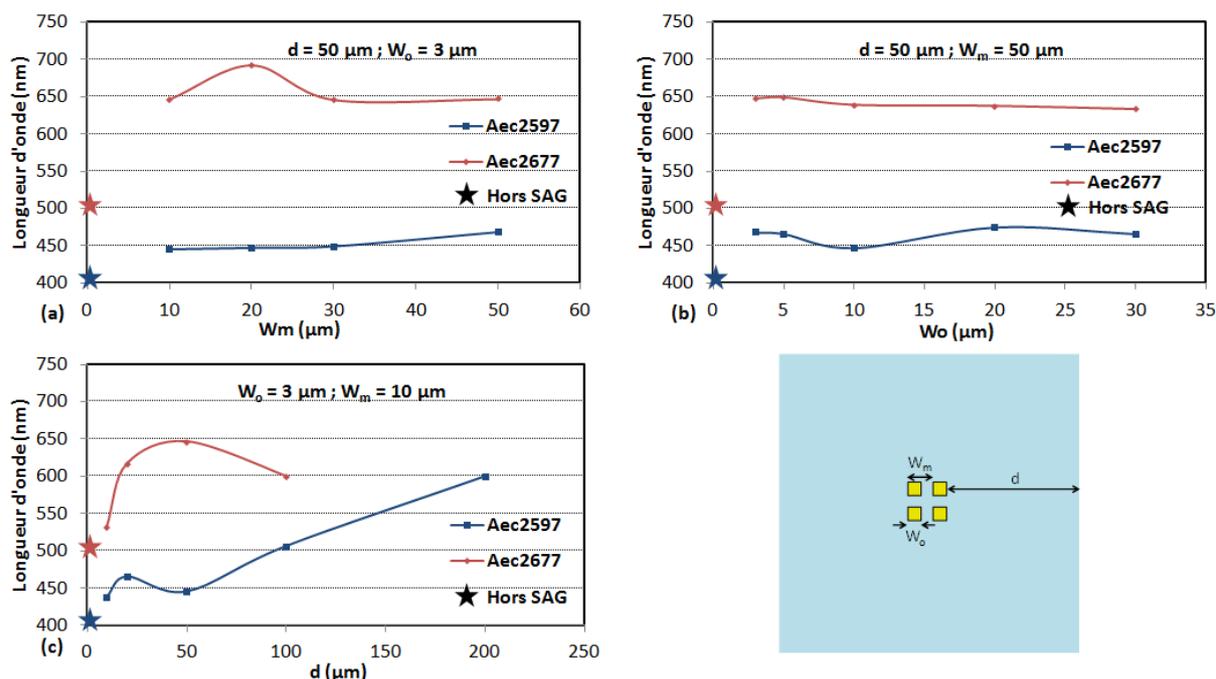


Figure 4-35 : Évolution de la longueur d'onde de structures MQW InGaN/GaN épitaxiées sélectivement à 805 °C en fonction des dimensions de motifs « 2x2 ». Les débits de TEGa sont respectivement de 16 et 24 sccm pour Aec2597 et Aec2677 (tableau 4-9). Le premier présente une sélectivité totale, tandis que des polycristaux se forment en surface du masque diélectrique pour des dimensions  $d \geq 80 \mu m$ .

De ces mesures nous pouvons tirer des conclusions très intéressantes pour la réalisation de structures à multipuits quantiques: premièrement qu'il est possible de réaliser des structures localisées émettant à une longueur d'onde identique pour des motifs diélectrique de dimensions variables (graphiques (a) et (b)). Deuxièmement, que pour obtenir une forte modulation de la longueur d'onde, il est nécessaire d'avoir une distance

bord du masque-ouvertures SAG  $d$  la plus grande possible (graphique (c)). Et enfin qu'une modulation de la longueur d'onde plus importante est permise lorsque la croissance est sélective, mais qu'une longueur d'onde plus élevée peut être atteinte si la longueur d'onde de référence est plus grande, même avec une moins bonne sélectivité. Cela signifie que pour moduler la longueur d'onde par SAG il faut privilégier des conditions de croissance autorisant une bonne sélectivité devant une composition élevée en indium, qui est obtenue en abaissant la température de croissance et qui dégrade la sélectivité. Il est d'ailleurs important de noter que les croissances réalisées lors de cette étude à 720 °C ne sont pas sélectives et que la longueur d'onde mesurée dans les ouvertures SAG est plus faible que celle de la structure nominale hors masque diélectrique.

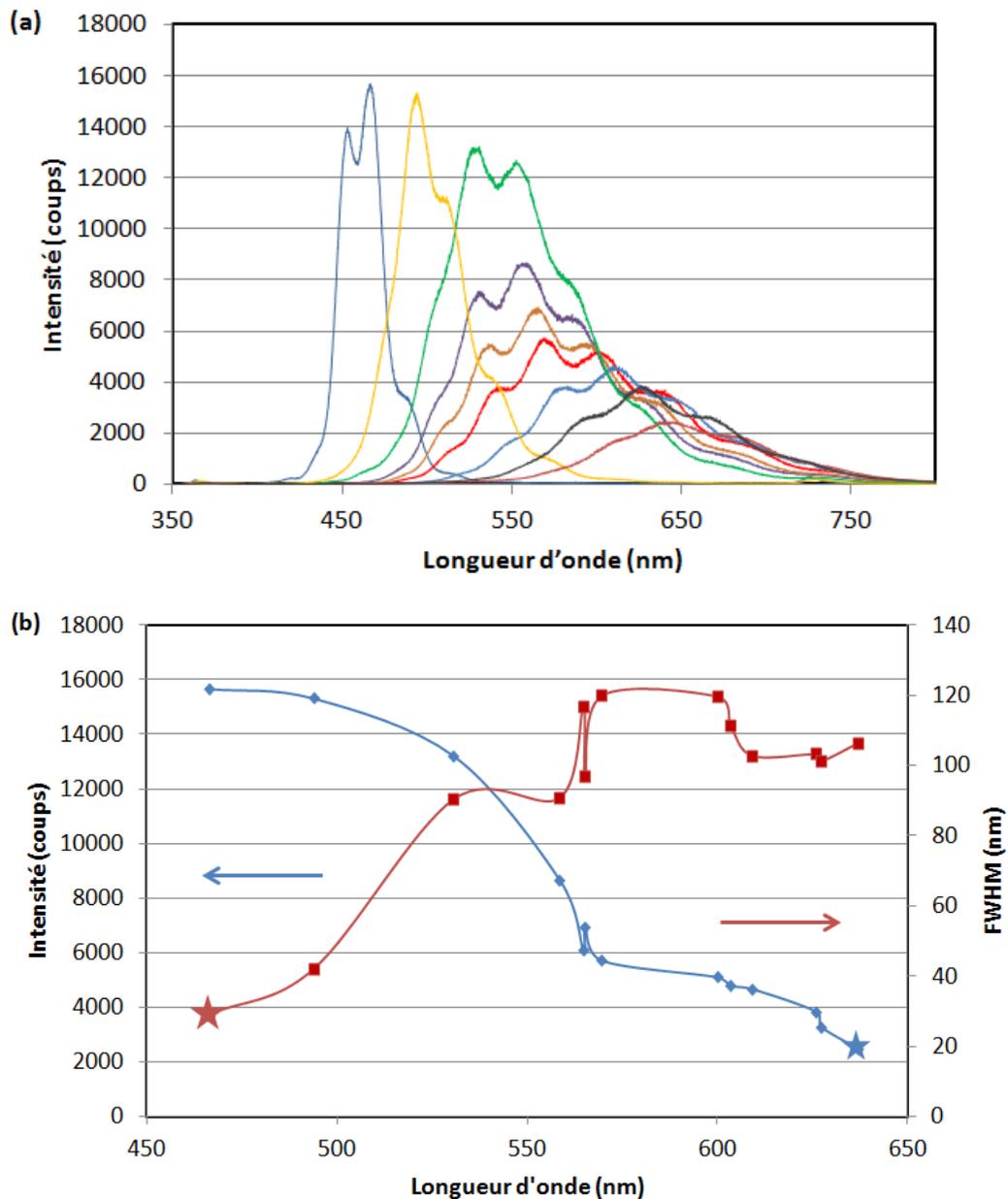


Figure 4-36 : Évolution de l'intensité de photoluminescence et de la largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction de la longueur d'onde des puits quantiques mesurées par micro-photoluminescence à température ambiante. Les valeurs de référence obtenues hors masque diélectrique sont représentées sur le graphique b (☆ )

Le décalage en longueur d'onde relevé s'accompagne d'une diminution de l'intensité de photoluminescence et d'un élargissement des spectres, que l'on caractérise par la largeur à mi-hauteur (ou FWHM pour *Full Width at Half Maximum* en anglais) des pics. L'intensité chute ainsi d'un facteur 6 entre la structure de référence émettant à 460 nm et une

structure émettant à 640 nm. La largeur à mi-hauteur du pic est elle presque 4 fois supérieure à 640 nm. Ce phénomène, représenté sur la figure 4-36, n'est pas surprenant puisque nous avons déjà évoqué le fait que les structures InGaN/GaN émettant à des longueurs élevées sont moins efficaces en partie à cause des défauts présents pour de fortes concentrations en indium dans les puits. De plus, nous avons vu au cours de cette étude que pour obtenir des puits avec une longueur d'onde élevée il est nécessaire d'augmenter la dimension  $d$  du masque ce qui engendre une augmentation conséquente des défauts de croissance qui viennent diminuer l'efficacité des puits quantiques.

Pour quantifier le rendement quantique interne des puits, il serait nécessaire de réaliser les mesures de micro-photoluminescence en température. Mais l'équipement utilisé au cours de cette étude ne le permet cependant pas.

Des cartographies de micro-PL ont été réalisées au CEA Leti de Grenoble sur l'échantillon Aec2597 à 300 K avec un laser He-Cd à 325 nm et une résolution spatiale d'environ  $0,8 \mu\text{m}$ . La figure 4-37 présente une de ces mesure réalisée sur un motif « 2x2 » de dimensions  $d = 50 \mu\text{m}$ ,  $W_m = 10 \mu\text{m}$  et  $W_o = 5 \mu\text{m}$ . Celle-ci démontre une bonne homogénéité globale de longueur d'onde d'émission à l'intérieur du motif de recroissance, et donc que les variations d'épaisseurs et de concentration en indium observées avec les analyses TEM+EDX deviennent négligeables à cette échelle. Nous observons aussi une intensité de photoluminescence plus grande au centre de l'ouverture SAG que sur les bords. Les effets de bords, et notamment le facettage du cristal, semblent donc réduire l'intensité de luminescence. Mais nous sommes ici à la limite de résolution de la mesure et il n'est donc pas possible de définir précisément sur quelle distance les effets de bords impactent l'émission.

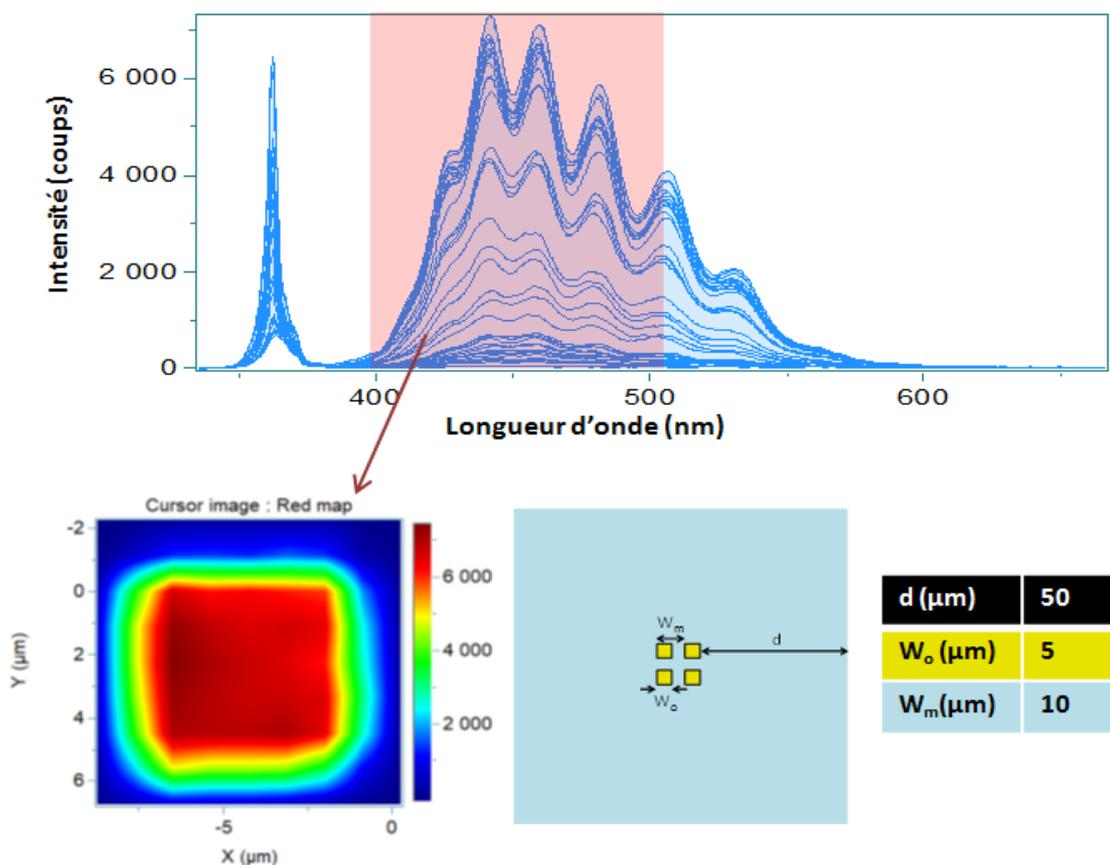


Figure 4-37 : Spectres de photoluminescence centrés à 460 nm à 300 K d'une structure MQW épitaxiée sélectivement dans un motif de dimensions  $d = 50 \mu\text{m}$ ,  $W_m = 10 \mu\text{m}$ ,  $W_o = 5 \mu\text{m}$ , et cartographie associée. La longueur d'onde d'émission est homogène dans le motif. L'intensité de photoluminescence est plus faible aux bords du motif.

Nous avons donc mené une étude complète sur les variations de longueur d'onde engendrées par la croissance sélective de structures à multipuits quantiques InGaN/GaN épitaxiées dans différentes conditions de croissance et pour des dimensions de masque variées. Nous avons démontré l'effet prépondérant de la dimension  $d$  de nos motifs diélectriques devant la taille des ouvertures SAG.

Pour des structures à multipuits quantiques nominales émettant à 405 nm nous atteignons une longueur d'onde de 608 nm grâce à la croissance sélective, soit un décalage de 203 nm vers le rouge. Nous avons également réalisé dans des motifs de recroissance de dimension  $W_o = 3 \mu m$  des structures émettant à 692 nm pour une émission nominale de 506 nm, ce qui permet d'envisager la réalisation de structures LED émettant dans le rouge grâce à la croissance localisée. Enfin, nous avons mis en avant l'importance de la sélectivité sur la modulation de la longueur d'onde.

### ➤ *Influence de la densité des zones SAG*

Nous nous sommes jusqu'à présent intéressés à des motifs avec un nombre limité d'ouvertures SAG. Nous allons désormais étudier comment la densification des zones de recroissance influe sur les effets SAG des puits quantiques, et s'il est possible d'obtenir une variation de la longueur d'onde sur une courte distance. Ces effets de densification se sont montrés prépondérants pour d'autres types de croissance, par exemple pour la croissance des nanofils par MOVPE [125], ou en MBE où un contrôle de la longueur d'onde d'émission a pu être obtenu en jouant sur les densités et les tailles des fils [126]. Pour cette partie nous nous focaliserons sur l'analyse de l'échantillon Aec2597 qui présente la meilleure sélectivité et dont la longueur d'onde nominale hors SAG est de 405 nm.

Le jeu de masque diélectrique dispose de motifs « 4x4 » et « 8x8 » avec des variantes sur les dimensions  $W_m$  et  $W_o$ , et une distance  $d$  fixe à 50  $\mu m$ , qui sont présentés dans le second chapitre de ce manuscrit. Nous comparerons les résultats obtenus dans les différentes ouvertures en discriminant par environnement, et donc par nombre de voisins (figure 4-38 (a)). Ainsi, une partie des zones SAG positionnées dans les angles des motifs « 4x4 » peuvent être considérées équivalentes à celles des motifs « 2x2 » avec trois voisins dans chacune de ces configurations. On peut de cette façon suivre l'évolution de la longueur d'onde lorsque l'on densifie le nombre d'ouvertures de recroissance (figure 4-38 (b)). On s'aperçoit ainsi que pour des dimensions  $W_m$  et  $W_o$  faibles la longueur d'onde d'une ouverture avec 3 voisins est proche pour les deux types de motifs et qu'elle ne varie quasiment pas quand on augmente le nombre de voisins. Par contre, plus le pas entre deux ouvertures est important ( $W_m \geq 30 \mu m$ ) plus l'écart en longueur d'onde est marqué entre les motifs « 2x2 » et « 4x4 ». La différence d'épaisseur des MQW au sein des ouvertures SAG entre ces motifs est également plus grande quand cette dimension augmente. Il est ainsi possible d'accentuer les effets SAG en augmentant le pas, et donc la quantité de diélectrique sur le motif. On retrouve ici, dans une moindre mesure, le même impact que nous avons observé avec un variation de la dimension  $d$  des motifs « 2x2 ».

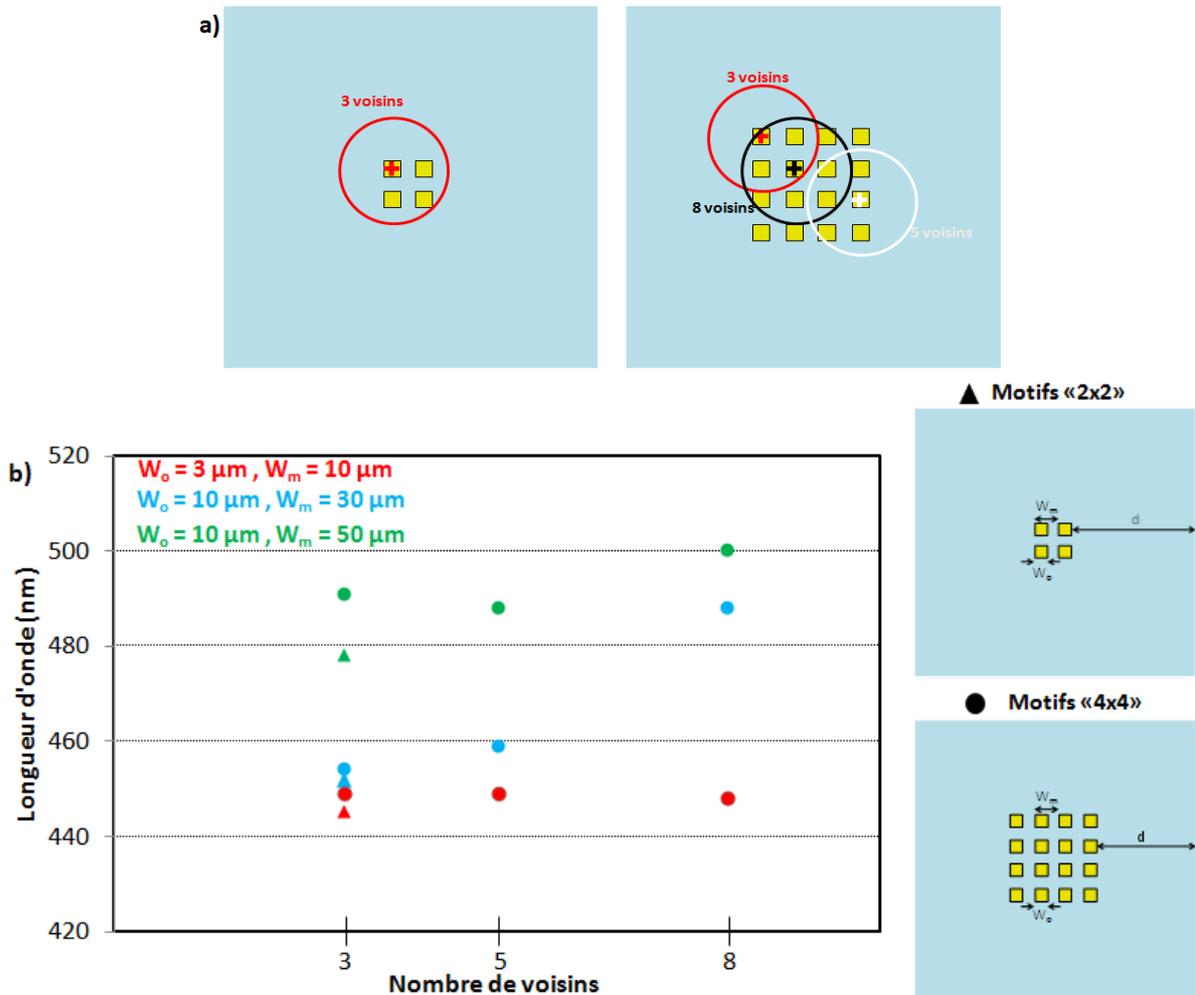


Figure 4-38 : Évolution de la longueur d'onde d'une structure MQW InGaN/GaN épitaxiée sélectivement dans des motifs SAG « 2x2 » (▲) et « 4x4 » (●) en fonction du nombre de voisins, pour différentes dimensions de l'ouverture SAG ( $W_o$ ) et du pas entre les voisins ( $W_m$ ). La dimension  $d$  est fixée à  $50 \mu m$ .

Un effet assez étonnant sur ce graphique concerne l'évolution de la longueur d'onde dans les motifs où l'ouverture SAG est de  $W_o = 10 \mu m$  ! : contrairement à ce qu'on pourrait attendre au vu des résultats précédents, la longueur d'onde évolue d'avantage pour une distance inter-ouvertures  $W_m$  de  $30 \mu m$  (de 454 à 488 nm) que pour une distance de  $50 \mu m$  (de 491 à 500 nm). Ce phénomène n'est pas lié à un effet SAG plus important sur les épaisseurs puisque les mesures AFM révèlent une différence d'épaisseur totale inférieure à 3 % dans les deux motifs. Le modèle VPD quant à lui prévoit une variation d'environ 6 % entre la zone SAG dans l'angle et celle du centre d'un motif « 4x4 » avec des dimensions  $W_m = 30 \mu m$  et  $W_o = 10 \mu m$ . Mais la fenêtre de calcul dans cette configuration est très grande devant la dimension de la zone SAG  $W_o$  et on atteint probablement ici les limites de ce modèle adimensionnel. Nous ne pouvons affirmer que la mesure de micro-photoluminescence ne souffre pas ici de la qualité cristalline des couches épitaxiées, mais les observations TEM réalisées sur des motifs dont la dimension  $d$  est de  $50 \mu m$  présentaient peu de variations d'épaisseur et de composition dans la direction  $c$ . De même il semble peu probable qu'une variation aussi faible de l'épaisseur entraîne une différence de longueur d'onde aussi flagrante si l'on se reporte aux calculs des énergies de transition de la figure 4-33.

Il est donc plus probable que la longueur d'onde soit influencée par une modification de la concentration en indium dans les puits engendrée par une interaction entre les voisins pendant la croissance SAG. Borgstöm *et al.* [112] ont d'ailleurs montré que la croissance de

nanofils était dépendante de l'espacement entre ceux-ci et qu'une compétition pouvait avoir lieu pour des distances intermédiaires. Il est possible de faire une analogie avec notre cas. Lors de la croissance des puits InGaN, un équilibre se crée entre l'adsorption et la désorption des espèces. Les atomes qui quittent le cristal peuvent alors diffuser de nouveau dans la phase gaz et en surface du masque diélectrique jusqu'aux ouvertures voisines. Or nous savons que la longueur de diffusion de nos espèces est de l'ordre de la dizaine de micromètres, donc quand les ouvertures SAG sont espacées de  $W_m = 30 \mu m$  on se retrouve dans une configuration où  $W_m \approx 2 \times D/k_s$  et les zones de recroissances interagissent entre elles. Lorsque l'espace entre les ouvertures augmente cet effet de compétition est réduit et chacune peut être considérée comme un système unitaire. Comme la longueur de diffusion de l'indium est plus faible que celle du gallium, une interaction de ce type serait plus marquée pour l'indium et déboucherait sur une variation de la composition chimique entre deux voisins.

Nous avons vu grâce aux observations TEM que les puits dans les zones SAG pour ces conditions de croissance avaient une épaisseur de plusieurs nanomètres dans les structures épitaxiées sélectivement et pour de tels puits, même une très faible variation de la composition engendre une évolution de la longueur d'onde importante. Pour éviter cet effet, il faudrait donc une configuration de masque où les ouvertures sont suffisamment éloignées du bord du masque ( $d \geq 100 \mu m$ ) et une dimension  $W_m$  assez faible pour que les effets SAG engendrés par l'interaction entre les zones SAG soient négligeables devant ceux du masque.

Quand on augmente encore le nombre de voisins (motifs « 8x8 »), les effets observés précédemment sont exacerbés. Tout d'abord, la longueur d'onde mesurée dans l'ouverture SAG située à l'angle du motif est plus élevée que pour un motif « 4x4 » lui-même présentant une longueur d'onde plus élevée que le motif « 2x2 » équivalent. Bien que l'environnement en terme de voisins soit le même, les motifs « 8x8 » ont un taux de masque bien plus important. Le décalage observé sur une diagonale d'un motif est également plus important quand on densifie les ouvertures SAG et quand la distance entre les ouvertures augmente. La figure 4-39 représente ces effets sur la longueur d'onde dans les motifs « 8x8 ». On retrouve bien l'impact sur les effets SAG des dimensions du masque mais aussi l'effet de compétition entre les ouvertures pour une dimension donnée de celles-ci. Ainsi, pour les zones de recroissance  $W_o = 10 \mu m$  (traits pleins), on voit une plus grande variation de la longueur d'onde avec une distance  $W_m$  de  $20 \mu m$  (de 489 à 503 nm) que de  $30 \mu m$  (de 494 à 500 nm). Par contre la longueur d'onde est toujours plus importante quand le pas est de  $50 \mu m$ , mettant en évidence l'influence prépondérante du taux de masque global dans un motif devant l'interaction entre les ouvertures. Ainsi dans un motif de dimensions  $W_m = 50 \mu m$  et  $W_o = 10 \mu m$  nous mesurons une longueur d'onde de 500 nm dans les angles et 585 nm dans les ouvertures les plus centrales, soit un décalage de 85 nm au sein d'un même motif.

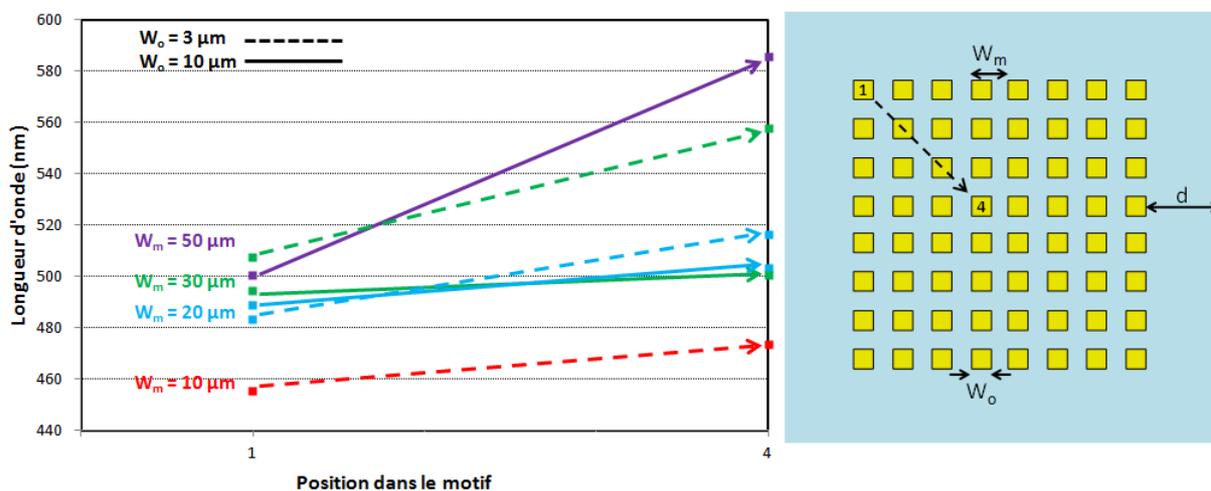


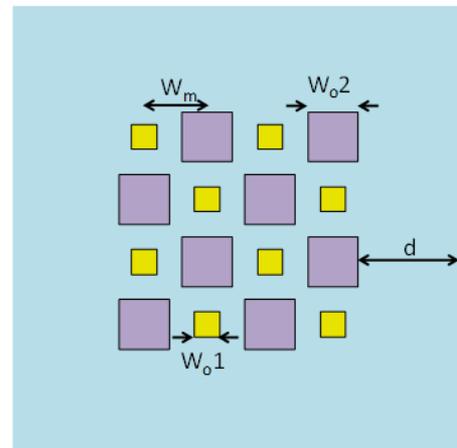
Figure 4-39 : Évolution de la longueur d'onde mesurée par  $\mu$ -PL au sein des motifs « 8x8 » pour différentes dimensions du masque diélectrique.

Nous avons donc mis en avant ici l'influence de la densification du nombre d'ouvertures SAG sur la variation de longueur d'onde des structures MQW InGaN/GaN. Il en ressort encore une fois que la quantité de masque diélectrique est le paramètre impactant le plus les effets SAG. Et dans le cas où la distance entre le bord du masque et les zones de croissance est du même ordre de grandeur que le pas entre celles-ci, la longueur d'onde émise est dépendante de la position au sein du motif. Cela peut jouer en notre faveur pour la modulation de la longueur d'onde sur de courtes distances, mais il semble aussi possible de pouvoir homogénéiser l'émission en augmentant la distance bord du masque-ouvertures SAG et en s'assurant que le pas soit inférieur à la moitié de la longueur de diffusion des précurseurs.

D'une façon générale pour le design d'une structure, ces effets peuvent être pris en compte en utilisant des motifs sacrificiels qui ne seront pas contactés, mais qui affectent bien la croissance. Ce genre d'approche est couramment utilisé en microélectronique où il faut contrôler les attaques chimiques : on procède à des croissances dans des motifs qui rendent les attaques plus homogènes.

Enfin, pour compléter cette étude, nous avons réalisé une analyse similaire dans les motifs « display » qui possèdent deux tailles d'ouvertures SAG côte-à-côte. Nous déplorons une faible variation de la longueur d'onde entre dans ces motifs, encore une fois attribuée à une quantité de masque trop faible pour engendrer suffisamment d'effet SAG sur les épaisseurs et longueurs d'onde d'émission des puits quantiques puisque la distance entre les ouvertures et le bord du masque diélectrique  $d$  n'est que de  $50 \mu m$ . On peut tout de même extraire des tendances de ces mesures. Ainsi, l'écart de longueur d'onde entre deux ouvertures de dimensions différentes est d'autant plus grand que le pas  $W_m$  est important. Dans notre jeu de masque, un seul motif possède un espacement de  $100 \mu m$  entre deux ouvertures et c'est ce motif qui justement montre le plus grand écart de longueur d'onde et d'épaisseur, malgré des tailles d'ouvertures très importantes. Puis pour une distance  $W_m = 50 \mu m$ , la variation de longueur d'onde est plus marquée quand les dimensions  $W_o$  sont très différentes. Le tableau 4-11 regroupe les mesures de micro-PL effectuées au sein de quelques motifs « display ».

$W_m$ ( $\mu\text{m}$ )	$W_{o1}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_1$ (nm)	$W_{o2}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_2$ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)
10	3	452	5	446	6
50	3	551	5	539	12
50	3	518	20	500	18
50	10	493	30	482	11
100	20	489	80	454	35



*Tableau 4-11 : Longueur d'onde mesurée par micro-PL à 300 K de structures MQW InGaN/GaN épitaxiée sélectivement dans un motif « display ».*

### Conclusion du chapitre 4 :

Nous avons au cours de ce chapitre mis en avant les conditions de préparation de surface permettant la croissance sélective de couches de matériaux nitrures, et notamment l'impact néfaste d'un recuit de la surface sous atmosphère d'hydrogène. L'étude de la SAG de couches épaisses de GaN et InGaN nous a permis de sonder les conditions de croissance nécessaires à une bonne sélectivité sur le masque diélectrique, de valider notre logiciel de modélisation VPD pour nos matériaux et ainsi d'accéder aux longueurs de diffusion des précurseurs. Pour cela, une méthode d'analyse simple basée sur les mesures des épaisseurs des matériaux épitaxiés au sein des zones de recroissance a été mise en place pour permettre de déduire la vitesse de croissance nominale des couches sans impact du diélectrique dans différentes conditions de croissance. Enfin, la croissance sélective de structures à multipuits quantiques InGaN/GaN a permis de démontrer qu'une modulation de la longueur d'onde émise par la structure était possible grâce à la SAG, et de définir l'influence des dimensions de notre masque sur celle-ci. L'ajustement des conditions de croissance permet d'obtenir une bonne sélectivité sur des motifs avec un taux de masque élevé, ce qui autorise des décalages de la longueur d'onde sur une plus grande gamme. Nous avons ainsi démontré un décalage maximum de la longueur d'onde de 203 nm vers le rouge en une seule croissance dans des ouvertures de 3  $\mu\text{m}$  de côté, et une longueur d'onde maximale de 692 nm pour des puits réalisés à 805 °C. Enfin, nous avons étudié la conséquence sur les effets SAG de la densification des zones de recroissance et la possibilité d'obtenir des structures émettant à des longueurs d'onde distinctes sur une courte distance. Cependant la géométrie de notre masque ne semble pas permettre d'atteindre ce dernier objectif, mais nous a tout de même permis de clarifier les dimensions à appliquer pour s'en approcher.





## Conclusion

L'émergence des dispositifs avec électronique embarquée et des systèmes de réalité augmentée et réalité virtuelle génère une demande grandissante de nouvelles technologies d'affichage telles que les écrans émissifs de faible dimension à base de micro-LEDs. Ces écrans doivent répondre à des exigences techniques strictes notamment en matière de résolution, de brillance et de colorimétrie. L'objectif de cette thèse était d'apporter, grâce à la croissance sélective MOVPE, une solution permettant la réalisation en une seule étape d'épitaxie des structures LED émettant à plusieurs longueurs d'ondes afin de démontrer qu'il était possible de simplifier la fabrication de micro-écrans.

La spécificité de l'épitaxie sélective réside dans le masquage partiel du substrat par des motifs diélectriques, de nature amorphe ou très mal cristallisée, sur lesquels la nucléation des matériaux ne peut s'effectuer. Un gradient de concentration est ainsi induit par l'alternance entre les zones masquées et celles du substrat disponibles pour la croissance. Il est alors possible d'obtenir des variations locales de vitesse de croissance et de composition, ce qui permet un ajustement de la longueur d'onde émise par des structures LED. Ce travail de thèse couvre les différents aspects de la croissance sélective de multipuits quantiques InGaN/GaN, de la réalisation du masque diélectrique à la caractérisation des effets de la croissance sélective sur les structures étudiées.

Un jeu de masque diélectrique a tout d'abord été réalisé spécialement pour répondre aux besoins de cette étude, celui-ci permettant d'étudier les effets SAG mis en jeu lors de la croissance sélective de multipuits quantiques à base de matériaux nitrures. De nombreux paramètres influençant la croissance étant ainsi sondés : la géométrie et le taux de masque diélectrique, la dimension et la densité des zones de recroissance, ainsi que l'espacement entre celles-ci. Il a ensuite fallu mettre au point un procédé de lithographie optique sur des couches tampons de GaN pour la réalisation des « templates », utilisés comme substrat lors de l'épitaxie sélective. Le choix du matériau constituant le masque s'est porté sur l'oxyde de silicium en raison du faible coefficient de collage des précurseurs autorisant une bonne sélectivité, et de sa tenue face au procédé technologique et aux conditions de croissance du GaN nécessitant une température supérieure à 1000 °C.

Une préparation de la surface est ensuite nécessaire pour permettre la reprise d'épitaxie sur ces « templates ». Pour établir des conditions propres à la recroissance nous nous sommes appuyés sur l'outil de suivi in-situ de la croissance de notre réacteur *Showerhead*, qui nous a permis de révéler une détérioration de l'échantillon lors d'un recuit sous atmosphère d'hydrogène à partir d'une température de surface de 650 °C qui empêche la croissance de s'effectuer. Dans ces conditions, l'hydrogène peut engendrer une évaporation de la couche tampon de GaN ou même former des goutteles de Ga à la surface de l'échantillon.

Une fois les conditions de reprise d'épitaxie fixées, nous avons abordé l'étude de la croissance sélective de couches de nitrures de gallium, et en particulier l'influence des paramètres appliqués dans la chambre de réaction sur la sélectivité. Il ressort de ces expériences que la sélectivité est fortement dégradée lorsque la croissance est réalisée à basse température et sous atmosphère d'azote, ce qui entraîne un dépôt amorphe sur le masque et donc une réduction des effets SAG. Pour compenser cette perte de sélectivité

nous avons vu qu'il est nécessaire de réduire fortement la vitesse de dépôt et que l'utilisation du précurseur TEGa facilite l'obtention d'une épitaxie sélective de par sa pression de vapeur saturante plus faible que le précurseur TMGa. Dans un second temps, nous avons porté notre attention sur la simulation numérique de la croissance sélective. Un outil de modélisation était déjà employé au III-V Lab pour des éléments III-V tels que GaAs et InP. Celui-ci est basé sur l'approche de la diffusion en phase vapeur et des phénomènes de surface (dépôt aléatoire, relaxation, dépôt balistique), et nous avons pu valider son application pour la croissance des matériaux nitrures. La modélisation permet non seulement de déterminer la longueur de diffusion des espèces précurseurs en phase gazeuse, mais aussi de prédire les effets SAG et les modifications ainsi apportées à la structure épitaxiée sélectivement.

Pour déterminer ces longueurs de diffusion, il est nécessaire de mesurer le taux de surcroissance qui est le rapport entre l'épaisseur déposée dans les motifs SAG et l'épaisseur nominale loin de tout motif diélectrique. L'accès à cette épaisseur nominale est complexe du fait de la difficulté à croître des couches nitrures massives dans les conditions appliquées à la SAG, c'est-à-dire avec une vitesse de croissance inférieure à 1 nm/min. Nous avons donc mis au point une méthode simple qui permet de déterminer la vitesse de croissance nominale sans impact du masque diélectrique, et qui repose sur la mesure de l'épaisseur des matériaux déposés dans les zones de recroissance. Nous avons ainsi pu déterminer la longueur de diffusion du gallium qui est dépendante notamment de la température, de la pression et du gaz porteur utilisé pour la croissance. Dans les conditions appliquées au cours de cette étude à la croissance sélective de GaN nous obtenons une longueur de diffusion entre 10  $\mu\text{m}$  et 120  $\mu\text{m}$

La croissance sélective de l'alliage InGa<sub>0.14</sub>N s'est quant à elle révélée délicate, en raison notamment d'une vitesse de croissance réduite qui résulte en des agrégats de matériaux au sein des zones de recroissance et sur le masque diélectrique. Nous avons tout de même pu mettre en évidence une modification de la composition en indium dans ces couches engendrée lors d'une recroissance. Ainsi, la composition d'un alliage ternaire de composition nominale en indium de 14 % augmente à 18 % lors d'une recroissance sur un « template » GaN.

Par la suite, la croissance sélective de multipuits quantiques InGa<sub>0.11</sub>N/GaN, centre émetteur dans une structure LED, a été étudiée. Ces structures sont épitaxiées à 805 °C et possèdent une concentration nominale en indium de 11 %, et les puits et barrières sont respectivement de 1 nm et 6,2 nm. Les premières observations démontrent une surface très dégradée dans les zones de recroissance, mais aussi un facettage en  $\{1\bar{1}01\}$  du cristal aux abords du masque révélant une croissance fortement affectée par les effets SAG. Les puits quantiques épitaxiés sélectivement souffrent d'une certaine inhomogénéité en épaisseur (de 2 à 8 nm) et en composition (de 2 à 17 %) le long de l'axe de croissance qui s'accroît dans les zones entourées d'une grande quantité de masque diélectrique. La quantification précise des compositions est complexe dans ces conditions, mais une incorporation plus faible d'indium de 6 % a été relevée dans les zones où les effets SAG et donc les vitesses de croissance sont les plus importants. Bien que les structures déposées sélectivement présentent une faible qualité cristallographique du fait d'un facettage de la surface et d'une forte densité de dislocations inhérente à la croissance du GaN sur saphir, une augmentation claire de l'épaisseur des couches apparaît tout de même au sein des ouvertures dans le masque diélectrique, et qui évolue en fonction des dimensions des motifs. L'épaisseur nominale totale de la structure à multipuits quantique est de 36 nm, et nous avons déposé

plus de 350 nm dans les plus grands motifs de notre jeu de masque. Nous parvenons ainsi à atteindre des vitesses de croissance localement 10 fois supérieure à nos épitaxies de références sur un substrat sans masque. Cette augmentation de la vitesse s'accompagne d'un décalage de la longueur d'onde vers le rouge d'environ 200 nm pour des puits épitaxiés à 805 °C, passant de 405 nm à 608 nm, dans des ouvertures SAG de 3 µm avec un pas de 10 µm et une distance bord du masque-zone SAG de 200 µm. Avec ce résultat nous obtenons donc en une seule croissance des structures émettant du bleu au rouge. En modifiant les conditions de croissance des puits quantiques, nous parvenons même à atteindre une émission dans le rouge profond à 692 nm, mais au détriment de la sélectivité.

Enfin, nous avons étudié l'évolution de la longueur d'onde au sein d'un motif contenant des ouvertures de dimensions différentes côte-à-côte pour permettre une modulation de la longueur d'onde sur de courtes distances. Le taux de masque diélectrique entourant les zones de recroissances est assez faible dans ces motifs ce qui limite grandement les effets SAG. Ainsi, nous modulons la longueur d'onde de seulement 35 nm pour des structures à multipuits quantiques espacées de 50 µm.

Pour intégrer l'épitaxie sélective dans la fabrication de micro-écrans, les prochains développements devront porter sur l'amélioration cristalline des couches déposées, par exemple en utilisant de l'hydrogène lors de la croissance des barrières GaN [127] ou bien en réalisant la croissance sur des pseudo-substrats partiellement relaxés [128]. La sélectivité des puits quantiques épitaxiés à 720 °C doit être étudiée davantage en se basant sur les paramètres critiques identifiés au cours de ce manuscrit. Ainsi, la géométrie du masque doit être repensée pour permettre une modulation de la longueur d'onde plus importante sur de courtes distances. On peut notamment imaginer de faire croître localement des couches sacrificielles qui seront par la suite utilisées pour les contacts ou la découpe. Enfin, il sera bien évidemment nécessaire de réaliser une structure LED complète, avec la couche supérieure de GaN dopée au Mg afin d'évaluer l'efficacité des structures épitaxiées sélectivement.

Ce travail de thèse aura donc permis d'améliorer notre compréhension des mécanismes de la croissance localisée et de développer une nouvelle brique technologique pour la croissance de matériaux semiconducteurs nitrures au III-V Lab, et en particulier pour des structures à multipuits quantiques InGaN/GaN. Les résultats obtenus permettent de rendre compte du potentiel de la croissance sélective pour la réalisation en une seule étape de micro-LEDs émettant à différentes longueurs d'onde. D'autres applications peuvent également bénéficier d'une telle étude à plus court terme. En optogénétique par exemple, qui nécessite une émission dans le jaune, les critères de dimensions sont moins exigeants que pour les micro-displays.



## Références bibliographiques

- [1] H. Morkoc; **Handbook of Nitride Semiconductors and Devices**, Volume 1 - Materials Properties, Physics and Growth, Wiley-VCH (2008)
- [2] O. Ambacher, J. Majewski, C. Miskys, A. Link, M. Hermann, M. Eickhoff, M. Stutzmann, F. Bernardini, V. Fiorentini, V. Tilak, B. Schaff and L.F. Eastman; **Pyroelectric properties of Al(In)GaN/GaN hetero- and quantum well structures**, Journal of Physics: Condensed Matter 14, 3399-3434 (2002)
- [3] A. F. Wright; **Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN and InN**; Journal of Applied Physics 82, 2833 (1997)
- [4] <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/>
- [5] H. P. Maruska and J. J. Tietjen; **The preparation and properties of vapordeposited singlecrystalline GaN**, Applied Physics Letters 15, 327 (1969)
- [6] P. B. Perry and R. F. Rutz; **The optical absorption edge of singlecrystal AlN prepared by a close spaced vapor process**, Applied Physics Letters 33, 319 (1978)
- [7] T. L. Tansley and C. P. Foley; **Optical band gap of indium nitride**, Journal of Applied Physics 59, 3241 (1986)
- [8] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, Y. Saito and Y. Nanishi; **Unusual properties of the fundamental band gap of InN**, Applied Physics Letters 80, 3967 (2002)
- [9] Y. Ishitani, W. Terashima, S. B. Che and A. Yoshikawa; **Conduction and valence band edge properties of hexagonal InN characterized by optical measurements**, Physica Status Solidi (c) 3, No. 6, 1850-1853 (2006)
- [10] A. Kasic, E. Valcheva, B. Monemar, H. Lu and W. J. Schaff; **InN dielectric function from the midinfrared to the ultraviolet range**, Physical Review B 70, 115217 (2004)
- [11] S. Bloom, G. Harbeke, E. Meier and I. B. Ortenburger; **Band structure and reflectivity of GaN**, Physica Status Solidi (b) 66, 161 (1974)
- [12] A. Kobayashi, O. F. Sankey, S. M. Voltz and J. D. Dow; **Semiempirical tight-binding band structures of wurtzite semiconductors: AlN, CdS, CdSe, ZnS and ZnO**, Physical Review B 28, 935 (1983)
- [13] C. P. Foley and T. L. Tansley; **Pseudopotential band structure of indium nitride**, Physical Review B 33, 1430 (1986)
- [14] I. Akasaki and H. Amano; **Crystal Growth and Conductivity Control of Group III Nitride Semiconductors and Their Application to Short Wavelength Light Emitters**, Jpn. Journal of Applied Physics 36, 5393 (1997)

- [15] D. Doppalaudi, N. Basu, K. F. Ludwig and T. D. Moustakas; **Phase separation and ordering in InGaN alloys grown by molecular beam epitaxy**, Journal of Applied Physics 84, 1389 (1998)
- [16] F. A. Ponce, S. Srinivasan, L. Geng, R. Liu, M. Stevens, J. Cai, H. Omiya, H. Marui and S. Tanak; **Microstructure and electronic properties of InGaN alloys**, Physica Status Solidi (b) 240, 273 (2003)
- [17] M. Shimizu, K. Hiramatsu and N. Sawaki; **Metalorganic vapor phase epitaxy growth of  $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN})^n$  layered structures and reduction of indium droplets**, Journal of Crystal Growth 145, 209 (1994)
- [18] T. Nagatomo, T. Kuboyama, H. Minomino and O. Omoto; **Properties of  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$  Films Prepared by MOVPE**, Jpn. Journal of Applied Physics 28, L334 (1989)
- [19] T. Matsuoka, N. Yoshimoto, T. Sasaki and A. Katsui; **Wide-Gap Semiconductor InGaN and InGaAlN Grown by MOVPE**, Journal of Electronics Material 21, 157 (1992)
- [20] M. Mesrine, N. Grandjean and J. Massies; **Efficiency of  $\text{NH}_3$  as nitrogen source for GaN molecular beam epitaxy**, Applied Physics Letters 72, 350 (1998)
- [21] M. C. Johnson, E. D. Bourret-Courchesne, J. Wu, Z. Liliental-Weber and D. N. Zakharov; **Effect of GaN template layer strain on the growth of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  MQW Light Emitting Diodes**, Journal of Applied Physics 96, 1381 (2004)
- [22] Y. Kawaguchi, M. Shimizu, K. Hiramatsu and N. Sawaki; **The composition pulling effect in InGaN growth on the GaN and AlGaIn epitaxial layers grown by MOVPE**, Materials Research Society Symposium Proceedings 449, 89 (1997)
- [23] T. Takeuchi, S. Sota, M. Katsuragawa, M. Komori, H. Takeuchi, H. Amano and I. Akasaki; **Quantum-Confined Stark Effect due to Piezoelectric Fields in GaInN Strained Quantum Wells**, Jpn. Journal of Applied Physics 36, 382 (1997)
- [24] H. Morkoc; **Handbook of Nitride Semiconductors and Devices**, Volume 2 - Electronic and Optical Processes in Nitrides, Wiley-VCH (2008)
- [25] N. Dupuis ; **Intégration par épitaxie sélective d'un Modulateur Électro-Absorbant et d'un Amplificateur Optique à base de puits quantiques AlGaInAs**, Thèse, Université de Metz (2009)
- [26] S. F. Chichibu, T. Sota, K. Wada, S. P. DenBaars, S. Nakamura; **Spectroscopic studies in InGaN Quantum wells**, MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research 4, 93-105 (1999)
- [27] P. Maroltel ; **Spectroscopie optique de l'oxyde de zinc**, Thèse, Université de Grenoble (2011)
- [28] S. Alam; **High Indium Concentration InGaN Multi-Quantum-Well-Based Blue-Green Light-Emitting Diodes Grown on InGaN "Semi-Bulk" Buffer**, Thèse, Université de Lorraine (2018)

- [29] H. Amano, M. Kito, K. Iramatsu and I. Akasaki; **P-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI)**, Jpn. Journal of Applied Physics 28, L2112 (1989)
- [30] S. Nakamura; **GaN Growth Using GaN Buffer Layer**, Jpn. Journal of Applied Physics 30, L1705 (1991)
- [31] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh; **High-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-green-light-emitting diodes**, Journal of Applied Physics 76, 8189 (1994)
- [32] Y. Narukawa, M. Ichikawa, D. Sanga, M. Sano and T. Mukai; **White light emitting diodes with super-high luminous efficacy**, Jpn Journal of Applied Physics 46, L963 (2007)
- [33] C. J. Humphreys; **Solid-State Lighting**, MRS Bulletin 33, 459 (2011)
- [34] I. C. Robin, P. Ferret, A. Dussaigne, C. Bougerol, D. Salomon, X. J. Chen, M. Charles, P. Tchoulfian, A. Gasse, A. Lagrange, M. Consonni, H. Bono, F. Levy, Y. Desieres, A. Aitmani, S. Makram-Matta, E. Bialic, P. Gorrochategui and L. Mendizabal; **Complete Solid State Lightning (SSL) Line at CEA LETI**, 9190, 919001 (2014)
- [35] **From Technologies to Market Picture: MicroLED Displays: Hype and Reality, Hopes and Challenges**, Yole Report (2017)
- [36] S. X. Jin, J. Li, J. Z. Li, J. Y. Lin; **GaN microdisk light emitting diodes**, Applied Physics Letters 76, 631 (2000)
- [37] J. Day, J. Li, D. Y. C. Lie, C. Bradford, J. Y. Lin and H. X. Jiand; **III-Nitride full-scale high-resolution microdisplays**, Applied Physics Letters 99, 031116 (2011)
- [38] F. Templier; **GaN-based emissive microdisplays: A very promising technology for compact, ultra-high brightness display systems**, Journal of the SID 24/11 (2016)
- [39] J. H. Oh, K. Lee, H. C. Yoon, H. Yang and Y. R. Do; **Color-by-blue display using blue quantum dot light-emitting diodes and green/red color converting phosphors**, Optics Express 22, A511-A520 (2014)
- [40] H. Morkoc; **Handbook of Nitride Semiconductors and Devices**, Volume 3 - GaN-based Optical and Electronic Devices, Physics and Growth, Wiley-VCH (2009)
- [41] J. Verma, S. M. Islam, A. Verma, V. Protasenko and D. Jena; **Nitride LEDs based on quantum wells and quantum dots**, Woodhead Publishing 377-413 (2018)
- [42] A. Dussaigne ; **Diodes électroluminescentes blanches monolithiques**, Thèse, Université Nice Sophia Antipolis (2005)
- [43] M. R. Krames et. al.; **High-Power truncated-inverted-pyramid  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{PGaP}$  light-emitting diodes exhibiting >50% external quantum efficiency**, Applied Physics Letters 75, 16 (1999)

- [44] 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, 354002 (2010)
- [45] P. P. Li, Y. B. Zhao, H. J. Li, J. M. Che, Z. -H. Zhang, Z. C. Li, Y. Y. Zhang, L. C. Wang, M. Liang, X. Y. Yi and G. H. Wang; **Very high external quantum efficiency and wall-plug efficiency 527 nm InGaN green LEDs by MOCVD**, Optics Express 26, 25 (2018)
- [46] M. Broell, P. Sundgren, A. Rudolph, W. Schmid, A. Vogl, M. Behringer; **New developments on high efficiency infrared and InGaAlP light emitting diodes at OSRAM Opto-Semiconductors**, Proceedings of SPIE 9003, Light-Emitting Diodes: Materials, Devices, and Applications for Solid State Lighting XVIII, 90030L (2014)
- [47] M. Auf der Maur, W. Rodrigues, A. D. Carlo, A. Pecchia and G. Penazzi; **Unraveling the "Green Gap" problem: The role of random alloy fluctuations in InGaN/GaN light emitting diodes**, Physical Review Letters 116, 027401 (2016)
- [48] J. Iveland, L. Martinelli, J. Peretti, J. S. Speck and C. Weisbuch ; **Direct Measurement of Auger Electrons Emitted from a Semiconductor Light-Emitting Diode under Electrical Injection : Identification of the Dominant Mechanism for Efficiency Droop**, Physical Review Letters 110, 177406 (2013)
- [49] G. Verzellesi, D. Saguatti, M. Meneghini, F. Bertazzi, M. Goano et al., **Efficiency droop in InGaN/GaN blue light-emitting diodes: Physical mechanisms and remedies**, Journal of Applied Physics 114, 071101 (2013)
- [50] H. Fu and Y. Zhao ; **Efficiency droop in GaInN/GaN LEDs**, Woodhead Publishing 299-325 (2018)
- [51] Z. Gong, S. Jin, Y. Chen, J. McKendry, D. Massoubre, I. M. Watson, E. Gu, and Martin D. Dawson; **Size-dependent light output, spectral shift, and self-heating of 400 nm InGaN light-emitting diodes**, Journal of Applied Physics 107, 013103 (2010)
- [52] P. Tian, J. J. D. McKendry, Z. Gong, B. Guilhabert, I. M. Watson *et al.*; **Size-dependent efficiency and efficiency droop of blue InGaN micro-light emitting diodes**, Applied Physics Letters 101, 231110 (2012)
- [53] P. Tian, A. Althumali, E. Gu, I. M. Watson, M. D. Dawson and R. Liu; **Aging characteristics of blue InGaN micro-light emitting diodes at an extremely high current density of 3.5 kA/cm<sup>2</sup>**, Semiconductor Science and Technology, Volume 31, Issue 4, 045005 (2016)
- [54] D. Hwang, A. Mughal, C. D. Pynn, S. Nakamura, and S. P. DenBaars; **Sustained high external quantum efficiency in ultrasmall blue III–nitride micro-LEDs**, Applied Physics Express 10, 032101 (2017)
- [55] M. S. Wong, S. Nakamura and S. P. DenBaars; **Review—Progress in High Performance III-Nitride Micro-Light-Emitting Diodes**, ECS Journal of Solid State Science and Technology 9, 015012 (2020)

- [56] J. M. Smith, R. Ley, M. S. Wong, Y. H. Baek, J. H. Kang, C. H. Kim, M. J. Gordon, S. Nakamura, J. S. Speck, and S. P. DenBaars; **Comparison of size-dependent characteristics of blue and green InGaN microLEDs down to 1  $\mu\text{m}$  in diameter**, Applied Physics Letters 116, 071102 (2020)
- [57] H. X. Jiang, S. X. Jin, J. Li, J. Shakya, and J. Y. Lin; **III-nitride blue microdisplays**, Applied Physics Letters 78, 1303 (2001)
- [58] H. W. Choi, C. W. Jeon and M. D. Dawson; **High-Resolution 128 x 96 Nitride Microdisplay**, IEEE Electron Device Letters 25, 277-279 (2004)
- [59] K. Yadavalli, C. -L. Chuang and H. S. El-Ghoroury; **Monolithic and heterogeneous integration of RGB micro-LED arrays with pixel-level optics array and CMOS image processor to enable small form-factor display applications**, Proc. SPIE 11310, Optical Architectures for Displays and Sensing in Augmented, Virtual, and Mixed Reality, 113100Z (2020)
- [60] T. G. Mihopoulos, V. Gupta, K. F. Jensen; **A reaction-transport model for AlGaIn MOVPE growth**, Journal of Crystal Growth 195, 733 (1998)
- [61] M. Gibbon, J. P. Cureton, E. J. Trush, C. J. Jonest, R. E. Mallard, R. E. Pritchard, N. Collis and A. Chew; **Selective-area low-pressure MOCVD of GaInAsP and related materials on planar InP substrates**, Semiconductor Science and Technology, Volume 8, 6 (1993)
- [62] J. -P. Duchemin, M. Bonnet, F. Koelsch and D. Huyghe; **A new method for the growth of GaAs epilayer at low  $\text{H}_2$  pressure**, Journal of Crystal Growth 45, 181 (1978)
- [63] M. Nagahara, S. Miyoshi, H. Yaguchi, K. Onabe, Y. Shiraki and R. Ito; **Selective growth of cubic GaN in small areas on patterned GaAs(100) substrates by Metalorganic vapor phase epitaxy**, Japan Society of Applied Physics Vol. 33, 694 (1994)
- [64] Y. Kato, S. Kitamura, K. Hiramatsu and N. Sawaki; **Selective growth of wurtzite GaN and  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  on GaN/sapphire substrates by metalorganic vapor phase**, Journal of Crystal Growth 144, 133-140 (1994)
- [65] S. Kitamura, K. Hiramatsu and N. Sawaki; **Fabrication of GaN hexagonal pyramids on dot-patterned GaN/Sapphire substrates via selective metalorganic vapor phase epitaxy**, Jpn. Journal of Applied Physics Vol. 34, L1184 (1995)
- [66] T. Tanaka, K. Uchida, A. Watanabe and S. Minagawa; **Selective growth of gallium nitride layers with a rectangular crosssectional shape and stimulated emission from the optical waveguides observed by photopumping**, Applied Physics Letters 68, 976 (1996)
- [67] O. -H. Nam, M. D. Bremser, B. L. Ward, R. J. Nemanich and R. F. Davis; **Growth of GaN and  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  on patterned substrates via organometallic vapor phase epitaxy**, Jpn. Journal of Applied Physics 36, L532 (1997)
- [68] D. Kapolnek, R. D. Underwood, B. P. Keller, S. Keller, S. P. DenBaars and U. K. Mishra; **Selective area epitaxy of GaN for electron field emission devices**, Journal of Crystal Growth 170, 340 (1997)

- [69] T. S. Zheleva, O. -H. Nam, M. D. Bremser and R. F. Davis; **Dislocation density reduction via lateral epitaxy in selectively grown GaN structures**, Applied Physics Letters 71, 2472 (1997)
- [70] B. Beaumont, P. Gibart, M. Vaille, G. Nataf and A. Bouilé; **Lateral overgrowth of GaN on patterned GaN/sapphire substrate via selective metal organic vapour phase epitaxy: a route to produce self supported GaN substrates**, Journal of Crystal Growth 189/190, 97 (1998)
- [71] O. Gfrörer, J. Off, A. Scholz and A. Hangleiter; **Investigations of selectively grown GaN-InGaN epitaxial layers**, Materials Science and Engineering B50, 268 (1997)
- [72] D. Kapolnek, S. Keller, R. D. Underwood, S. P. DenBaars and U. K. Mishra; **Spatial control of InGaN luminescence by MOCVD selective epitaxy**, Journal of Crystal Growth 189/190, 83 (1998)
- [73] J. W. Yang, A. Lunev, G. Simin, A. Chitnis, M. Shatalov, J. E. Van Nostrand, R. Gaska and M. Asif Khan; **Selective area deposited blue GaN-InGaN multiple-quantum well light emitting diodes over silicon substrates**, Applied Physics Letters 76:3, 273 (2000)
- [74] W. Feng, V. V. Kuryatov, A. Chandolu, D. Y. Song, M. Pandikunta and M. Holtz; **Green light emission from InGaN multiple quantum wells grown on GaN pyramidal stripes using selective area epitaxy**, Journal of Applied Physics 104, 103530 (2008)
- [75] M. Funato, T. Kondou, K. Hayashi, S. Nishiura, M. Ueda, Y. Kawakami, Y. Narukawa and T. Mukai; **Monolithic Polychromatic Light-Emitting Diodes Based on InGaN Microfacet Quantum Wells toward Tailor-Made Solid-State Lighting**, Applied Physics Express 1, 011106 (2008)
- [76] W. Feng, V. V. Kuryatov, D. M. Rosenblatt, N. Stojanovic, S. A. Nikishin and M. Holts; **Diverse facets of InGaN quantum well microrings grown by selective area epitaxy**, Journal of Applied Physics 105, 123524 (2009)
- [77] T. Shioda, M. Sugiyama, Y. Shimogaki and Y. Nakano; **Selective area metal-organic vapor-phase epitaxy of InN, GaN and InGaN covering whole composition range**, Journal of Crystal Growth 311, 2809 (2009)
- [78] T. Shioda, Y. Tomita, M. Sugiyama, Y. Shimogaki and Y. Nakano; **Selective Area Metal–Organic Vapor Phase Epitaxy of Nitride Semiconductors for Multicolor Emission**, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics 15, 4 (2009)
- [79] J. Bai, Y. Cai, P. Fletcher, X. Zhao, C. Zhu and T. Wang; **A Direct Epitaxial Approach To Achieving Ultrasmall and Ultrabright InGaN Micro Light-Emitting Diodes ( $\mu$ LEDs)**, ACS Photonics 7, 411 (2020)
- [80] B. Damilano, M. Portail, E. Frayssinet, V. Brändli, F. Faure, C. Langeron, D. Cooper, G. Feuillet and D. Turover; **Blue to yellow emission from (Ga,In)/GaN quantum wells grown on pixilated silicon substrate**, Scientific Reports 10 (2020)

- [81] P. Li, H. Zhang, H. Li, M. Iza, Y. Yao, M. S. Wong, N. Palmquist, J. S. Speck, S. Nakamura and S. P. DenBaars; **Size-independent low voltage of InGaN micro-light-emitting diodes with epitaxial tunnel junctions using selective area growth by metalorganic chemical vapor deposition**, Optics Express 28, 180708 (2020)
- [82] I. Mahaboob, K. Hogan, S. W. Novak, F. Shahedipour-Sandvik, R. P. Tompkins and N. Lazarus; **Influence of Mask Material on the Electrical Properties of Selective Area Epitaxy GaN Microstructures**, Journal of Vacuum Science & Technology B 36, 031203 (2018)
- [83] J. Martin ; **Étude par Epitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques de la croissance sélective de Nano-Hétéro-Structures de matériaux à base de GaN**, Thèse, Université Paul Verlaine, Metz
- [84] R. Guillamet, N. Lagay, P. Y. Lagrée, G. Carbone and J. Decobert; **Micro-characterization and three dimensional modeling of very large waveguide arrays by selective area growth for photonic integrated circuits**, Journal of Crystal Growth 370, 128 (2013)
- [85] G. Binet; **Conception de transmetteurs à 1,3  $\mu\text{m}$  par épitaxie sélective en phase vapeur aux organométalliques**, Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris
- [86] T. Shioda, M. Sugiyama, Y. Shimogaki and Y. Nakano; **Vapor Phase Diffusion and Surface Diffusion Combined Model for InGaAsP Selective Area Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy**, Journal of Crystal Growth 298, 37 (2007)
- [87] A. –L. Barabási and H. E. Stanley; **Fractal concepts in surface growth**, Cambridge University Press (1995)
- [88] C. M. Horowitz, R. A. Monetti and E. V. Albano; **Competitive growth model involving random deposition and random deposition with surface relaxation**, Physical Review E 63, 066132 (2001)
- [89] S. F. Edwards and D. R. Wilkinson; **The surface statistics of a granular aggregate**, Proceedings of the Royal Society of London A, Volume 381, p. 17-31 (1982)
- [90] L. Kargar, G. Parisi and Y. –C. Zhang; **Dynamic Scaling of Growing Interfaces**, Physical Review Letters 56, 889 (1986)
- [91] <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/microscopes/materials-afm/afm-modes/peakforce-tapping.html>
- [92] <https://www.zeiss.fr/microscopie/produits/microscopes-electroniques-a-balayage/geminisem.html#colonne-gemini>
- [93] R. Guillamet; **Simulation et caractérisation de l'épitaxie sélective en phase vapeur aux organo-métalliques pour la réalisation de circuits photoniques intégrés**, Thèse, INSA Rennes (2012)
- [94] J. L. Lyons, A. Janotti and C. G. Van de Walle; **Carbon impurities and the yellow luminescence in GaN**, Applied Physics Letters 97, 152108 (2010)

- [95] D. O. Demchenko, I. C. Diallo and M. A. Reshchikov; **Yellow Luminescence of Gallium Nitride Generated by Carbon Defect Complexes**, Physical Review Letters 110, 087404 (2013)
- [96] M. A. Moram and M. E. Vickers; **X-ray diffraction of III-nitrides**, Reports on Progress in Physics 73, 36502 (2009)
- [97] M. E. Vickers, M. J. Kappers, T. M. Smeeton, E. J. Trush, J.S. Barnard and C. J. Humphreys; **Determination of the indium content and layer thicknesses in InGaN/GaN quantum wells by x-ray scattering**, Journal of Applied Physics 94, 1565 (2003)
- [98] M. Sugiyama, H. Oh, Y. Nakano and Y. Shimogaki; **Polycrystals growth on dielectric masks during InP/GaAs selective MOVPE**, Journal of Crystal Growth 261(2), 411-418 (2004)
- [99] T. Tsuchiya, J. Shimizu, M. Shirai and M. Aoki; **Selective-area growth of high-crystalline-quality InGaAlAs by metal-organic vapor-phase epitaxy**, Journal of Crystal Growth 248, 384-389 (2003)
- [100] H. Q. T. Bui, R. T. Velpula, B. Jain, O. H. Aref, H. D. Nguyen, T. R. Lenka and H. P. T. 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, 492 (2019)
- [101] M. Guo, Z. -Y. Guo, J. Huang, Y. LIU and S. -Y. Yao; **Improvement of the carrier distribution with GaN/InGaN/AlGaN/InGaN/GaN composition-graded barrier for InGaN-based blue light-emitting diode**, Chinese Physics B 26(2), 028502 (2017)
- [102] H. K. Lee, K. S. Chung and J. S. Yu; **Selective etching of Thick Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub> and Si Using CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> Gases with or without O<sub>2</sub> or Ar Addition**, Journal of Korean Physical Society Vol. 54, No. 5, 1816-1823 (2009)
- [103] R. Koester, J. S. Hwang, C. Durand, D. Le Si Dang, and J. Eymery ; **Self-assembled growth of catalyst-free GaN wires by MOVPE**, Nanotechnology 21, 015602 (2010)
- [104] K. Uchida, A. Watanabe, F. Yano, M. Kouguchi, T. Tanaka et al. ; **Nitridation process of sapphire substrate surface and its effect on the growth of GaN**, Journal of Applied Physics 79, 3487 (1996)
- [105] X. Chen ; **MOVPE growth of III-nitride nanostructures : From self-assembled growth to selective area growth**, Thèse, UGA Grenoble (2011)
- [106] A. J. McGinnis, D. Thomson, R. F. Davis, E. Chen, A. Michel and H. H. Lamb; **In situ cleaning of GaN/6H-SiC substrates in NH<sub>3</sub>**, Journal of Crystal Growth 222, 452-458 (2001)
- [107] L. C. Grabow, J. J. Uhlich, T. F. Kuech and M. Mavrikakis; **Effectiveness of in situ NH<sub>3</sub> annealing treatments for the removal of oxygen from GaN surfaces**, Surface Science 603, 387-399 (2009)
- [108] D. D. Koleske, A. E. Wickenden, R. L. Henry, J. C. Culbertson and M.E. Twigg, **GaN decomposition in H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> at MOVPE temperatures and pressures**, Journal of Crystal Growth 223, 466-483 (2001)

- [109] J. D. Ferguson ; **Investigation of Surface Properties for Ga- and N-polar GaN using Scanning Probe Microscopy Techniques**, Thèse, Virginia Commonwealth University (2013)
- [110] N. El Bondry; **Épitaxie d'hétérostructures innovantes pour la montée en fréquence des HEMTs à base de GaN**, Thèse, Université Côte d'Azur (2020)
- [111] D. Du, D. J. Srolovitz, M. E. Coltrin and C. C. Mitchell; **Systematic Prediction of Kinetically Limited Crystal Growth Morphologies**, Physical Review Letters 95, 155503 (2005)
- [112] Q. Sun, C. D. Yerino, T. S. Ko, Y. S. Cho, I. -H. Lee, J. Han and M. E. Coltrin; **Understanding nonpolar GaN growth through kinetic Wulff plots**, Journal of Applied Physics 104, 093523 (2008)
- [113] E. Gil, Y. André, R. Cadoret and A. Trassoudaine; **Hydride Vapor Phase Epitaxy for Current III-V and Nitride Semiconductor Compound Issues**, Handbook of Crystal Growth (Second Edition), 51-93 (2015)
- [114] Y. André, A. Trassoudaine, E. Gil, K. Lekhal, O. Chelda-Gourmala, D. Castelluci and R. Cadoret; **Demonstration of crystal-vapor equilibrium leading to growth blockade of GaN during selective area growth**, Journal of Crystal Growth 354, 135-141 (2012)
- [115] O. Schön, B. Schineller, M. Heuken and R. Beccard; **Comparison of hydrogen and nitrogen as carrier gas for MOVPE growth of GaN**, Journal of Crystal Growth 189/190, 335-339 (1998)
- [116] B. Maleyre, O. Briot and S. Ruffenach; **MOVPE growth of InN films and quantum dots**, Journal of Crystal Growth 269, 15-21 (2004)
- [117] S. Suihkonen, J. Sormunen, V. T. Rangel-Kuoppa, H. Koskenvaara and M. Sopanen; **Growth of InN by vertical flow MOVPE**, Journal of Crystal Growth 291, 8-11 (2006)
- [118] M. Leszczynski, R. Czernecki, S. Krukowski, M. Krysko, G. Targowski, P. Prystawko, J. Plesiewicz, P. Perlin, and T. Suski ; **Indium incorporation into InGaN and InAlN layers grown by metalorganic vapor phase epitaxy**, Journal of Crystal Growth 318, 496–499 (2011)
- [119] S. Keller, S. F. Chichibu, M. S. Minsky, E. Hu, U. K. Mishra and S. P. DenBaars; **Effect of the growth rate and the barrier doping on the morphology and the properties of InGaN/GaN quantum wells**, Journal of Crystal Growth 195, 258-264 (1998)
- [120] <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/MSD/Application-Notes/ChemiSTEM-Application-Brochure.pdf>
- [121] M. A. Alam, R. People, E. Isaacs, C. Y. Kim, K. Evans-Lutterodt, T. Siegrist, T. L. Purnell, J. Vanderberg, S. K. Sputz, S. N. G. Lang, L. Smith and M. S. Hybertsen; **Simulation and characterization of the selective area growth process**, Applied Physics Letters 74, 2617 (1999).

- [122] Y. El Gmili, P. L. Bonanno, S. Sundaram, X. Li, R. Puybaret, G. Patriarche, C. Pradalier, J. Decobert, P. L. Voss, J. -P. Salvestrini and A. Ougazzaden; **Mask effect in nano-selective-area-growth by MOCVD on thickness enhancement, indium incorporation, and emission of InGaN nanostructures on AlN-buffered Si(111) substrates**, Optical Materials Express 7, 376-385 (2017)
- [123] F. Allegretti, M. Inoue, T. Nishinaga; **In-situ observation of GaAs selective epitaxy on GaAs (111) B substrates**, Journal of Crystal Growth 146, 354-358 (1995)
- [124] B. Damilano and B. Gil; **Yellow-red emission from (Ga,In)N heterostructures**, Journal of Physics D: Applied Physics 48, 403001 (2015)
- [125] M. T. Borgström, G. Immink, B. Ketelaars, R. Algra and E. P. A. M. Bakkers; **Synergetic nanowire growth**, Nature Nanotechnology 2, 541-544 (2007)
- [126] K. Kishino, K. Nagashima and K. Yamano; **Monolithic Interation of InGaN-Based Nanocolumn Light-Emitting Diodes with Different Emission Colors**, Applied Physics express 6, 012101 (2013)
- [127] R. Czernecki, E. Grzanka, J. Smalc-Koziorowska, S. Grzanka, D. Schiavon, G. Targowski, P. Prystawko, T. Suski, P. Perlin and M. Leszczynski; **Effect of hydrogen during growth of quantum barriers on the properties of InGaN quantum wells**, Journal of Crystal Growth 415, 38-41 (2015)
- [128] A. Even; **Amélioration de l'incorporation d'indium dans zone active à base d'InGaN grâce à la croissance sur pseudo-substrat InGaN pour l'application à la DEL blanche monolithique**, Thèse, université Grenoble Alpes (2018)