



**HAL**  
open science

# Développement de LEDs rouges en matériaux III-V (type GaAs) directement épitaxié sur silicium 300mm

Pauline Gaillard

► **To cite this version:**

Pauline Gaillard. Développement de LEDs rouges en matériaux III-V (type GaAs) directement épitaxié sur silicium 300mm. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2023. Français. NNT : 2023GRALT010 . tel-04105785

**HAL Id: tel-04105785**

**<https://theses.hal.science/tel-04105785>**

Submitted on 25 May 2023

**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

École doctorale : EEATS - Electronique, Electrotechnique, Automatique, Traitement du Signal

Spécialité : Nano électronique et Nano technologies

Unité de recherche : CEA/LETI

### Développement de LEDs rouges en matériaux III-V (type GaAs) directement épitaxiées sur silicium 300 mm

Development of red LEDs in III-V materials (GaAs-based) directly-grown on 300mm silicon

Présentée par :

**Pauline GAILLARD**

#### Direction de thèse :

**Thierry Baron**

Directeur de recherche, CNRS-LTM

Directeur de thèse

**Christophe Jany**

Ingénieur docteur CEA-LETI

Encadrant de thèse

#### Rapporteurs :

**Sophie Bouchoule**

Directrice de recherche, CNRS-C2N / Université Paris-Saclay

**Bruno Masenelli**

Professeur des universités, INSA Lyon

#### Thèse soutenue publiquement le **21 février 2023**, devant le jury composé de :

**Sophie Bouchoule**

Directrice de recherche, CNRS-C2N / Université Paris-Saclay

Rapporteuse

**Bruno Masenelli**

Professeur des universités, INSA Lyon

Rapporteur

**Kuntheak Kheng**

Professeur des universités, Université Grenoble Alpes

Président

**Frédéric Boeuf**

Ingénieur docteur, ST Microelectronics

Examineur

#### Invités :

**Badhise Ben Bakir**

Ingénieur docteur, CEA-LETI







# Remerciements

Je souhaiterais tout d'abord remercier mon directeur de thèse Thierry Baron qui m'a accompagnée pendant ces trois ans. Je suis aussi reconnaissante à Christophe Jany pour son encadrement. Je vous remercie pour l'accompagnement scientifique que vous m'avez apporté durant cette thèse.

Je remercie infiniment Badhise Ben Bakir qui a tenu officieusement le rôle d'encadrant et sans qui je n'aurais pas pu obtenir ces résultats. Tes expertises sur le sujet m'ont permis de mener à bien ce projet pluridisciplinaire. Je te remercie de m'avoir transmis tes connaissances et ta vision passionnée dans le domaine des LEDs ainsi que pour le temps que tu as passé à m'aider à rédiger mon article, discuter des résultats de simulation, des caracs et la correction de ce manuscrit. Je te remercie sincèrement pour tout cela.

J'adresse mes plus sincères remerciements aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse : Sophie Bouchoule et Bruno Masenelli, rapporteurs de cette thèse pour votre lecture attentive et vos remarques éclairées ainsi que Frédéric Bœuf et Kuntheak Kheng pour l'intérêt que vous avez porté à ce sujet.

Je voudrais témoigner ma gratitude à Mika qui a développé la croissance de tous les empilements et pour sa patience pour répondre à mes nombreuses questions. Je voudrais aussi remercier Jérémy, Hussein, Hadi et Weronika qui ont réalisé la majeure partie des développements et des caractérisations matériaux. Je souhaite également remercier Roselyne Templier qui a passé beaucoup de temps à me former sur l'ECCI. Je suis très reconnaissante envers Gauthier Lefevre qui a réalisé toutes les observations STEM et TEM de ces travaux. Merci à Marc pour ta patience et pour le temps accordé lors de mes nombreuses sollicitations pour le SIMS ! J'ai eu la chance de rencontrer des personnes formidables tels que les anciens thésards Ludo, Pauline et Sara. Merci beaucoup à Jumana pour son aide pendant ces trois ans.

Côté CEA, à la PFP, mes remerciements vont d'abord à Jérémy qui m'a formé sur toute la techno pendant nos semaines « vis ma vie » pour réaliser les premières LEDs. Tu as su répondre à toutes mes questions et doutes sur la techno même si tu étais débordé, jouant le rôle de « papa » de la techno. Je remercie également Romain qui est resté tard de nombreuses fois pour m'aider dans mes fiches de process flow et faire ce dernier lot de LEDs. Je suis très reconnaissante envers Nico qui m'a aidé avec Romain à mener à bien l'étude du contact ITO.

Je remercie également Sophie pour toutes nos discussions sur la techno et tes commentaires sur le chapitre 3. Merci beaucoup à Cédric qui égayé toutes nos journées avec ses anecdotes et sa vision du monde, tu as également sauvé les deux derniers lots de LEDs même si tout était contre toi avec ces fichus substrats! Brigitte, Vincent, Quentin, Antoine et Tristan vous m'avez sauvé des méandres de la  $\beta^2$  de nombreuses fois et d'autres galères de technologues : un grand merci! Merci à toute la team Jean-Vince (devenue maintenant Le Bon Coin) pour avoir mis l'ambiance en salle!! Et aussi je suis très reconnaissante envers toute l'équipe des II-VI notamment Sarah pour toutes tes blagues sur mon vélo maudit et la clinique esthétique de Tours. Je remercie également Patrick pour ton temps et ta disponibilité pour les nombreuses caracs (les dernières étaient in-extremis avant la fin du contrat) pendant ces trois ans de thèse! Je remercie également tout le LMP et plus spécialement Dom, Sara, Samira, Thomas, Bérangère et les rois de l'épi GaN.

Je ne peux pas écrire ces remerciements sans en dédier à mon binôme/génie de thèse : Amade! Tous les moments de la thèse, on les a vécus ensemble : les premiers résultats, la conf internationale aux US (*Photonics West*, la rencontre avec Aurélien D. et les visites de SFO), l'attente des derniers résultats et la rédaction! Je te remercie infiniment pour tout ton temps et ton aide au cours de cette aventure : publication d'un papier, les simulations, les appels skype pour « juste deux questions » qui se transforment en appel de 3h où l'on refait le monde des LEDs! Merci pour tout cela. J'ai hâte que nos aventures américaines se transforment en aventures allemandes et tourangelles!

D'autre part, je suis très heureuse d'avoir rencontré Steven (mon partenaire de *Starbucks*, de *Wednesday* et de soirée tardive au bureau), Maxime le pilier du bureau des thésards (maintenant devenu un bureau II-VI) qui est « au four, au moulin et au bar! », Béatrice qui a apporté beaucoup de bonne humeur, de légèreté et qui a essayé de m'apprendre le libanais et Clarou qui est devenue malgré elle un membre à part entière du bureau (et même du labo il paraît!).

Merci à tous mes amis de Grenoble : la team blindtest, Lina, Gayatri, Soizic, Flo et notamment Charlie avec qui j'ai partagé de nombreuses bières et vacances depuis l'école d'ingé et ceux en Allemagne : Victor et Caroline. Special mention for two people who are far away but have always supported me from the California coast and Texas : Jiamin and Tsatsa!

Je remercie infiniment ma famille et plus spécialement mes parents pour leur soutien et leur aide absolue durant cette aventure. Merci à Marie pour ton soutien, tes NOMBREUSES relectures du manuscrit et pour les moments « thèse thérapie ». Greg, merci pour ton soutien même si tu attendais beaucoup de cette thèse pour changer tes feux de moto, malheureusement j'ai le regret de t'annoncer que tu ferais mieux d'aller voir du côté de chez Norauto.

Enfin, je voudrais remercier Colin qui a vécu deux rédactions de thèse (dont l'une était pire que l'autre). Ton soutien, ton aide et tes encouragements pendant tous ces moments m'ont beaucoup aidée. J'espère que nos prochaines aventures seront encore plus joyeuses en Allemagne, à Tours ou aux US. . .

# Glossaire

<b>AFM</b>	microscopie à force atomique (de l'anglais <i>atomic force microscopy</i> )
<b>ALD</b>	dépôt par couche atomique (de l'anglais <i>atomic layer deposition</i> )
<b>APBs</b>	parois d'antiphase (de l'anglais <i>antiphase boundaries</i> )
<b>AR</b>	réalité augmentée (de l'anglais <i>augmented reality</i> )
<b>BOE</b>	oxyde gravant tamponné (de l'anglais <i>buffered oxide etch</i> )
<b>BSD</b>	détecteurs d'électrons rétrodiffusés (de l'anglais <i>backscattered detectors</i> )
<b>CMOS</b>	capacité métal-oxyde-semiconducteur (de l'anglais <i>capacitance metal-oxide-semiconductor</i> )
<b>DBR</b>	réflecteur de bragg distribué (de l'anglais <i>distributed bragg reflector</i> )
<b>DEZn</b>	diéthylzinc
<b>DFA</b>	détection de fin d'attaque
<b>DRX</b>	diffraction des rayons X
<b>ECCI</b>	imagerie de contraste par canalisation d'électrons (de l'anglais <i>electron channelling contrast imaging</i> )
<b>ECV</b>	mesure de capacité-tension par électrochimie (de l'anglais <i>electrochemical capacitance -voltage</i> )
<b>EDX</b>	spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (de l'anglais <i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> )
<b>EL</b>	électroluminescence
<b>EPVOM</b>	épitaxie en phase vapeur d'organométalliques
<b>EQE</b>	rendement quantique externe (de l'anglais <i>external quantum efficiency</i> )
<b>FOUP</b>	capsule avec une ouverture frontale (de l'anglais <i>front opening unified pod</i> )
<b>GOI</b>	germanium collé sur silicium (de l'anglais <i>germanium on insulator</i> )
<b>ICP</b>	gravure par couplage inductif (de l'anglais <i>inductively coupled plasma</i> )
<b>IQE</b>	rendement quantique interne (de l'anglais <i>internal quantum efficiency</i> )
<b>ITO</b>	oxyde d'indium-étain (de l'anglais <i>Indium Tin Oxyde</i> )

<b>IVL</b>	courant-tension-luminance
<b>LED</b>	diode électroluminescente (de l'anglais <i>light emitting diode</i> )
<b>LEE</b>	efficacité d'extraction de la lumière (de l'anglais <i>light extraction efficiency</i> )
<b>LOR</b>	sous-couche de résine (de l'anglais <i>lift-off resist</i> )
<b>MEB</b>	microscopie électronique à balayage
<b>MQW</b>	multi-puits quantiques (de l'anglais <i>multiple quantum wells</i> )
<b>NID</b>	non intentionnellement dopé
<b>(PE)CVD</b>	dépôt chimique en phase vapeur (assisté par plasma) (de l'anglais ( <i>plasma-enhanced chemical vapor deposition</i> ))
<b>PL</b>	photoluminescence
<b>PVD</b>	dépôt physique en phase vapeur (de l'anglais <i>physical vapor deposition</i> )
<b>RC</b>	cavité résonante (de l'anglais <i>resonant cavity</i> )
<b>RVB</b>	rouge vert bleu
<b>SCH</b>	hétérostructure de confinement séparé (de l'anglais <i>separate confinement heterostructure</i> )
<b>SIMS</b>	spectrométrie de masse des ions secondaires (de l'anglais <i>secondary ion mass spectrometry</i> )
<b>SRH</b>	Shockley-Read-Hall
<b>(S)TEM</b>	microscopie électronique en transmission (à balayage) (de l'anglais ( <i>scanning transmission electron microscopy</i> ))
<b>TBAs</b>	tertiaributylarsine
<b>TBP</b>	tertiaributylphosphine
<b>TCO</b>	oxyde transparent conducteur ( de l'anglais <i>transparent conductive oxide</i> )
<b>TLM</b>	mesure de la longueur de transfert (de l'anglais <i>transmission line method</i> )
<b>TMAI</b>	triméthylaluminium
<b>TMGA</b>	triméthylgallium
<b>TMI<sub>n</sub></b>	triméthylindium
<b>VCSEL</b>	diode laser à cavité verticale émettant par la surface (de l'anglais <i>vertical cavity surface emitting laser</i> )
<b>VR</b>	réalité virtuelle (de l'anglais <i>virtual reality</i> )
<b>ZCE</b>	zone de charge d'espace

# Sommaire

<b>Remerciements</b>	<b>i</b>
<b>Glossaire</b>	<b>iii</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>I Problématiques et intérêts du développement de LEDs rouges directement épitaxiées sur silicium</b>	<b>5</b>
1 L'évolution des écrans : de l'écran LCD au micro-écran . . . . .	5
2 Les diodes électroluminescentes . . . . .	7
2.1 Jonction PIN . . . . .	8
2.2 Ingénierie de jonction PIN émissives, les LEDs . . . . .	12
3 Différentes familles de matériaux pour l'émission rouge . . . . .	14
3.1 État de l'art des LEDs rouges à base d'AlGaAs et d'InGaP/AlGaInP . .	15
3.2 État de l'art des LEDs rouges à base d'InGaN/GaN . . . . .	17
4 Voies d'intégration des matériaux III-V à base d'arséniures et phosphures sur Si et leurs problématiques . . . . .	20
5 Choix de l'épitaxie directe sur silicium 300 mm . . . . .	22
5.1 Présentation du bâti de croissance EPVOM . . . . .	22
5.2 Défauts intrinsèques des matériaux III-V épitaxiés sur silicium et stratégies de croissance pour les diminuer . . . . .	22
5.2.1 Les dislocations . . . . .	23
5.2.2 Les parois d'antiphase . . . . .	25
5.2.3 Les fissures . . . . .	26
5.2.4 Les défauts d'empilement . . . . .	27
6 Conclusion . . . . .	27
<b>II Développement d'empilements de LEDs rouges à base de matériaux III-V</b>	<b>29</b>
1 Élaboration d'une couche tampon de Germanium . . . . .	29
1.1 Intérêt du Germanium . . . . .	29
1.2 Epitaxie du Germanium sur silicium . . . . .	31

2	Méthodologie de développement d'un empilement III-V pour LEDs rouges . . . . .	33
3	Empilement ternaire à base d'AlGaAs . . . . .	35
3.1	Simulation et adaptation de l'empilement AlGaAs pour une émission rouge	35
3.2	Caractérisation morphologique et PL de l'empilement AlGaAs épitaxié adapté à la cible . . . . .	37
4	Empilement quaternaire à base d'InGaP/AlGaInP . . . . .	40
4.1	Développement des puits quantiques et des barrières . . . . .	40
4.2	Les SCH . . . . .	44
4.3	Les couches de confinement . . . . .	44
4.3.1	Composition des couches de confinement . . . . .	44
4.3.2	Épaisseur des couches de confinement . . . . .	45
4.3.3	Dopage P et N des couches de confinement . . . . .	46
4.4	Les couches de contact . . . . .	47
4.5	Les variantes sur l'empilement quaternaire . . . . .	49
4.5.1	Structure quaternaire B . . . . .	49
4.5.2	Structure quaternaire C . . . . .	50
5	Cas du dopage des structures B et C . . . . .	52
5.1	Dopage N de l' $\text{Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}$ de la structure B . . . . .	52
5.2	Dopage P de l' $\text{Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}$ des structures B et C . . . . .	55
5.3	Dopage N- $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{0,5}\text{P}$ de la structure C . . . . .	56
6	Incorporation du carbone dans la zone active . . . . .	57
7	Caractérisations des structures B et C . . . . .	59
7.1	Défauts de surface . . . . .	59
7.2	Structure quaternaire B . . . . .	60
7.3	Structure quaternaire C . . . . .	63
8	Conclusion du chapitre 2 . . . . .	65
<b>III Fabrication des LEDs et optimisation des contacts</b>		<b>67</b>
1	Description des étapes de fabrication d'une LED . . . . .	67
1.1	Présentation du déroulement des étapes technologiques de fabrication . .	67
1.2	Description des étapes technologiques . . . . .	69
1.2.1	Photolithographie . . . . .	69
1.2.2	Élaboration des contacts . . . . .	70
1.2.3	Gravure des mesas des structures épitaxiées . . . . .	71
1.2.4	Passivation des flancs gravées . . . . .	72
2	Élaboration des LEDs . . . . .	73
2.1	Structure AlGaAs sur Ge/Si . . . . .	73
2.1.1	Gravure des mesas des LEDs AlGaAs . . . . .	73

2.1.2	Évaluation du contact N . . . . .	74
2.2	Structures quaternaires B et C . . . . .	76
2.2.1	Structure quaternaires B . . . . .	76
i	Gravure des mesas des LEDs quaternaire B . . . . .	76
ii	Évaluation des contacts de la structure B . . . . .	77
2.2.2	Structure quaternaire C . . . . .	79
i	Gravure des mesas des LEDs quaternaire C . . . . .	79
ii	Évaluation des contacts des LEDs quaternaire C . . . . .	79
3	Contact ITO sur une couche N-GaAs . . . . .	81
3.1	Élaboration du contact ITO sur N-GaAs . . . . .	82
3.1.1	Premiers essais du contact ITO . . . . .	82
3.1.2	Intégration d'une fine couche métallique avant l'ITO . . . . .	84
i	Étude de l'impact de la préparation de surface du GaAs avec le contact ITO . . . . .	84
ii	Étude de l'impact du couple température-durée de re- cuit sur les performances de l'ITO . . . . .	86
iii	Analyse chimique d'interface du contact NiGeAu/ITO recuit à 420°C pendant 15 s . . . . .	87
3.2	Intégration du contact ITO N-GaAs dans le procédé LED . . . . .	89
i	Étude de la passivation avant le dépôt du contact . . . . .	89
ii	Étude des recuits sur le contact . . . . .	90
iii	Bilan . . . . .	91
4	Conclusions du chapitre 3 . . . . .	92
<b>IV Étude des propriétés électro-optiques des LEDs</b>		<b>95</b>
1	Description du banc de mesure électro-optique . . . . .	95
2	Études des propriétés des LEDs ternaires AlGaAs . . . . .	96
2.1	Caractérisations électriques des LEDs . . . . .	96
2.2	Caractérisations optiques des LEDs . . . . .	98
2.2.1	Propriétés d'émission des LEDs et chromaticité . . . . .	98
2.2.2	Étude des performances optiques des LEDs . . . . .	100
2.3	Etude de l'uniformité des performances électro-optiques sur une plaque de 100 mm . . . . .	102
3	Structures quaternaires B et C sur Ge/Si et Si . . . . .	104
3.1	Étude des propriétés des LEDs de la structure B sur Ge/Si et Si . . . . .	105
3.1.1	Etude des propriétés électro-optiques des LEDs B sur Ge/Si . . . . .	105
3.1.2	Comparaison avec les structures B sur Ge/Si et sur Si . . . . .	106
3.2	Étude des propriétés des LEDs de la structure C sur Ge/Si . . . . .	107
3.2.1	Etudes des propriétés électro-optiques des LEDs C sur Ge/Si . . . . .	107

3.2.2	Complément d'étude entre les contacts en croix et en anneaux . . . . .	109
4	Étude comparative entre les trois structures . . . . .	109
5	Impacts sur les performances des LEDs . . . . .	110
5.1	Influence de l'IQE . . . . .	111
5.2	Influence de la diffusion des porteurs ( $I_{diff}$ ) . . . . .	112
5.3	Impact de l'efficacité d'extraction de la lumière (LEE) . . . . .	113
5.4	Intégration de réflecteurs de Bragg distribués . . . . .	115
6	Conclusion du chapitre 4 . . . . .	116
<b>Conclusion et perspectives</b>		<b>119</b>
<b>Annexes</b>		<b>125</b>
1	Résolution des équations dans Rsoft-Lasermod . . . . .	125
2	Descriptif du bâti EPVOM . . . . .	127
2.1	Chambre de pré-nettoyage, SiCoNi <sup>TM</sup> . . . . .	127
2.2	Principe de fonctionnement . . . . .	128
3	Microscopie électronique à balayage avec une imagerie de contraste par canalisation d'électrons . . . . .	130
<b>Liste des figures</b>		<b>138</b>
<b>Liste des tableaux</b>		<b>140</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>141</b>

# Introduction

Le développement de dispositifs émetteurs visibles à base d'alliages III-V (nitrides, arséniures et phosphures d'éléments III) est en continuelle expansion à partir des années 70. Depuis quelques années, la production de diodes électroluminescentes (LEDs de l'anglais *light emitting diodes*) est massive du fait de leur utilisation dans les domaines de l'éclairage, de la communication courte distance et de l'automobile [1–3]. L'attractivité "récente" des LEDs s'explique par l'essor des montres connectées, des *smartphones* et des lunettes à réalité virtuelle (VR de l'anglais *virtual reality*) et augmentée (AR de l'anglais *augmented reality*). Ces applications nécessitent des écrans disposant d'une brillance cent fois plus importante que ceux à base d'OLEDs et des écrans à cristaux liquides (LCD), pour être visible dans un environnement extérieur très lumineux. Une résolution de type haute définition ou très haute définition doit ainsi être ciblée dans ces applications. Par ailleurs, par la taille de plus en plus réduite des écrans, une miniaturisation des dispositifs émetteurs (inférieure à 10  $\mu\text{m}$ ) est nécessaire. Seules les micro-LEDs inorganiques, LEDs de tailles micrométriques, peuvent répondre à ces contraintes. Elles possèdent non seulement les avantages des OLEDs (contraste élevé, faible consommation énergétique, temps de réponse faible) mais également une forte luminosité et une durée de vie plus longue [4, 5].

Les micro-écrans sont constitués de LEDs avec une émission des trois couleurs primaires, rouge, vert et bleu (RVB). Pour regrouper ces trois couleurs sur le même micro-écran, trois solutions sont possibles.

La première approche consiste en la croissance de trois LEDs distinctes sur le même substrat. Dans ce cas, les LEDs sont à base d' $\text{InGaN}/\text{GaN}$  avec une concentration en indium variable pour émettre à ces différentes longueurs d'onde [6, 7]. Cependant, l'augmentation de la concentration en indium de l'alliage accroît la différence de paramètre de maille avec le GaN et accentue l'apparition de défauts [8]. Ils sont néfastes pour les performances de la LED et conduisent à une diminution de la brillance de la LED et une faible efficacité de recombinaisons radiatives [9–11]. La réalisation de couches de conversion de couleur à partir de structures de LEDs bleues constitue une deuxième solution pour réaliser un écran RGB. Une couche supplémentaire, composée de boîtes quantiques ou de phosphore, est déposée au dessus de LEDs bleues (en  $\text{InGaN}/\text{GaN}$ ) afin de modifier l'émission et d'obtenir du vert ou du rouge. En revanche, leur efficacité est réduite à cause d'une photoinstabilité des boîtes quantiques [12, 13] et du phénomène d'excitation parasite de deux pixels adjacents [14, 15].

Enfin la dernière solution est l'intégration via le transfert de LEDs provenant de différents substrats sur un autre substrat, par la méthode *pick and place*. Ainsi, les LEDs bleues et vertes

sont composées d'InGaN/GaN et les LEDs rouges sont constituées d'AlGaInP/InGaP sur GaAs [16]. Le système AlGaInP permet d'obtenir une meilleure efficacité lumineuse pour les LEDs rouges que celles à base d'InGaN/GaN en développement [16, 17]. Cependant, les LEDs à base d'AlGaInP/InGaP sur GaAs sont plus sensibles aux recombinaisons non radiatives sur leurs flancs [18] ce qui rend plus complexe leur miniaturisation.

Actuellement, il est rapporté dans l'état de l'art que la grande majorité des structures LED sont épitaxiées sur un substrat de GaAs. C'est également le cas pour d'autres dispositifs opto-électroniques tels que les lasers et les photodétecteurs à base de phosphures et d'arséniures sur un substrat du même type. Ces structures peuvent être ensuite collées sur un substrat silicium afin de réaliser la connexion avec les autres composants du système. Cette stratégie de report est utilisée par certains industriels tel qu'Intel [19] pour la réalisation de lasers, photodétecteurs, etc.

D'autre part depuis quelques années, une autre approche d'intégration est développée dans le domaine de la recherche académique : l'hétéro-épitaxie sur silicium. Ce procédé consiste en la croissance de matériaux III-V directement épitaxiés sur le substrat de silicium. Cette technique permet d'économiser des matériaux critiques tels que le gallium et l'arsenic dont les substrats n'interviennent plus dans le processus.

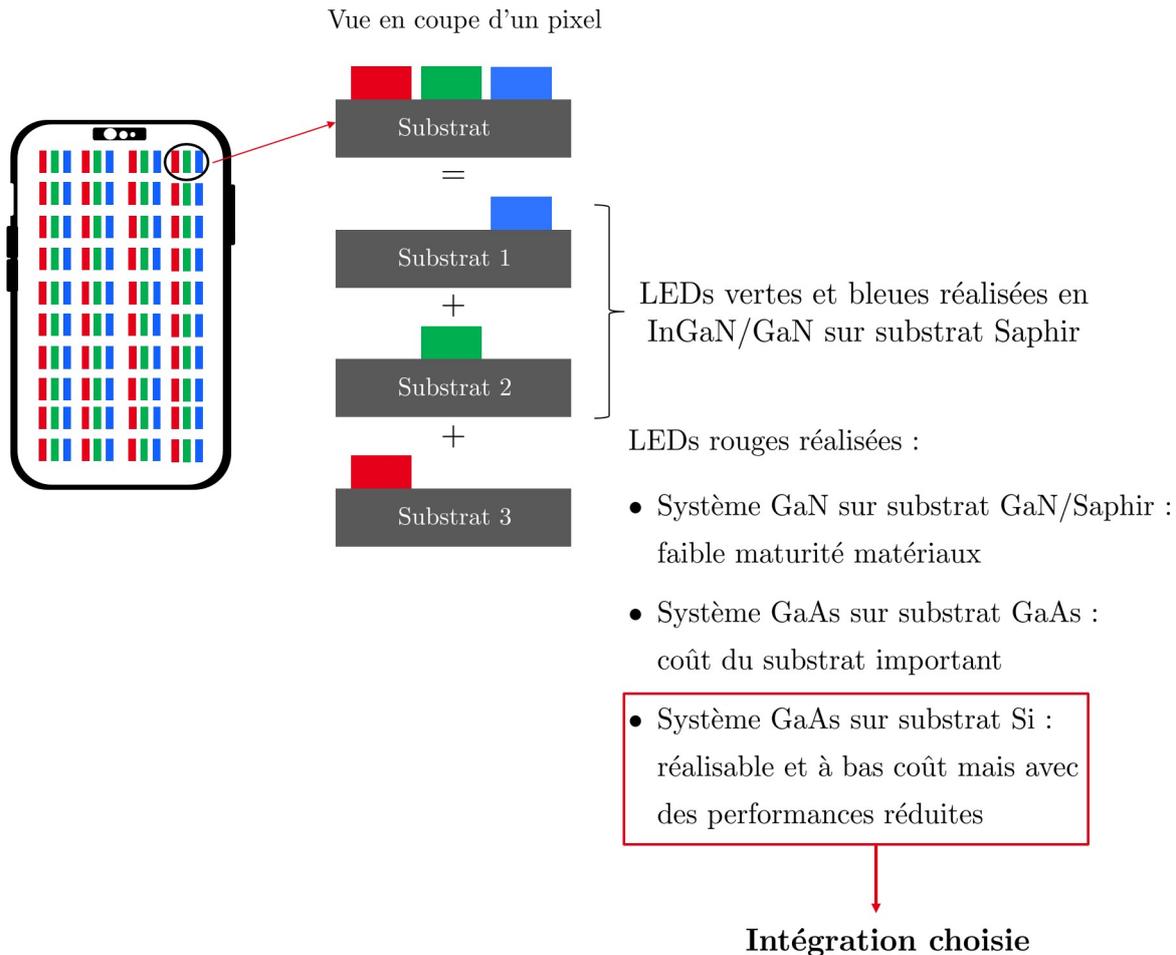
Les matériaux III-V et le silicium ne possédant pas les mêmes caractéristiques cristallographiques, des défauts nuisant aux performances des dispositifs apparaissent [20–24]. La différence de paramètres de maille, de coefficients d'expansion thermique et de polarités entre les deux conduit à la formation de dislocations, de parois d'antiphase et de fissures. La nécessité de nouveaux procédés permettant de limiter leurs apparitions est sans appel pour l'évolution de cette approche technologique.

La figure 1 résume l'intégration de LEDs RVB pour constituer un écran avec les différents systèmes de matériaux. La réalisation de LEDs rouges avec un système GaAs sur un substrat de silicium permet ainsi d'obtenir des émetteurs à bas coût et à grande échelle constituant l'axe principal de recherche de cette thèse.

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail basé sur le développement d'empilements LEDs à base de phosphures et d'arséniures d'éléments III. L'optimisation de ces alliages III-V est envisagée par des simulations d'ingénierie de bande couplées aux caractérisations morphologiques et optiques des croissances faites dans un bâti d'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (EPVOM). Le développement des étapes technologiques pour réaliser les LEDs sera ensuite étudié. Puis, la réalisation d'un contact ohmique à base d'oxyde d'indium-étain (ITO de l'anglais *Indium Tin Oxide*), essentiel pour la miniaturisation des dispositifs, sera investiguée. Pour finir, les caractéristiques électro-optiques des structures développées seront étudiées. La compréhension des différents phénomènes physiques et l'impact des choix d'épitaxie et d'intégration seront ainsi exposés et commentés.

Ce manuscrit de thèse s'organise en quatre chapitres.

Le premier chapitre contient une présentation des différentes problématiques de l'essor des micro-LEDs, des rappels théoriques sur la jonction PN et la réalisation d'un empilement LED. Un état de l'art des différentes approches d'élaboration des micro-LEDs rouges est décrit ainsi



**Figure 1:** Schéma d'intégration de la méthode pick and place des LEDs rouges, vertes et bleues. Les matériaux qui peuvent être utilisés pour chaque couleur sont précisés.

que l'intérêt de LEDs à base d'arséniures et de phosphures. Les techniques d'intégration des matériaux III-V sur silicium sont comparées. Cet état de l'art de la discipline permet d'appréhender la stratégie de ce travail de thèse qui sera elle même rappelée en fin de chapitre 1.

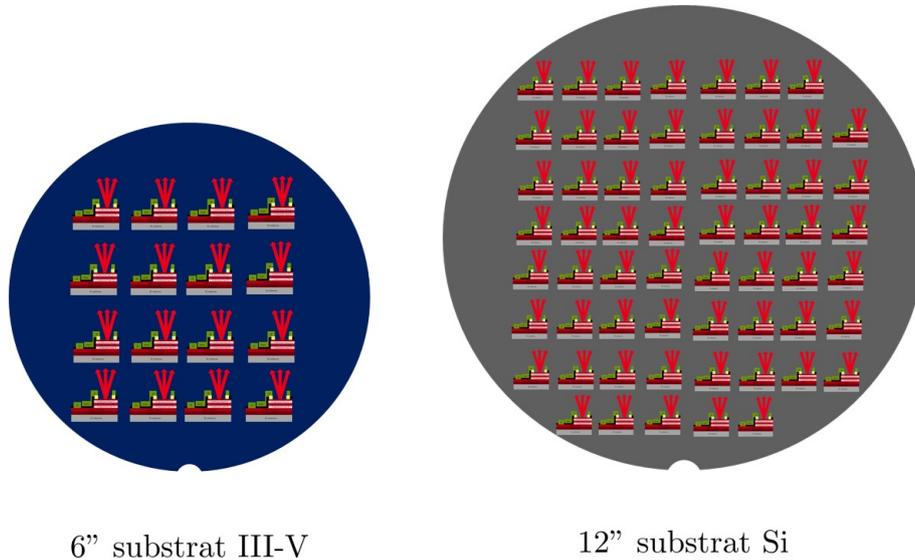
Le deuxième chapitre porte sur le développement et l'optimisation de structures LEDs. Des simulations d'ingénierie de bande permettent de définir les empilements optimaux et réalisables dans le bâti d'épitaxie utilisé pendant cette thèse. Ensuite, les structures sont caractérisées morphologiquement et optiquement.

Le troisième chapitre s'intéresse aux procédés technologiques mis en oeuvre pour réaliser les LEDs. L'optimisation du jeu de masque entre les LEDs à base d'alliages ternaires et quaternaires est envisagée pour permettre une amélioration de l'injection de courant dans le dispositif. De plus, une étude d'élaboration d'un contact à base d'ITO sera conduite.

Le quatrième et dernier chapitre se concentre sur les caractérisations électro-optiques des dispositifs LEDs AlGaAs et InGaP/AlGaInP sur silicium optimisés lors des chapitres précédents. Une amélioration des performances des LEDs sera envisagée en ciblant les éléments critiques des structures. Une comparaison entre les empilements AlGaAs et AlGaInP/InGaP est réalisée.

Ce travail de thèse a permis l'élaboration de LEDs avec des alliages ternaires et quaternaires

sur silicium 300 mm et permet d'envisager de nouvelles perspectives d'intégration à bas coût et à grande échelle de ces dispositifs émetteurs (cf. figure 2).



**Figure 2:** Schéma d'intégration des matériaux III-V.

Ce sujet pluridisciplinaire m'a permis d'évoluer dans l'environnement très riche qu'est le CEA-LETI et dans ce cadre j'ai eu l'opportunité de collaborer avec différents laboratoires. Durant mes trois années de thèse, j'ai réalisé les simulations d'ingénierie de bande et leur analyse, avec l'aide de Badhise Ben-Bakir (CEA-LETI). L'élaboration de la couche de germanium a été prise en charge par Jean-Michel Hartmann (CEA-LETI). Les croissances de matériaux III-V par EPVOM, l'étude du dopage et les caractérisations par microscopie à force atomique (AFM de l'anglais *atomic force microscopy*) ont été réalisées en collaboration avec Mickael Martin, Jérémy Moeyart, Hussein Mehdi et Hadi Hijazi sous la direction de Thierry Baron (CNRS-LTM). Les spectres de photoluminescence (PL) ont été obtenus avec la collaboration de Jérémy Moeyart. J'ai pu réaliser les caractérisations d'imagerie de contraste par canalisation d'électrons (ECCI de l'anglais *electron channelling contrast imaging*) et faire leur analyse. Les observations par microscopie électronique en transmission (à balayage) ((S)TEM de l'anglais *(scanning) transmission electron microscopy*) et la préparation des échantillons ont été conduites avec Gauthier Lefèvre (CEA-LITEN) avec qui j'ai interprété les résultats. Marc Veillerot s'est chargé de coordonner les analyses de spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS de l'anglais *secondary ion mass spectrometry*) tandis que j'ai conduit l'analyse des résultats. Le développement et la réalisation des étapes technologiques pour obtenir les LEDs ont été faits en collaboration avec Jérémy Da Fonseca (CEA-LETI) sous la direction de Christophe Jany (CEA-LETI). J'ai réalisé les caractérisations électriques et optiques des LEDs avec la collaboration de Patrick Le Maître (CEA-LETI) pour l'utilisation du banc de test semi-automatique et l'aide de Badhise Ben Bakir pour l'analyse des résultats. Amade Ndiaye (CEA-LETI) a pris en charge les simulations d'extraction des LEDs. Weronika Lekta a développé les miroirs de Bragg étudiés pour les LEDs.

# Chapitre I

## Problématiques et intérêts du développement de LEDs rouges directement épitaxiées sur silicium

L'essor des applications utilisant des micro-écrans (AR, VR, *smartphones*, montres connectées, etc.) a entraîné le développement de micro-LEDs RVB. L'élaboration de LEDs rouges peut être réalisée par l'intégration d'alliages d'InGaN/GaN sur substrat GaN ou saphir, d'AlGaAs et d'InGaP/AlGaInP sur substrat GaAs. Les dispositifs à base de nitrures de gallium permettent de réaliser les trois couleurs différentes sur le même substrat pour la fabrication d'un écran RVB. La miniaturisation des LEDs est également avantagée avec cet alliage du fait de la plus petite longueur de diffusion des porteurs de charge dans ce système [25]. L'AlGaAs, alliage historique pour la fabrication de LED rouge, a permis d'établir les premiers dispositifs émetteurs dans les années 90. Depuis, l'InGaP/AlGaInP est utilisé pour constituer les LEDs rouges du fait de leur plus grande efficacité lumineuse.

Ce chapitre présente le contexte d'intégration des micro-LEDs, un rappel sur la jonction PIN et le fonctionnement d'une LED. Une description des différentes couches qui constituent la LED ainsi que la physique utilisée par les simulations d'ingénierie de bande seront détaillées. Un état de l'art des technologies actuelles pour la réalisation de micro-LEDs rouges est dressé. Enfin, les techniques d'intégration de matériaux III-V sur silicium seront comparées. L'épitaxie directe sur silicium et ses problématiques seront discutées en détails.

### 1 L'évolution des écrans : de l'écran LCD au micro-écran

Les écrans ont fortement évolué depuis le début des années 2000 où ils étaient alors constitués de tubes cathodiques. Les trois couleurs sont élaborées avec des écrans RVB recouverts de phosphores. Puis ils ont été remplacés au fur et à mesure par des écrans LCD. Cette nouvelle génération d'écrans fonctionne avec l'intégration de multi-couches (polariseurs optiques, filtres de couleurs RVB dépendant du pixel, etc.) qui sont illuminés par une source de lumière blanche. Cependant, ces multiples couches amènent de nombreuses limites incluant l'efficacité énergétique et un fort encombrement. Plus récemment, des LEDs élaborées avec des matériaux organiques

(contenant les éléments à base de C, O, H, N), OLEDs, constituent les écrans et prennent peu à peu des parts de marché aux écrans LCD. En effet, les OLEDs possèdent de nombreux avantages par rapport aux LCD comme une auto-émission, un meilleur rendu des couleurs sombres, des niveaux de contrastes plus élevés et une efficacité énergétique plus grande. Cependant leur durée de vie est faible [4, 5]. Ces dernières années, l'essor des activités AR, VR, des *smartphones* et des montres connectées nécessite une réduction de la taille des écrans et donc des LEDs tout en ayant une haute résolution. De plus, ces applications fonctionnent dans des environnements très lumineux (en extérieur) ce qui nécessite des écrans avec une forte brillance (luminance nécessaire de  $10^4$  cd.m<sup>-2</sup> [12]) pour pouvoir être utilisés en plein jour. Les OLEDs ne permettent pas actuellement de répondre à ces exigences puisqu'elles possèdent un pas de pixellisation de  $10\ \mu\text{m}$  et une luminance de  $10^3$  cd.m<sup>-2</sup> [26, 27]. L'intégration de micro-LEDs inorganiques semble apparaître comme la solution à cette problématique. Elles possèdent tous les avantages des OLEDs avec une meilleure nuance de noir (plus fort rapport de contraste), une durée de vie plus longue et un meilleur rendement lumineux [28, 29]. Les avantages et inconvénients de chaque technologie sont récapitulés dans le tableau I.1

Dispositifs	LCD	OLED	Micro-LED
Mécanisme	Rétro-éclairage et filtre de couleur	Auto-émissive	Auto-émissive
Luminance (cd.m <sup>-2</sup> )	$< 3.10^4$	$10^3$ cd.m <sup>-2</sup>	$10^6$
Durée de vie	Moyenne	Courte	Longue
Pas de pixellisation	$\geq 32\ \mu\text{m}$	$\geq 18\ \mu\text{m}$	$5\text{-}10\ \mu\text{m}$
Temps de réponse	Ms	$\mu\text{s}$	ns
Consommation	Elevée	Faible	Faible (en théorie)
Coût	Faible	Faible	Elevée
Maturité technologique	Elevée	Elevée	Faible
Résolution (par pouce de pixel PPI)	$< 8.10^2$	$< 10^3$	$6.10^3$

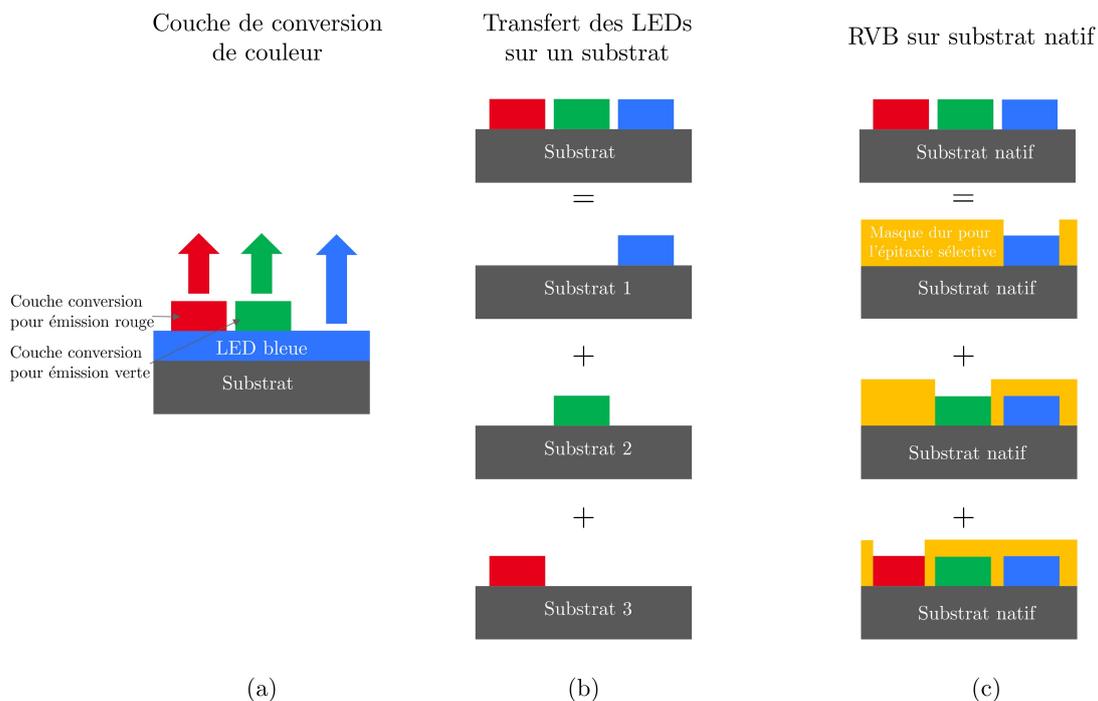
**Tableau I.1:** Tableau récapitulant les caractéristiques des LCD, OLEDs et micro-LEDs. Informations issues de [26, 27, 30].

Afin de pouvoir intégrer les trois LEDs RVB dans un circuit, il existe trois intégrations possibles, illustrées en figure I.1. La première est l'intégration de couches de conversion de couleurs sur un empilement LED émettant dans le bleu déjà existant (cf. figure I.1(a)). Les couches de conversion sont alors composées de phosphores ou de boîtes quantiques ce qui permet de convertir l'émission de l'empilement bleu à base d'InGaN/GaN dans une couleur donnée. Cependant, deux phénomènes interfèrent dans l'efficacité de cette intégration, avec premièrement la photostabilité des boîtes quantiques [12, 13] et deuxièmement l'excitation parasite de deux pixels adjacents [14, 15].

La deuxième méthode est celle de transfert (en anglais de *pick and place*), schématisée en figure I.1(b), qui consiste en l'élaboration des trois LEDs sur trois substrats différents puis le

report des pixels de chaque couleur sur un substrat commun. Dans ce cas, les LEDs vertes et bleues sont composées d'InGaN/GaN et les LEDs rouges en AlGaInP/InGaP [16]. Le système AlGaInP permet d'obtenir des LEDs rouges avec une très bonne efficacité lumineuse [17] cependant elles sont très sensibles aux recombinaisons non radiatives sur les flancs ce qui est un problème pré-dominant lors de la miniaturisation des LEDs [31]. Pour pallier ce phénomène, l'élaboration de LEDs rouges à base d'InGaN/GaN, moins sensible, est une solution porteuse. Ainsi, les trois types de LEDs sont composées d'InGaN/GaN avec différentes incorporations en InGaN pour couvrir toutes les longueurs d'ondes d'émission [6, 7]. Cela permet de réaliser la croissance des trois LEDs sur le même substrat (cf. figure I.1(c)). Néanmoins, l'incorporation en indium entraîne l'apparition de nombreux défauts puisque la couche d'InGaN ne possède plus le même paramètre de maille que celle du GaN [8], entraînant alors une baisse conséquente des performances des LEDs rouges [9–11].

Ainsi, bien que la solution des LEDs entièrement GaN semble idéale, l'intégration hétérogène, avec la couleur rouge en GaAs, reste pertinente et plus mature.



**Figure I.1:** Schéma des différentes solutions pour obtenir un micro-écran avec les trois couleurs d'émission sur une unique plaque : (a) l'intégration de couches de conversion de couleurs, (b) la méthode de transfert de LEDs et (c) l'intégration monolithique.

## 2 Les diodes électroluminescentes

Le choix du matériau pour réaliser les LEDs rouges a un impact essentiel sur ses performances pour les micro-écrans. Un rappel sur la physique de la LED est présenté ainsi que le rôle de chaque couche constituant l'empilement qui ont un impact sur les performances électro-optiques du dispositif.

## 2.1 Jonction PIN

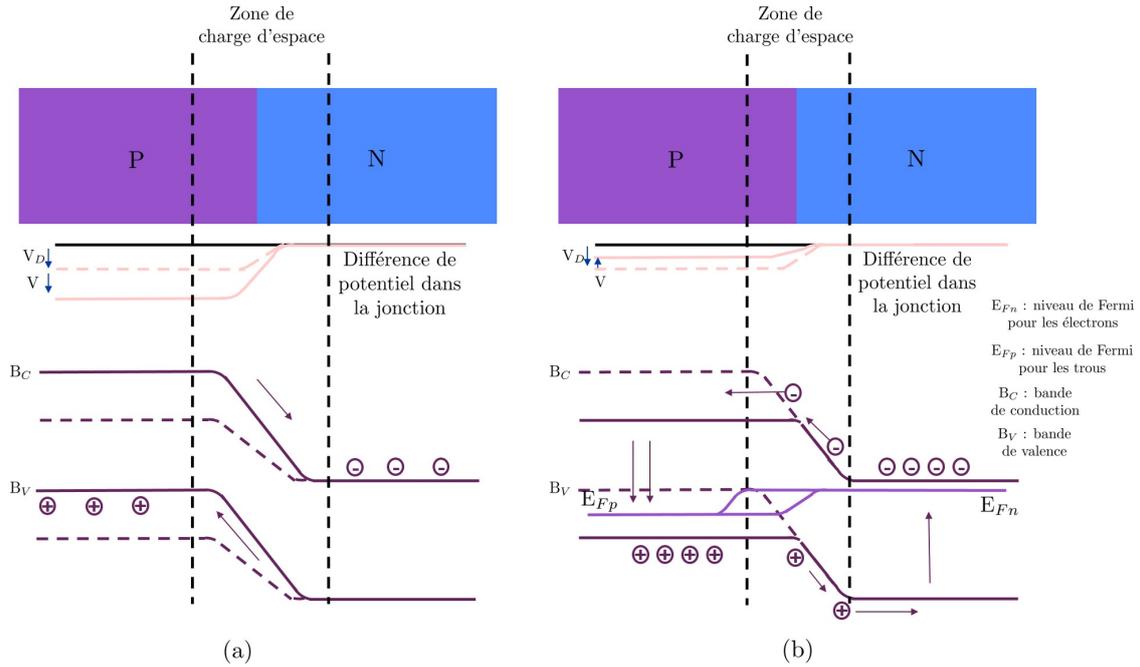
Les arséniures et phosphures d'éléments III font partie de la famille des semi-conducteurs III-V (éléments provenant de la colonne III et V du tableau périodique). Leur structure cristallographique est celle d'une structure zinc blende, constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées respectivement pour les éléments III et V. Pour être intégrés dans les dispositifs électroluminescents, ces matériaux doivent être dopés. En effet, l'introduction d'impuretés (le dopage) augmente la concentration d'électrons ou de trous, modifie la position du niveau de Fermi et donc la densité de porteurs présents dans les matériaux. Il existe deux types de dopage :

- le dopage P : excès de trous qui permet d'abaisser le niveau de Fermi vers la bande de valence ;
- le dopage N : excès d'électrons qui permet d'élever le niveau de Fermi vers la bande de conduction.

Lorsque deux zones dopées P et N sont juxtaposées, les porteurs libres diffusent dans chaque zone. Les trous majoritaires dans la zone P diffusent vers la région N et les électrons majoritaires dans la zone N diffusent vers la zone P. Cette diffusion des deux types de porteurs entraîne leur recombinaison qui a lieu dans la zone de charge d'espace (ZCE). Une polarisation sur la jonction influe sur la largeur de la ZCE. La figure I.2 représente les deux cas de figure. Une polarisation inverse, comme le montre la figure I.2(a), entraîne une augmentation de la taille de la ZCE avec une augmentation de la barrière de potentiel. En revanche, une polarisation directe, comme schématisée en figure I.2(b), réduit la largeur de la ZCE. Cela abaisse la barrière de potentiel et sépare les quasi-niveaux de Fermi. Dans ce cas, les porteurs diffusent de chaque côté où ils sont minoritaires et ils se recombinent. Cela crée un courant de diffusion dans la ZCE. Des centres de recombinaisons se forment pour capturer les porteurs injectés via la polarisation directe. Le courant dans la jonction PN dépend ainsi de la diffusion des porteurs et de leurs recombinaisons. Le courant qui circule dans la diode s'exprime selon :

$$I = I_S \left[ e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right] \quad (1.1)$$

avec  $I_S$  le courant de saturation en A,  $q$  la charge de l'électron en eV,  $V$  la tension en V,  $k$  la constante de Boltzmann en eV.K<sup>-1</sup>, la température en K et  $n$  le coefficient d'idéalité.



**Figure I.2:** Schéma d'une jonction PN : (a) en polarisation inverse et (b) en polarisation directe, adapté de [32].

Différents paramètres peuvent être extraits des courbes  $I(V)$  et traduisent ainsi les phénomènes qui se produisent. Le facteur d'idéalité,  $n$ , représente les différents mécanismes de recombinaisons en polarisation directe [33, 34]. Il s'exprime par [35] :

$$n = \frac{q}{kT} \left( \frac{\partial \ln I}{\partial V} \right)^{-1} \quad (1.2)$$

avec  $I$  le courant en A.

Lorsque le facteur d'idéalité vaut 1 il traduit un courant de diffusion uniquement et l'absence de défauts. Lorsque  $n$  vaut 2, le courant dominant dans la jonction est composé d'un courant de recombinaisons non radiatives. Des défauts sont donc présents dans la structure [35, 36]. Pour une valeur comprise entre 1 et 2, le courant dominant est composé d'un courant de diffusion et est assisté par les défauts. Lorsqu'il est plus important que 2, le courant qui domine est un courant tunnel assisté par les défauts [37, 38].

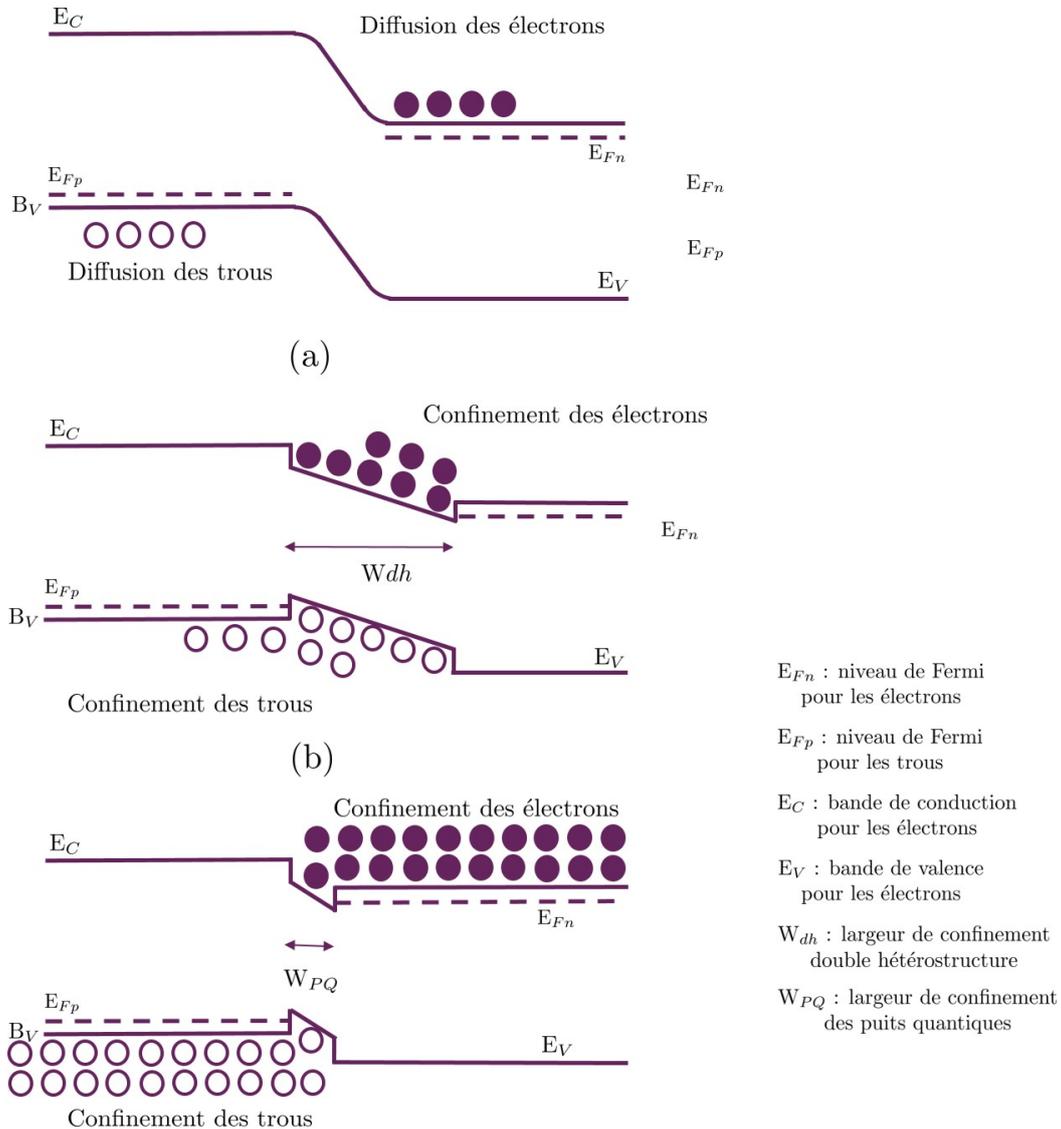
Le courant de saturation,  $I_S$ , correspond au courant lors d'une polarisation inverse avec de fortes tensions négatives. Dans une diode en polarisation inverse, le courant de saturation a toujours une valeur non nulle ce qui traduit qu'une partie du courant fuit dans le dispositif.

Enfin, les diodes élaborées ne correspondant pas à des diodes idéales, des résistances parasites sont introduites : la résistance en série  $R_S$ , correspond à la résistance d'accès à la diode, et la résistance parallèle  $R_P$ , qui correspond à des courants de fuite.  $R_S$  s'exprime par [39] :

$$R_S = \frac{\rho d}{\pi D^2} + R_C \quad (1.3)$$

avec  $\rho$  la résistivité électrique en  $\Omega \cdot \text{cm}$ ,  $d$  l'épaisseur de la diode,  $D$  son diamètre et  $R_C$  la résistance du composant.

La LED correspond à une jonction PN en polarisation directe qui émet de la lumière mais avec un faible rendement. La figure I.3(a) représente un schéma d'une jonction PN. Le dopage introduisant de nombreux défauts implique la perte de porteurs [40]. Pour augmenter le rendement d'une LED, il faut intégrer une zone intrinsèque, non dopée, entre la zone P et N, c'est une jonction PIN.



**Figure I.3:** Schéma de confinement des différentes structures : (a) jonction PN, (b) double hétérostructure et (c) hétérostructure de puits quantiques, adapté de [41].

Cette couche non dopée doit avoir une énergie de bande interdite inférieure à celles des couches dopées. Les porteurs sont ainsi confinés dans la zone intrinsèque ce qui favorise leur recombinaison radiative. Cela correspond à une double-hétérostructure, schématisée en figure I.3(b). Si l'épaisseur de la zone non dopée diminue, cela confine encore plus les porteurs dans la zone intrinsèque ce qui augmente l'efficacité radiative de la jonction. Si l'épaisseur de la zone intrinsèque se rapprochent de 10 nm, elle devient alors un puits quantique. Il permet de discrétiser localement les niveaux d'énergies grâce à sa faible épaisseur. L'hétérostructure

de puits quantiques est représentée en figure I.3(c). Les LEDs standards possèdent une région intrinsèque avec une succession de nombreux puits quantiques. Les modèles de la jonction PN décrits précédemment (courant idéal, facteur d'idéalité, courant de saturation et résistance série) s'appliquent pour décrire le fonctionnement d'une LED avec un courant radiatif au lieu d'un courant de diffusion. Le facteur d'idéalité d'une LED vaut 1 : il correspond aux recombinaisons radiatives bandes à bandes dans le dispositif [37, 38]. Toutes les recombinaisons qui ont lieu en dehors de la zone intrinsèque, appelée également zone active, constituent le courant de fuite. Un paramètre s'ajoute également dans le cas d'une LED, il s'agit du paramètre  $S$  qui s'exprime de la manière suivante [34] :

$$S = \frac{d \log P_{opt}}{d \log I} \quad (1.4)$$

avec  $P_{opt}$  la puissance optique en W et  $I$  le courant en A.

Différents régimes sont extraits de ce paramètre [38]. Lorsque sa valeur est inférieure à 1, cela traduit une fuite des porteurs qui débordent de la zone active. Des recombinaisons radiatives ont uniquement lieu quand  $S$  vaut 1. Pour une valeur de 2,  $S$  traduit la présence de recombinaisons non radiatives dues aux défauts. Et lorsque  $S$  est supérieur à 2, l'effet tunnel ou des fuites en surface prédominent dans la LED.

Dans la réalité, d'autres phénomènes de recombinaisons non radiatives ont lieu dans une LED. Les recombinaisons des porteurs émettent alors des phonons au lieu de photons ce qui est non désiré. Les différentes recombinaisons non-radiatives sont décrites ci-dessous :

- Shockley-Read-Hall (SRH) : un électron entre deux bandes se recombine sur un état d'énergie intermédiaire créé par un défaut dans le réseau cristallin. L'énergie produite par cette recombinaison est convertie sous forme de vibration du réseau ;
- Auger : un électron se recombine avec un trou mais l'énergie produite est transmise à un autre porteur. Il ne dépend pas des défauts présents dans le matériau mais dépend du dopage des couches ;
- Recombinaisons à la surface : recombinaisons sur des pièges à la surface ou à l'interface du semi-conducteur. Lors de la réduction de la taille des LEDs, ce phénomène est important.

Il y a donc une compétition entre les recombinaisons radiatives et les recombinaisons non radiatives. Les paramètres extraits des modèles de la diode ne permettent pas de décrire les recombinaisons majoritaires dans la LED. Il faut utiliser le rendement quantique interne (IQE, de l'anglais *internal quantum efficiency*) : le nombre de photons émis par rapport au nombre d'électrons injectés. La méthode pour l'obtenir est décrite dans ces travaux de thèse [42]. Cependant, l'IQE ne prend pas en compte la totalité des photons qui sont émis à l'extérieur de la LED. Certains photons peuvent être absorbés par des couches composant la structure LED comme le substrat, les couches de contacts, etc. Il faut alors utiliser le rendement quantique externe (EQE, de l'anglais *external quantum efficiency*). Il s'exprime :

$$EQE = IQE \times LEE \times I_{diff} \quad (1.5)$$

avec  $IQE$  le rendement quantique interne,  $LEE$  l'efficacité d'extraction de la LED et  $I_{diff}$  la diffusion des porteurs dans les couches dopées (en nm).

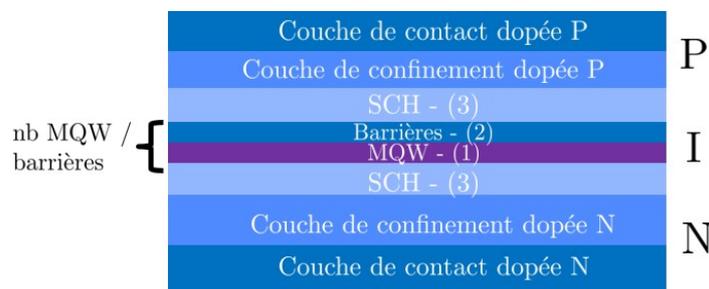
L'EQE est obtenu par des mesures courant-tension-luminance (IVL) : une tension est appliquée puis le courant et la puissance optique sont mesurés simultanément. L'EQE est ensuite extrait grâce à cette formule :

$$EQE = \frac{P_{opt}q}{h\nu I} \quad (1.6)$$

avec  $h$  la constante de Planck en  $J.s$ ,  $\nu$  la fréquence en  $s^{-1}$ .

## 2.2 Ingénierie de jonction PIN émissives, les LEDs

Les différentes couches de la jonction PIN de la LED ont toutes une fonction bien précise. Une jonction typique est schématisée en figure I.4.



**Figure I.4:** Schéma d'une jonction PIN dans une LED.

La zone intrinsèque, ou zone active, est composée de :

1. multi-puits quantiques (MQW, de l'anglais *multiple quantum well*) : fine couche dont l'énergie de la bande interdite est inférieure à celle de la zone P et N.
2. barrières : couche avec une énergie de bande interdite supérieure à celle des puits quantiques ce qui permet de concentrer les porteurs dans les puits.
3. couche de confinement de la zone active (SCH, de l'anglais *separate confinement heterostructure*) : confine la lumière avec un indice de réfraction plus faible que celui des puits et des barrières parce que ces derniers sont trop fins pour la confiner.

L'épaisseur fine des MQW permet le confinement des porteurs pour leur recombinaisons. Leur épaisseur et leur composition déterminent la longueur d'onde d'émission. Les barrières, quant à elles, sont plus épaisses que les puits pour empêcher la fuite des porteurs provenant des puits. L'épaisseur des puits et des barrières influent sur les niveaux d'énergie permis dans les puits et sur la densité de porteurs. Pour optimiser les recombinaisons radiatives dans les puits, il faut alterner un certain nombre de puits/barrières. Oh et son équipe [35] ont montré que dans les micro-LEDs (LED dont la taille est inférieure à  $100 \mu m$ ), un nombre optimal de 5 alternances permet d'obtenir une maximisation des recombinaisons radiatives tout en limitant celles de surface. Pour augmenter l'efficacité de la LED, il est également possible de modifier la contrainte mécanique dans les puits quantiques. En effet, lorsqu'ils sont en compression, les recombinaisons Auger diminuent [43, 44]. Les SCH sont, elles, ajoutées de part et d'autre du couple puits/barrières.

De part et d'autre de la zone intrinsèque non dopée sont positionnées des couches dopées P et N respectivement. Ces couches font le lien entre la couche de contact et la zone active. Elles

permettent de confiner le mode optique et rendent possible la distribution des porteurs jusqu'à la zone active. La mobilité des électrons étant grande, si la zone active est saturée en électrons ces derniers migrent alors vers la zone P. Pour contrer ce phénomène, la couche de confinement de la zone P doit avoir un dopage plus élevé que celui de la zone N [45]. Enfin, les couches de contact dopées P et N sont de chaque côté des couches de confinement dopées du même type. La métallisation est réalisée sur la couche de contact.

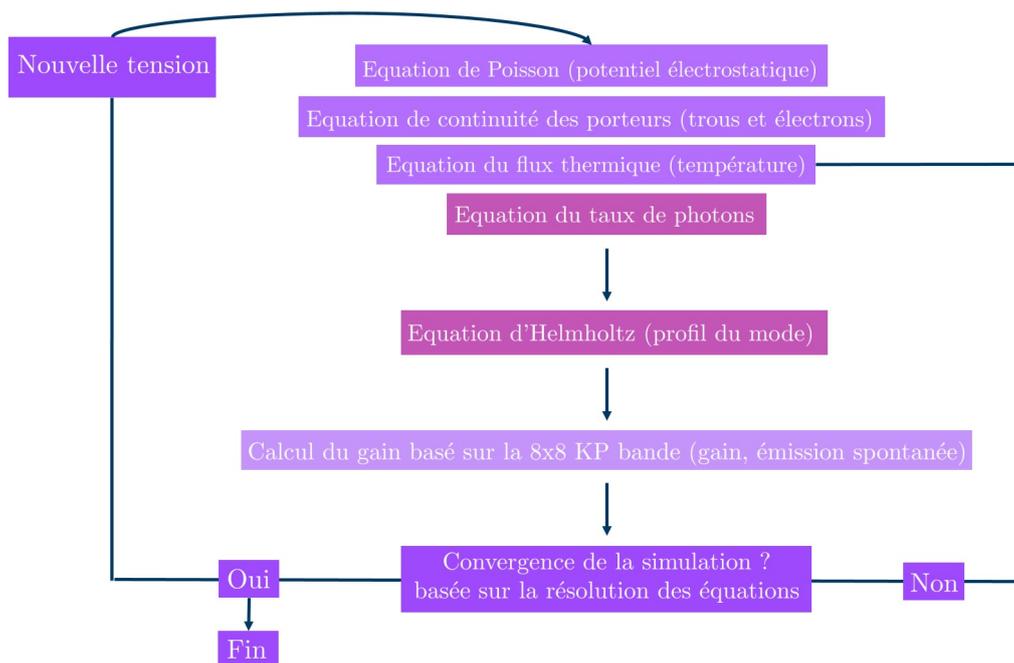
Afin de constituer des empilements LEDs réalisables et efficaces, des simulations d'ingénierie de bande ont été réalisées. Le logiciel utilisé *RSoft-LaserMod* permet de simuler électriquement des dispositifs opto-électroniques. Il résout ainsi les équations qui régissent le transport électro-thermique et les interactions porteur-photon et permet d'obtenir les propriétés optiques. Les équations utilisées sont décrites plus en détails en annexe A.1. Pour cela, il se base sur la géométrie du dispositif en utilisant un schéma numérique de discrétisation spatiale. De nombreuses caractéristiques du dispositif peuvent être obtenues (mode optique, réponse en fréquence, etc.). Dans le cas d'une LED, les paramètres suivants ont été étudiés :

- courbe  $I(V)$  ;
- le profil de la bande interdite ;
- la distribution des charges ;
- la structure de bande ;
- l'émission spontanée.

Tout d'abord, il faut schématiser l'empilement LED (émission verticale) : la zone active (MQW, barrières, SCH) et les couches de confinement électrique avec leurs caractéristiques (épaisseur, composition et dopage). Les électrodes sont directement en contact avec la couche de confinement pour les simulations. Lors de l'épitaxie, des couches de contact en GaAs sont ajoutées. La structure de la LED définit le profil de la bande interdite. Cela permet de vérifier la viabilité de l'empilement par rapport au confinement des charges dans la zone active. Afin de confiner les charges dans les puits, les valeurs d'énergies de bande interdite des couches de confinement et des SCH doivent être supérieures à celles des puits quantiques. La simulation est effectuée en prenant en considération les phénomènes suivants :

- l'auto-échauffement ;
- les recombinaisons SRH ;
- les recombinaisons Auger ;
- l'ionisation incomplète ;
- l'émission spontanée globale ;
- les pertes de porteurs libres (comme la diffusion entre bandes de valence).

Pour chaque valeur d'injection de courant, différentes équations présentées sur la figure I.5 doivent être résolues pour obtenir la convergence de la simulation. Si c'est le cas, cette dernière va pouvoir être faite pour une tension électrique différente sinon, elle recommence jusqu'à convergence pour la tension donnée [46].



**Figure I.5:** Schéma du déroulement d'une simulation avec LaserMod, adapté de [46].

La spécificité des LEDs rouges comparées aux LEDs vertes ou bleues est qu'elles peuvent être élaborées à base d'AlGaInP/InGaP ou d'InGaN qui ne sont pas sensibles de la même manière aux différents phénomènes physiques présentés ci-dessus. Un état de l'art dans ces deux systèmes est décrit dans la partie suivante.

### 3 Différentes familles de matériaux pour l'émission rouge

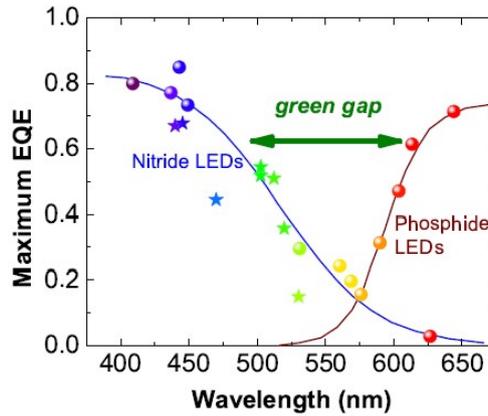
La réalisation de LEDs rouges peut être envisagée par l'utilisation de l'InGaN, l'AlGaAs ou l'AlGaInP/InGaP. Les premières LEDs rouges ont été réalisées dans les années 60 à base de GaAsP [47] avec une émission à 655 nm. Ensuite, les LEDs rouges à base d'AlGaAs ont été élaborées sous forme de jonction PN en 1985 [48]. L'utilisation des alliages InGaP et AlGaInP a été suffisamment mature pour constituer des LEDs comprenant des multi-puits quantiques au début des années 90 [49]. Enfin, le développement du système GaN pour le rouge a été développé dans les années 2000 en intégrant de l'euporium comme dopant [50].

Du fait du récent développement du système GaN, l'état de l'art des LEDs se focalise sur les problèmes liés à la forte présence de défauts dans le matériau. Alors que les travaux portant sur les LEDs rouges du système GaAs, étant plus matures, ont permis l'amélioration des performances par des procédés technologiques comme l'optimisation de la passivation, l'ajout de réflecteur et la gravure des flancs des LEDs.

Ces études technologiques conduisent à des LEDs rouges avec un EQE supérieur à 70 % proche de celui des LEDs bleues (supérieur à 80 %).

Le système GaAs permet d'obtenir des LEDs performantes, cependant, elles ne peuvent pas couvrir l'intégralité du spectre visible : l'alliage AlGaAs devient indirect à 621 nm (lorsque la composition en aluminium devient supérieur à 45 %) et l'AlGaInP peut émettre jusqu'au jaune

(ce qui correspond à la composition  $\text{Al}_{0,28}\text{Ga}_{0,24}\text{In}_{0,48}\text{P}$ . Quant aux LEDs à base d'InGaP/GaN, leurs propriétés se dégradent dès que la composition en indium augmente (lorsque la longueur d'onde d'émission est décalée vers le vert et le rouge) [8]. Cependant, peu de démonstrations d'émetteurs efficaces dans le vert ont été rapportées, cela constitue le fossé vert (aussi appelé en anglais *green gap*). En effet, un verrou technologique apparaît également pour élaborer des LEDs performantes émettant aux longueurs d'onde proche du vert et jaune [51].



**Figure I.6:** Efficacité reportée en fonction de la longueur pour les LEDs à base de nitrures et de phosphures [17].

### 3.1 État de l'art des LEDs rouges à base d'AlGaAs et d'InGaP/AlGaInP

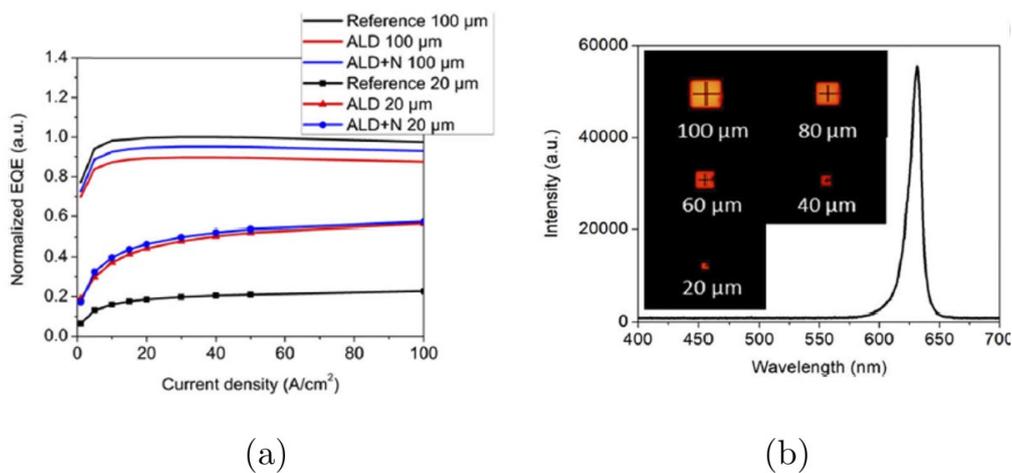
Concernant les LEDs à base d'AlGaAs et d'InGaP/AlGaInP, le tableau I.2 récapitule les résultats des dispositifs obtenus dans la littérature.

Auteur	Zone active	Substrat	Emission (nm)	EQE max	Taille de la LED	Tension à $50 \text{ A.cm}^{-2}$ (V)
Shea et al. 1993 [52]	AlGaAs	GaAs	655	Non spécifié	40 mm (diamètre)	Non spécifié
Steranka et al. 1995 [53]		GaAs	650	Non spécifié	270x270 $\mu\text{m}^2$	Non spécifié
Göhler et al. 2011 [54]		Non spécifié	645	Non spécifié	50x50 $\mu\text{m}^2$	Non spécifié
Wong et al. 2020 [18]	InGaP/AlGaInP	GaAs	630	0,5%	20x20 $\mu\text{m}^2$	2
Oh et al. 2018 [35]		GaAs	Non spécifié	0,18%	15x15 $\mu\text{m}^2$	2
Fan et al. 2022 [55]		GaAs	625	6% avec un réflecteur	10x10 $\mu\text{m}^2$	3
Modak et al. 2000 [56]		Ge	652	4,35% avec DBRs	200 $\mu\text{m}$	5,5
Wang et al. 2018 [57]		GOI	670	0,19%	600x600 $\mu\text{m}^2$	2

**Tableau I.2:** Tableau récapitulant les caractéristiques des LEDs rouges à base d'AlGaAs et d'AlGaInP/InGaP. Valeurs issues de Shea et al. [52], Steranka et al. [53], Göhler et al. [54], Wong et al. [18], Oh et al. [35], Fan et al. [55], Modak et al. [56] et Wang et al. [57].

Les premières LEDs rouges ont été réalisées à base d'AlGaAs avec une émission autour de 650 nm [52–54].

La problématique dans la réalisation de micro-LEDs rouges à base d'InGaP/AlGaInP réside dans la sensibilité de cet alliage aux recombinaisons non radiatives sur les flancs [18]. Pour diminuer la taille des LEDs, une étude de la passivation des flancs des LEDs est donc réalisée. Wong et son équipe ont mis en place une passivation  $\text{Al}_2\text{O}_3$  continue en utilisant la technique de dépôt en couche atomique (ALD, de l'anglais *atomic layer deposition*). Une amélioration de l'EQE, notamment pour les LEDs de 20  $\mu\text{m}$ , est notable sur la figure I.7(a) par rapport à leurs échantillons de référence.



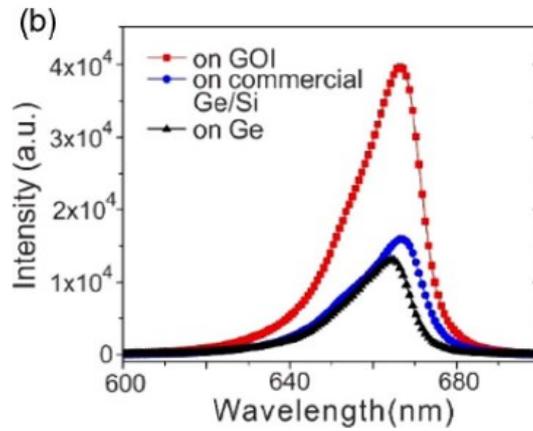
**Figure I.7:** (a) Courbes de l'EQE en fonction de la densité de courant pour des LEDs de  $100 \times 100$  et  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ . (b) Spectre d'électroluminescence d'une structure de LED rouge à base d'AlGaInP/InGaP de 100  $\mu\text{m}$  de diamètre émettant à 630 nm. L'encart présente des images des LEDs de différentes tailles qui émettent [18].

Une puissance optique plus élevée et un facteur d'idéalité plus homogène et plus bas selon la taille de la LED sont obtenus avec la passivation  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le pic d'intensité d'électroluminescence des LEDs est mesuré à 630 nm comme illustré en figure I.7(b). Le nombre de paires de puits quantiques/barrières est également augmenté afin de maximiser les recombinaisons radiatives par rapport aux défauts sur les flancs. Les recombinaisons de surface et la passivation des flancs des LEDs sont primordiales dans la miniaturisation des dispositifs.

Fan et son équipe ont obtenu des valeurs d'EQE élevées allant de 6 % à 18 % pour des LEDs avec une taille variant de 6  $\mu\text{m}$  à 100  $\mu\text{m}$ . Cela s'explique par l'utilisation d'un plasma de gravure par couplage inductif (ICP, de l'anglais *inductively coupled plasma*) à faible endommagement des flancs de la LED et également par l'ajout d'un réflecteur métallique lors du report sur substrat silicium [55].

L'utilisation d'un substrat de germanium, au lieu du substrat de GaAs classique, permet de réaliser des dispositifs opto-électroniques III-V en réduisant le coût du substrat avec des propriétés cristallographiques similaires [56]. Des LEDs réalisées sur germanium émettent à 652 nm avec un EQE de 4,35 %. Cette performance est obtenue ici avec l'intégration de miroirs de Bragg en AlGaAs.

Par ailleurs, l'élaboration de LEDs rouges sur silicium via un substrat germanium collé sur ce dernier (GOI, de l'anglais *germanium on insulator*) montre une nouvelle forme d'intégration [57] se rapprochant de celle utilisée dans ces travaux de thèse. Une forte concentration de défauts est tout de même quantifiée (densité de dislocations proche de  $10^6 \text{ cm}^{-2}$ ) et se répercute sur la valeur du facteur d'idéalité. Il se situe entre 1,2 et 1,5 traduisant la présence de recombinaisons radiatives et non radiatives comme expliqué dans la section I.2.1. La figure I.8 montre la forte intensité relative obtenue en électroluminescence des LEDs sur GOI avec une émission à 670 nm. La puissance optique de la LED est deux fois plus importante sur GOI que un substrat Ge sur Si commercial qui montre la meilleure qualité de la zone active epitaxiée sur GOI.



**Figure I.8:** Spectres d'électroluminescence avec un courant d'injection de 20 mA de LEDs rouges à base d'AlGaInP/InGaP réalisées sur trois substrats différents [57].

Ces deux dernières réalisations ont permis de démontrer la faisabilité d'élaborer des LEDs sur un substrat autre que GaAs malgré des performances en deçà de l'état de l'art. Cela est dû à une plus forte densité de défauts générés par ce nouveau substrat. Néanmoins, l'intérêt du germanium pour la croissance de structures LEDs rouges est ainsi établi.

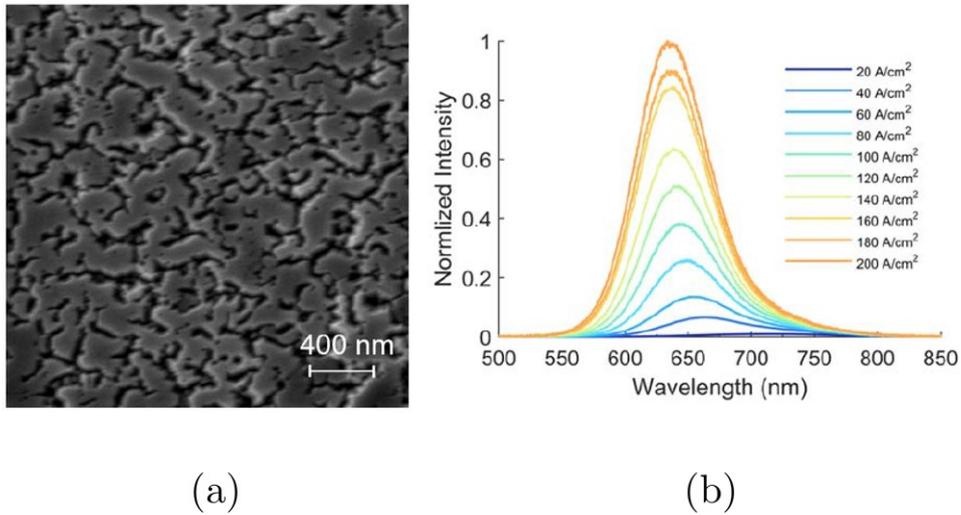
### 3.2 État de l'art des LEDs rouges à base d'InGaN/GaN

Pour réaliser les trois couleurs avec le même matériau, l'intégration du système GaN n'a pas de limitations physiques : l'alliage d'InGaN a une bande interdite directe sur tout le spectre visible [7]. Cependant, l'incorporation d'indium nécessaire pour l'atteinte de l'émission verte et rouge entraîne l'apparition de nombreux défauts cristallins et limite les performances des dispositifs qui en découlent. Le tableau I.3 récapitule des résultats sur les LEDs rouges à base d'InGaN.

La récente approche développée par l'Université de Californie à Santa Barbara [25, 58] est la réalisation d'un empilement à base d'InGaN/GaN avec une couche d'InGaN poreuse, élaborée dans un bâti EPVOM. Cette porosification permet de relaxer la couche d'InGaN. Cependant cela dégrade la surface de la LED, comme l'illustre l'image de microscopie électronique à balayage (MEB) de la figure I.9(a). Ainsi par cette approche, une émission a été obtenue à 643 nm, comme le montre la figure I.9(b), correspondant à un EQE de 0,4 % [25, 58].

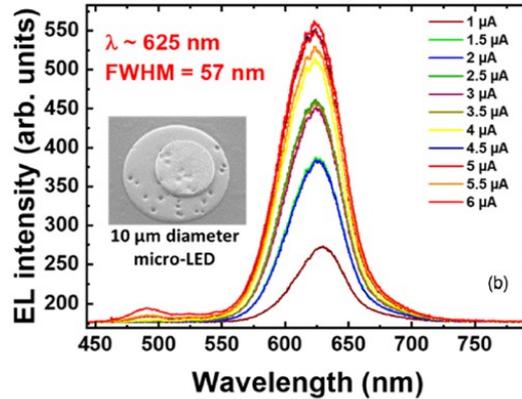
Auteur	Réduction des défauts	Emission (nm)	EQE max	Taille de la LED	Tension à 50 A.cm <sup>-2</sup> (V)
Chan et al. 2021 [25,58]	Couche InGaN poreuse compliant sur saphire	643	0,04%	5x5 μm <sup>2</sup>	2,6
Pasayat et al. 2020 [59]	Couche GaN poreuse compliant sur GaN	632	0,02%	6x6 μm <sup>2</sup>	3,5
Dussaigne et al. 2020 [60]	InGaNOS	625	0,14%	10 μm de diamètre	5
Hwang et al. 2014 [61]	Modulation de la contrainte dans les puits/barrières par inter-couche d'AlGaIn sur saphire	630	3%	Non spécifié	Non spécifié
Li et al. 2022 [62]	Couches filtrantes InGaIn/GaN sur pseudo substrat InGaIn	609	3,2%	5x5 μm <sup>2</sup>	4
Li et al. 2021 [63]		625	4,5%	60x60 μm <sup>2</sup>	4,7
Iida et al. 2020 [64]	Couche épaisse GaN qui réduit la contrainte globale sur saphire	665	0,19%	650x250 μm <sup>2</sup>	3
Zhuang et al. 2021 [65]		630	0,07%	17x17 μm <sup>2</sup>	Non spécifié

**Tableau I.3:** Tableau récapitulant les caractéristiques de LEDs rouges à base d'InGaIn de la littérature. Valeurs issues de Chan et al. [25, 58], Pasayat et al. [59], Dussaigne et al. [60], Hwang et al. [61], Li et al. [62, 63], Iida et al. [64] et Zhuang et al. [65].



**Figure I.9:** (a) Image MEB de la morphologie de surface de la LED. (b) Spectres d'électroluminescence d'une structure de LED rouge à base d'InGaIn de 5 μm de diamètre émettant à 653 nm pour différents courants d'injection. Les courants d'injection varient entre 20 A.cm<sup>-2</sup> à 200 A.cm<sup>-2</sup> [25, 58].

Cette université a également élaboré un substrat de GaN poreux dopé N qui favorise une meilleure incorporation de l'indium aboutissant à un décalage de l'émission vers le rouge. Grâce à la réalisation de LEDs InGaIn [59] sur ce substrat, une émission à 632 nm est obtenue. D'autre part, l'utilisation d'un substrat InGaInOS, substrat d'InGaIn avec une concentration en indium de 8 %, rend possible la réalisation des LEDs rouges telles que développées au CEA-LETI. Elles émettent à 625 nm comme le montre la figure I.10.

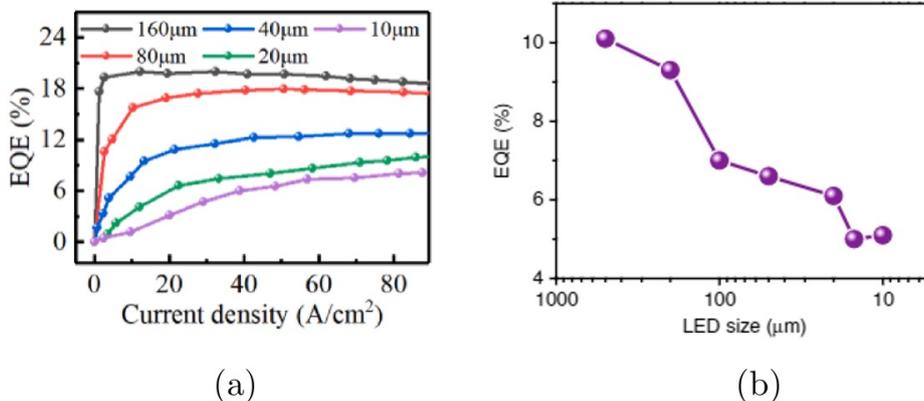


**Figure I.10:** Spectres d'électroluminescence d'une structure de LED rouge à base d'InGaN de 10 µm de diamètre émettant à 625 nm pour différents courants d'injection. L'encart présente une image en microscopie électronique à balayage en vue plane de la structure [60].

L'intégration d'une couche d'AlGaIn avec 90 % d'aluminium entre chaque puits quantique d'InGaIn et les barrières améliore la morphologie des puits et barrières grâce à une modulation de leur état de contrainte mécanique. Ainsi, une émission LED a été obtenue à 630 nm [61]. Lorsque des couches filtrantes d'InGaIn/GaN sont ajoutées à l'empilement, une émission rouge uniforme pour des LEDs de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  a été atteinte à 609 nm [62], puis ces LEDs ont été conditionnées et un EQE de 4,5 % a été mesuré [63]. Une autre approche consiste à diminuer la contrainte dans la totalité de l'empilement de la LED. Pour cela, la croissance d'une couche épaisse de GaN de l'ordre de 8 µm d'épaisseur est nécessaire. Une émission à 633 nm a été obtenue [64]. Une matrice de LEDs bleues, vertes et rouges a été réalisée en utilisant cette même technique [65].

Les nombreux travaux cités ci-dessus montrent donc un intérêt important pour le développement des LEDs rouges InGaIn avec de multiples stratégies pour réduire les défauts afin d'améliorer leur efficacité lumineuse.

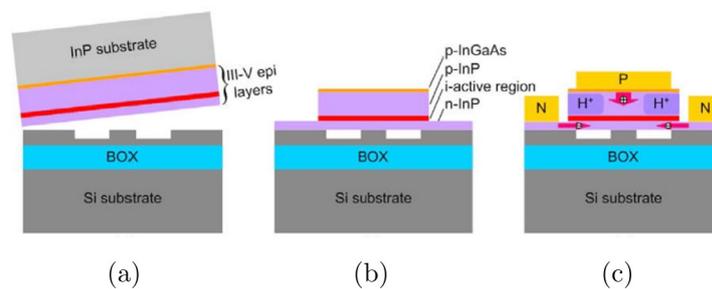
Enfin, concernant l'effet de la miniaturisation sur les performances des LEDs, on notera qu'elle diminue fortement la valeur de l'EQE autant pour les LEDs à base de phosphures que celles à base de nitrures (cf. figure I.11).



**Figure I.11:** Meilleure efficacité en fonction de la longueur pour les LEDs à base de (a) phosphures [55] et (b) de nitrures [66].

## 4 Voies d'intégration des matériaux III-V à base d'arséniures et phosphures sur Si et leurs problématiques

L'intégration de matériaux III-V sur silicium est réalisée par collage depuis plus de dix ans. Cette méthode consiste à reporter et aligner une plaque de matériaux III-V sur un plaque de silicium. La figure I.12 illustre un exemple des étapes de collage nécessaires pour opérer ce transfert. Le collage peut être de différentes natures, par exemple : oxyde-oxyde ou métal-métal.



**Figure I.12:** Intégration de matériaux III-V sur silicium par la méthode de collage : (a) collage de l'empilement III-V sur le substrat silicium, (b) retrait du substrat III-V et (c) poursuite des étapes technologiques pour réaliser le dispositif [67].

Au début du processus, la croissance de matériaux III-V est réalisée sur un substrat du même type (empilement inversé sur ce substrat). La plaque III-V est ensuite retournée et reportée sur le silicium, puis le substrat III-V est retiré (utilisé seulement pour des raisons de fabrication) par gravure chimique. Les étapes technologiques pour réaliser le dispositif sur silicium peuvent alors commencer. Ce transfert peut concerner la totalité d'une plaque ou des vignettes. Cette technique d'intégration permet d'obtenir un empilement de matériaux III-V de haute qualité puisque c'est une homoépitaxie : l'apparition de défauts est donc moindre. Cependant cette technique nécessite des étapes technologiques lourdes la rendant plus contraignante et plus coûteuse.

Par ailleurs, les technologies intégrant des matériaux III-V telles que la photonique, les écrans, les composants radio-fréquences ont fortement évolué depuis quelques années. La figure I.13 montre l'augmentation prévisionnelle de la consommation en GaAs, InP et GaN via l'évolution des marchés de ces multiples produits. L'indium et le gallium sont des matériaux critiques, majoritairement extraits dans des mines situées en Chine, comme le montre la carte en figure I.14, ce qui génère des tensions économiques et géopolitiques avec les pays demandeurs en matériaux III-V. Le gallium est un sous-produit de la bauxite (minerai d'aluminium) et de minerai de zinc. L'indium est également un sous-produit de minerai de zinc. Le rendement matière pour ces deux produits est très faible.

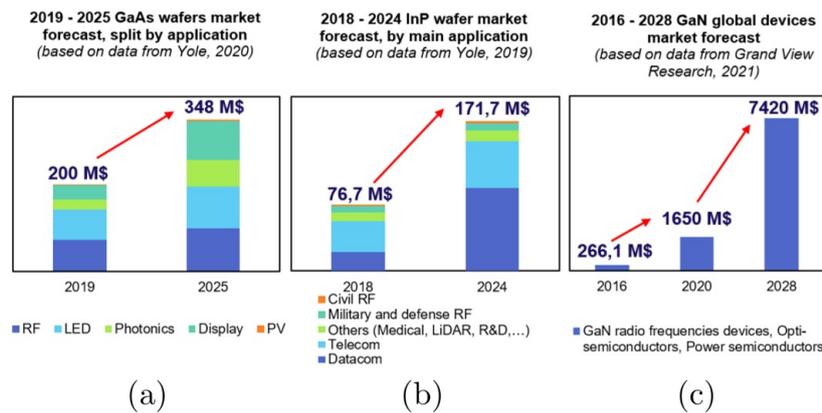


Figure I.13: Evolution du marché mondial pour les demandes en (a) GaAs, (b) InP et (c) GaN [68–70].

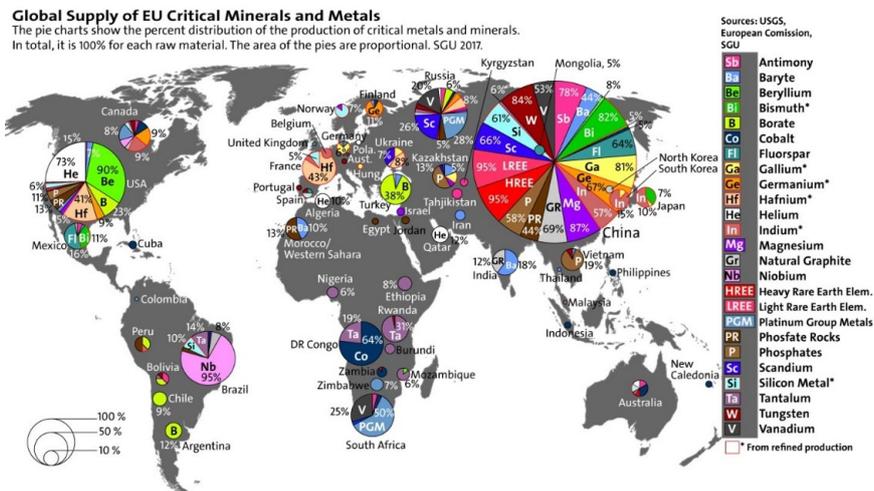


Figure I.14: Carte de l'origine des matériaux et minéraux critiques [71].

Leur utilisation croissante a rendu leur extraction de plus en plus énergivore car les matériaux sont de moins en moins accessibles [72]. Des procédés complexes et coûteux sont mis en place pour les extraire avec un impact environnemental très fort [73]. Il est donc indispensable de réduire les quantités de matière utilisées par les technologies III-V. Un des leviers est de trouver des solutions qui se passent des substrats III-V.

Le collage de germes III-V sur un substrat de silicium suivi d'une croissance de matériaux III-V sur ces germes constitue une approche d'intégration possible. Cela permet ici de recycler le substrat III-V [74]. Cependant, de nombreuses étapes sont à prendre en compte (oxyde de collage, préparation de surface, contrainte thermique) contraignant ainsi la réalisation de cette intégration.

Enfin, une autre solution est de réaliser directement l'épitaxie de matériaux III-V sur silicium. Cela permet d'économiser plusieurs dizaines de grammes d'un substrat III-V [73].

L'intégration par la croissance directe de matériaux III-V sur silicium est donc la solution choisie dans ces travaux. Elle permet également d'élaborer des dispositifs sur des substrats à plus grandes échelles. Le bâti utilisé, les challenges de cette intégration et les solutions sont décrites

dans la section suivante.

## 5 Choix de l'épitaxie directe sur silicium 300 mm

### 5.1 Présentation du bâti de croissance EPVOM

L'épitaxie des matériaux III-V sur silicium réalisée durant la thèse a été traitée dans une chambre EPVOM "Lennon" 300 mm d'*Applied Materials*. Le réacteur, de type horizontal, est composé de deux dômes en quartz à l'intérieur desquels le substrat est inséré. La plaque est placée sur un suscepteur en graphite horizontal recouvert d'une couche de carbure de silicium, SiC, tournant à une vitesse de 32 rotations par minute. Ce dernier est chauffé par un banc de lampes situé sous le dôme inférieur. Des températures allant de 350°C à 900°C peuvent être atteintes avec ce système avec des rampes rapides de 5°C/s. Les températures sont mesurées par quatre pyromètres, deux situés sur le dôme supérieur et deux situés sous le dôme inférieur. Concernant les pressions, la chambre fonctionne dans une gamme de pression allant de 1 Torr jusqu'à la pression atmosphérique. Les gaz dilués avec du  $H_2$  dans le réacteur EPVOM se divisent en 3 catégories. Il y a les précurseurs organométalliques des matériaux de la colonne III :

- Triméthylaluminium ou TMAI pour l'aluminium :  $Al(CH_3)_3$  ;
- Triméthylgallium ou TMGa pour le gallium :  $Ga(CH_3)_3$  ;
- Triméthylindium ou TMIIn pour l'indium :  $In(CH_3)_3$ .

Ensuite, les précurseurs organométalliques des matériaux de la colonne V :

- Tert-butyl-arsine ou TBAs pour l'arsenic :  $C_4H_{11}As$  ;
- Tert-butyl-phosphine ou TBP pour le phosphore :  $C_4H_{11}P$ .

Pour les dopants, les gaz suivants sont utilisés :

- Précurseur du zinc pour le dopage de type P : diéthylzinc ou DEZn,  $(C_2H_5)_2Zn$  ;
- Précurseur du silicium pour le dopage de type N : silane,  $SiH_4$  ou disilane,  $Si_2H_6$  ;
- Précurseur du sélénium pour le dopage de type N : Diisopropyl de sélénium ou DiPSe,  $C_6H_{14}Se$  ;

Enfin, du dichlore  $Cl_2$  mélangé à de l'azote gazeux  $N_2$ , sert pour le nettoyage de la chambre entre deux croissances. La gamme de rapport V/III, rapport des flux de matériaux de la colonne V par rapport aux flux de matériaux de la colonne III utilisés lors d'une croissance, est de 1 à 150. Les structures réalisées dans ce bâti sont limitées en épaisseur dans un souci de réduire la consommation de matériaux III-V par structure réalisée (cf. section I.I.4).

### 5.2 Défauts intrinsèques des matériaux III-V épitaxiés sur silicium et stratégies de croissance pour les diminuer

Les matériaux III-V ne possèdent pas les mêmes caractéristiques intrinsèques que le silicium (en terme de paramètre de maille, de polarité et de coefficient d'expansion thermique) conduisant à l'apparition de défauts cristallographiques dans les couches minces, dégradant ainsi les propriétés électro-optiques du composant final. Ces défauts, ainsi que les solutions pour limiter

leur présence, sont présentés dans les sections suivantes, pour le système GaAs.

Il est important de pouvoir quantifier le nombre de dislocations dans une couche. Des techniques complémentaires aux outils classiques tels que l'AFM ou le MEB sont utilisées et sont décrites ci-dessous :

- **AFM**

L'AFM est une caractérisation de surface à l'aide d'une pointe qui permet de connaître la topographie d'un empilement. Les défauts en surface sont ainsi détectés puisqu'ils déforment la surface de la couche [23]. La théorie et l'appareillage de l'AFM sont détaillés dans la littérature [75].

- **Imagerie par contraste de canalisation d'électrons par MEB (ECCI)**

En utilisant un détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSD de l'anglais *Backscattered detectors*) dans un MEB, un changement de paramètre de maille ou d'orientation cristalline est observé par une variation de contraste sur l'image. Cette technique de microscopie est détaillée en annexe A.3. Cette caractérisation a été principalement utilisée dans ces travaux.

- **Microscopie électronique en transmission (TEM de l'anglais *transmission electron microscopy*)**

Le TEM est une observation en coupe des différentes couches faite après une préparation de l'échantillon. A la différence de l'ECCI, une information sur la génération de défauts entre les différentes couches peut être extraite. De plus amples détails sur le TEM peuvent être trouvés dans la littérature [76].

- **Analyse par diffraction des rayons-X (DRX)**

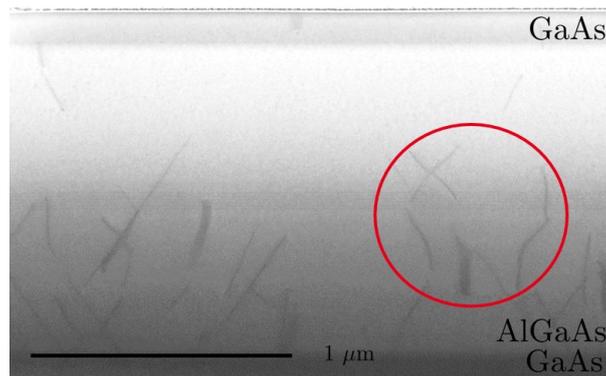
Cette méthode permet d'obtenir différentes informations sur les couches analysées via des mesures de courbes de balancement (de l'anglais *rocking curve*) donnant lieu à différentes réflexions correspondant à des plans réticulaires d'indice (hkl) du ou des matériaux étudiés. La position angulaire d'une réflexion renseigne directement sur le paramètre de maille de la couche analysée tandis que la largeur à mi-hauteur du pic sert d'indicateur quant à sa qualité cristalline. Ce type de mesures permet donc d'obtenir une estimation de la densité de dislocations. La DRX est expliquée plus en détails dans la littérature [77].

- **Gravure chimique**

L'échantillon est plongé dans une solution (hydroxyde de potassium) de gravure isotropique et révèle ainsi différents défauts. La géométrie des gravures obtenues renseigne sur le type de défaut en présence. Une mesure de la densité des gravures en microscopie optique permet ensuite d'en déduire la densité de dislocations dans le matériau en observant l'échantillon gravé en microscopie [78].

### 5.2.1 Les dislocations

La différence de paramètres de maille entre le GaAs et le silicium de 4,1 % entraîne la génération de dislocations lors de la relaxation plastique de la contrainte dans la couche. Ce phénomène intervient après la croissance d'une certaine épaisseur, dite "critique", illustré par la figure I.15.



**Figure I.15:** Observation en STEM de dislocations présentes dans des couches épitaxiées Al-GaAs/GaAs sur Si (001).

Dans le cas du GaAs sur silicium, l'épaisseur critique n'est que de quelques nanomètres. Il est donc impossible de faire croître une couche de GaAs sur ce substrat sans l'apparition de dislocations. Il s'avère alors nécessaire de trouver des solutions pour limiter l'apparition de dislocations qui nuisent aux performances du dispositif. En effet, les dislocations agissent comme des centres de recombinaisons non radiatifs en faisant apparaître un ou des niveaux d'énergies intermédiaires dans la bande interdite du matériau concerné. Les porteurs minoritaires se recombinent sur ce ou ces niveaux, ce qui impacte l'émission des photons. De plus, les dislocations ont tendance à être captées par les défauts ponctuels dans leur voisinage, c'est-à-dire se former là où il y a un gradient de contraintes dans une couche. Cela entraîne alors plus de recombinaisons non radiatives et donc une dégradation graduelle du dispositif (durée de vie, impact sur la longueur d'onde, fiabilité, etc.) [20, 21, 79].

Différentes solutions sont disponibles afin de réduire la densité de dislocations.

1. La première est l'intégration d'une couche tampon entre le substrat silicium et la première couche de matériau III-V, tel que le GaAs. Cela permet de faire une transition entre les deux en limitant la formation de défauts. En effet, cette couche tampon doit avoir un paramètre de maille très proche de la couche de GaAs. Dans le cas d'une épitaxie de GaAs sur silicium, le candidat idéal en tant que couche tampon est le germanium. En effet, dans la littérature [80], il a été démontré que le germanium utilisé comme pseudo substrat pour la croissance de GaAs permet de diminuer de  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  à  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  la densité de dislocations sur la surface.

La couche tampon de germanium est la technique utilisée dans cette thèse afin de limiter la présence de dislocations. Les avantages liés à cette méthode de réduction des dislocations sont détaillés dans la section I.1.1.

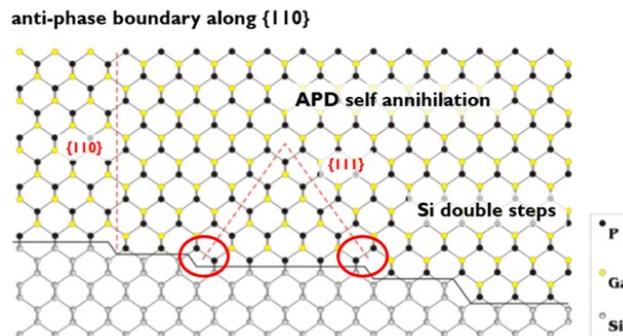
2. Une autre technique permettant de diminuer la densité de dislocations est d'utiliser des couches filtrantes [81]. Ces dernières sont des structures en réseaux qui permettent l'obtention d'un gradient de contrainte afin de courber les dislocations et les faire s'annihiler entre elles [23, 79].
3. Enfin, la croissance sélective est une technique d'épitaxie sur silicium reposant sur l'utilisation d'un masque diélectrique insensible à la croissance empêchant le matériau de se

déposer par dessus. Ici, il est nécessaire de créer des ouvertures dans ce masque afin que la croissance puisse avoir lieu dans certaines zones du silicium. En jouant sur la taille, la largeur et la hauteur de ces ouvertures (leur rapport d'aspect), les dislocations présentes peuvent ainsi être bloquées par les parois du masque [82, 83].

### 5.2.2 Les parois d'antiphase

Le deuxième type de défauts présents lors de l'hétéroépitaxie sont les parois d'antiphase (APBs, de l'anglais *antiphase boundaries*). Elles apparaissent du fait de la différence de polarité entre les matériaux III-V et le substrat de silicium. Un matériau composé de deux types d'atomes différents A et B, comme le GaAs, est polaire alors qu'un matériau composé d'un seul type d'atome est apolaire comme le germanium ou le silicium.

Lorsqu'une couche de GaAs croît sur du silicium (100) : la première liaison entre les deux matériaux est une liaison Si-As du fait de leur forte affinité. La croissance se poursuit selon la direction [001] suivant la même séquence d'empilement Si - (As - Ga)<sub>n</sub>. Cependant, la présence de marches atomiques dans le substrat de silicium entraîne l'apparition de structures désordonnées dans le matériau. On retrouve alors des liaisons III-III ou bien V-V alignées selon la direction de croissance comme le montre la figure I.16.



**Figure I.16:** Schéma décrivant l'apparition de parois d'antiphase lors de la croissance de GaP sur silicium. Ce modèle reste valable pour la croissance de GaAs [84].

Il est possible d'observer sur la figure I.16 la formation d'une paroi d'antiphase au niveau de marches atomiques dans le substrat de silicium. Les parois d'antiphase sont des défauts structuraux chargés dans les semi-conducteurs polaires. Les liaisons III-III ont un déficit d'électrons alors que les liaisons V-V possèdent un excès d'électrons. Les parois peuvent se propager verticalement comme c'est le cas le long de la ligne pointillée rouge, ou bien de manière oblique. Dans le dernier cas, les parois d'antiphase peuvent se compenser avec la présence d'une autre paroi d'antiphase comme au centre de la figure I.16. Enfin, il est à noter que des marches doubles dans le substrat de Si (sur la droite de la figure) ne conduisent pas à la formation de parois d'antiphase. Le réseau cristallin est localement déformé au voisinage des APBs ce qui induit une contrainte locale. Alcotte et. al. [23] ont mis en évidence le fait que les liaisons sont doublement chargées lorsqu'il y a des APBs. La couche agit ainsi comme un semi-conducteur hautement compensé avec des propriétés électroniques dégradées.

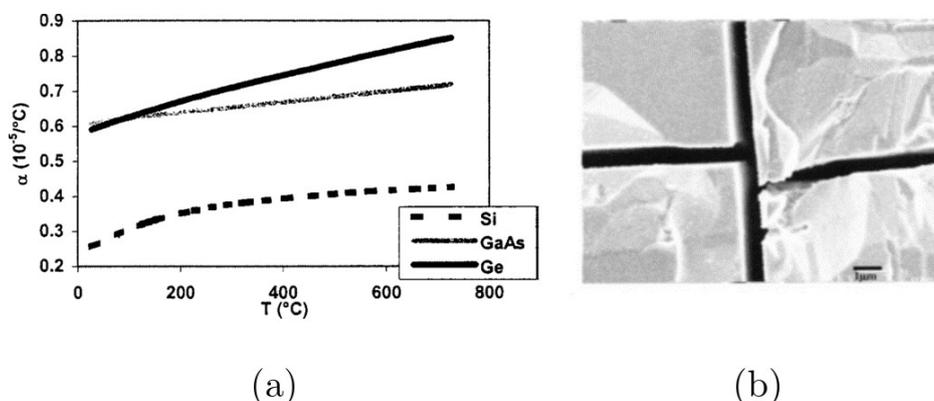
La présence d'APBs dans une couche épitaxiée entraîne l'apparition de rainures nanométriques à la surface du matériau qui sont observables par AFM. Elles augmentent la rugosité de surface du matériau et dégradent la morphologie des couches suivantes qui sont ensuite épitaxiées. Il existe différentes stratégies permettant de supprimer les parois d'antiphase :

1. L'utilisation, pour l'épitaxie, d'un substrat (001) désorienté de 4-6 ° dans la direction [110], permet d'éviter la formation APBs due à une modification de la morphologie des marches dans le substrat de Si [85, 86].
2. Une préparation de surface, comme celle développée au LTM [20, 23] permet la formation de marches doubles dans le substrat de Si afin d'inhiber la formation de parois d'antiphase.
3. Tout comme dans le cas des dislocations présentées auparavant, la croissance sélective permet aussi de filtrer les parois d'antiphase formées dans le matériau [20].

La technique utilisée dans cette thèse est l'utilisation d'un substrat désorienté.

### 5.2.3 Les fissures

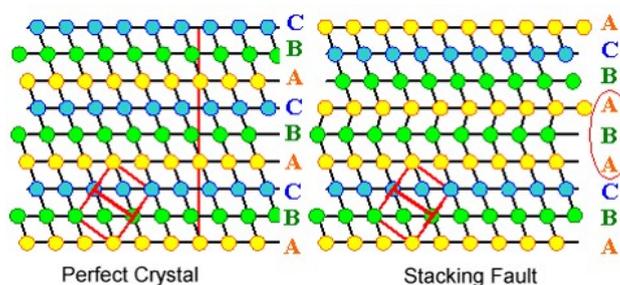
En plus de différences structurales, le coefficient d'expansion thermique diffère également entre le silicium et les matériaux III-V ( $0,7 \cdot 10^{-5} / ^\circ\text{C}$  à  $700^\circ\text{C}$  pour GaAs) [24] (cf. figure I.17(a)). Une énergie élastique s'emmagasine dans la couche III-V lors de la redescende en température depuis la température de croissance jusqu'à la température ambiante. Cette valeur d'énergie est proportionnelle à l'épaisseur de la couche : plus elle est épaisse plus l'énergie emmagasinée est importante (figure I.17). La relaxation de cette énergie lorsqu'elle est trop importante conduit à la formation de fissures dans la couche épitaxiée (cf. figure I.17(b)). Ces dernières introduisent des courts-circuits électriques dans la couche [24]. La densité de fissures dépend de l'épaisseur de la couche. Il est possible de déterminer l'épaisseur d'une couche avant qu'elle ne fissure pour une gamme de température donnée [83]. Dans le cas du GaAs qui est épitaxié entre  $500^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$ , l'épaisseur maximale d'épitaxie avant la formation de fissures se situe entre 3 et  $5,5 \mu\text{m}$ . Ceci est compatible avec les structures élaborées dans le bâti EPVOM (cf. section I.5.1).



**Figure I.17:** (a) Coefficient d'expansion thermique du Si, Ge et GaAs en fonction de la température. (b) Fissures dues aux différents coefficients d'expansion thermique sur un empilement de GaAs [24].

### 5.2.4 Les défauts d'empilement

Enfin, les fautes d'empilements sont des défauts non spécifiques à l'épitanie de III-V sur silicium. Les défauts d'empilement ou mâcles sont des défauts d'assemblage des atomes dus à des irrégularités dans la séquence d'empilement. Dans un cristal parfait adoptant un empilement compact tel que le GaAs, la séquence est la suivante : ABCABCABC. Lors d'une irrégularité, la structure devient alors : ABCABABCA, ce qui entraîne l'apparition d'une mâcle [87]. La figure I.18 illustre la différence entre un empilement dans un cristal sans défaut et un autre dans un cristal avec une mâcle.



**Figure I.18:** Schéma d'une séquence d'empilement sans (gauche) et avec (droite) une faute d'empilement [87].

Les mâcles peuvent se former en présence d'impuretés [88], d'une forte rugosité, de trous à la surface du substrat ou bien suite à la coalescence d'îlots. Ils sont néfastes pour la réalisation de dispositifs opto-électroniques car ils peuvent jouer le rôle de centres de recombinaisons non radiatives [89]. Aucune stratégie n'est à ce jour connue pour limiter leur présence.

## 6 Conclusion

L'essor des micro-écrans nécessite l'élaboration de LEDs RVB de petites tailles afin de pouvoir les intégrer dans les dispositifs d'AR, VR, *smartphones* et montres connectées. La réalisation de LEDs rouges peut être faite à base d'InGaN/GaN mais les performances sont limitées à cause de la densité de défauts très importante. Elles peuvent également être faites à base du système GaAs qui est, lui, limité par les recombinaisons non radiatives sur les flancs, très nombreuses lors de la miniaturisation.

Dans ces travaux de thèse, la solution envisagée est la réalisation de LEDs rouges en arséniures et phosphures de gallium. Ces matériaux sont majoritairement intégrés sur un substrat de GaAs puis sont reportés sur un substrat de silicium entraînant une consommation de matériaux III-V très élevées (matériaux critiques). Pour limiter cela, différentes solutions sont possibles, dont l'intégration monolithique, choisie dans cette thèse. L'épitanie directe amène la formation de nombreux défauts réduisant les performances des dispositifs.

Les stratégies de croissance décrites ont permis de poser les bases des structures étudiées lors de ces travaux. Un schéma de synthèse du projet de thèse est présenté ci-après (figure I.19).

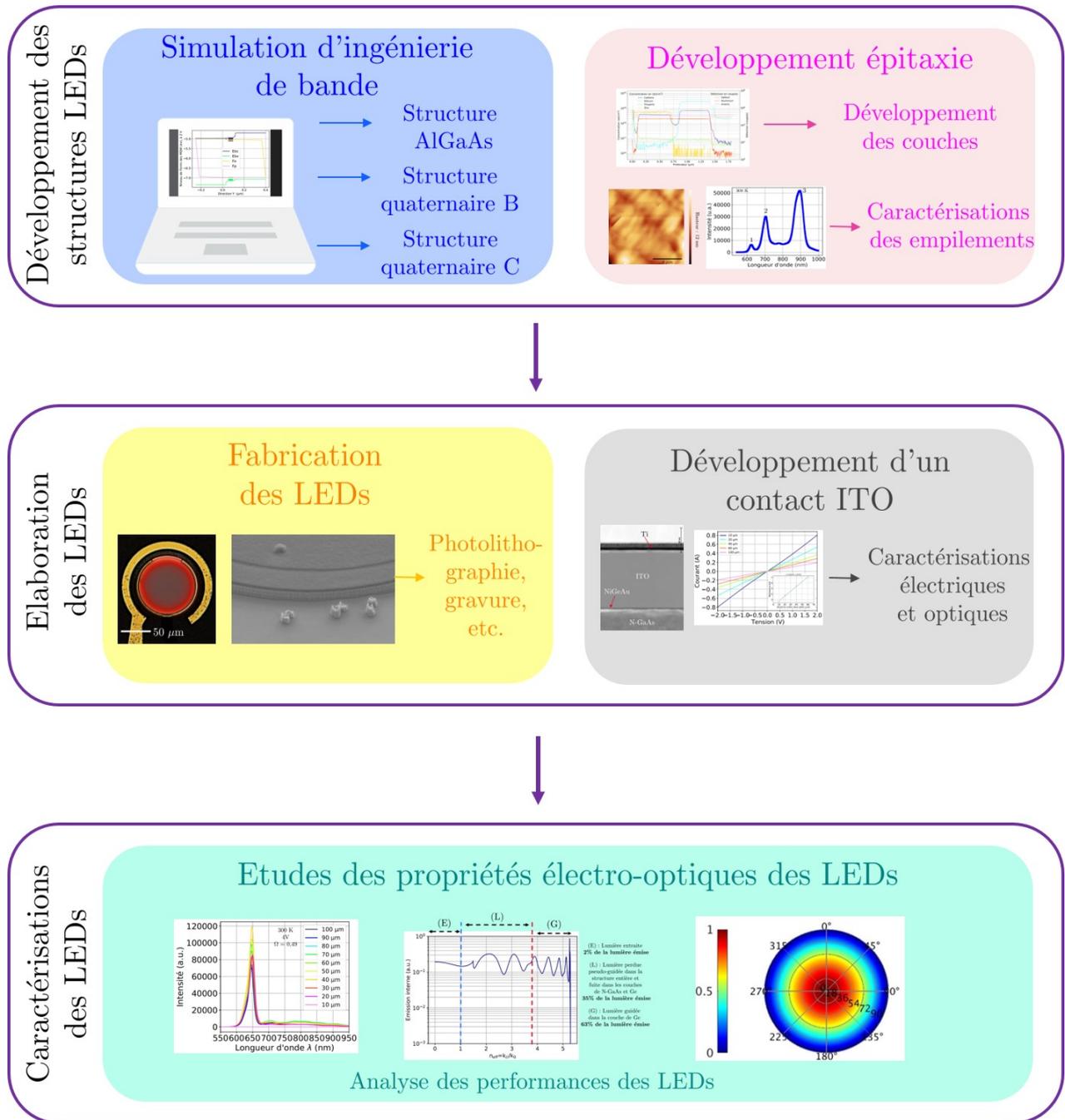


Figure I.19: Synthèse du plan de thèse.

## Chapitre II

# Développement d'empilements de LEDs rouges à base de matériaux III-V

Ce chapitre présente une description du développement des différentes architectures LEDs réalisées au cours de cette thèse. L'objectif est de concevoir un empilement émettant à une longueur d'onde proche de 650 nm (rouge). Des simulations d'ingénierie de bande ont été réalisées afin de déterminer les compositions et les épaisseurs optimales des couches tout en prenant en compte les différentes caractéristiques du bâti de croissance par EPVOM. Cet équipement, décrit en section I.5.1 et en annexe A.2, permet de réaliser les croissances sur des substrats de silicium jusqu'à 300 mm de diamètre. Des caractérisations matériaux et optiques seront étudiées sur chaque structure élaborée.

Dans une première partie, la croissance de la couche intermédiaire de germanium entre le silicium et les structures III-V est présentée. Puis, la méthode de conception de structures LEDs est décrite. La première structure entièrement à base d'AlGaAs, alliage de référence du laboratoire et historique pour la fabrication de LEDs rouges, a été optimisée. Ensuite, une étude sur les structures à alliages quaternaires, théoriquement plus efficaces pour les propriétés électro-optiques d'émission est conduite.

## 1 Élaboration d'une couche tampon de Germanium

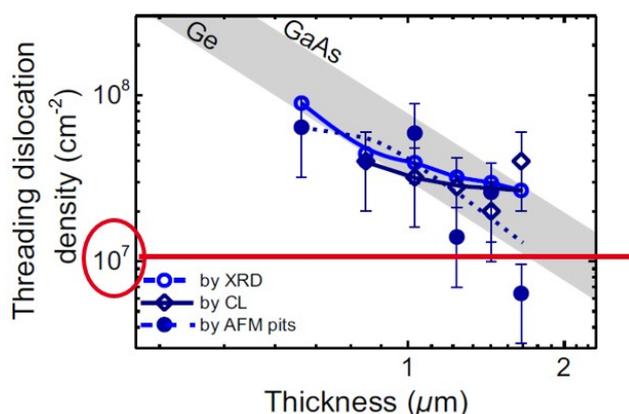
### 1.1 Intérêt du Germanium

L'épitaxie de matériaux III-V directement sur silicium induit de nombreux défauts lors de leur croissance (cf. en section I.5.2). L'utilisation d'une couche de germanium tampon avant l'épitaxie des alliages III-V sur Si permet de diminuer la densité de dislocations résultantes. En effet, le germanium a des propriétés cristallines proches de la couche de GaAs et notamment de son paramètre de maille (cf. tableau II.1) [90].

Caractéristiques intrinsèques	Accord de paramètre de maille	Différence de coefficient d'expansion thermique à 600° C ( $10^{-5}/^{\circ}$ C)	Différence de polarité
GaAs/Si	4,1 %	$\sim 0,4$	Polaire/Apolaire
GaAs/Ge	0,08 %	$\sim 0,1$	Polaire/Apolaire
Ge/Si	4,1 %	$\sim 0,5$	Apolaire/Apolaire

**Tableau II.1:** Tableau récapitulant les caractéristiques types résultantes de l'épitaxie de GaAs sur germanium et sur silicium, ainsi que celle du Ge sur Si. Valeurs issues de [24, 80].

De nombreuses études rapportées dans la littérature montrent que la densité de dislocations dans le GaAs diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de germanium sur silicium comme le présente la figure II.1 issue des travaux de [24, 80]. Cette stratégie est intéressante mais est limitée par les contraintes mécaniques résultantes sur la plaque de silicium : la courbure de plaque concave est proche de  $250 \mu\text{m}$  pour  $1,38 \mu\text{m}$  d'épaisseur de germanium [91].



**Figure II.1:** Graphique de la densité de dislocations dans une couche de GaAs en fonction de l'épaisseur totale de Ge sur Si [91].

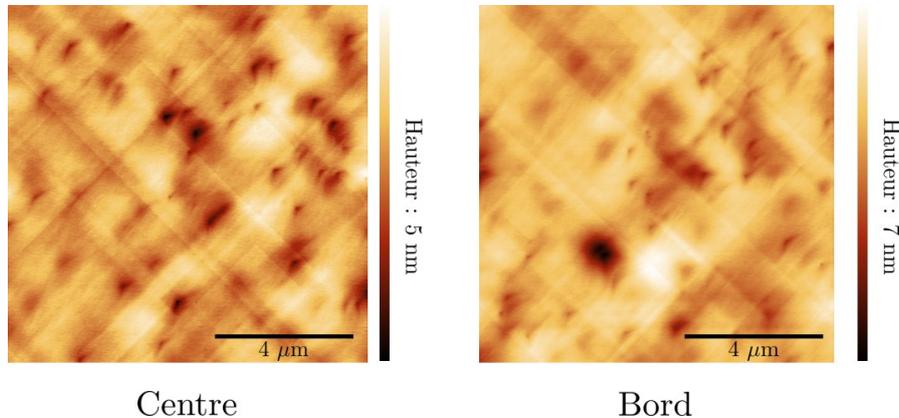
Un compromis a donc été choisi avec une épaisseur de  $1,5 \mu\text{m}$  de germanium qui permet ainsi de diminuer la densité de dislocations à  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  dans le GaAs, ce qui s'avère deux ordres de grandeur de moins par rapport à une croissance directe sur silicium comme indiqué sur le tableau II.2. Cependant, cela reste trois ordres de grandeur de plus qu'une homoépitaxie sur GaAs.

Substrat épitaxie	GaAs	Ge/Si	Si
Densité de dislocations ( $\text{cm}^{-2}$ )	$3,7 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^9$

**Tableau II.2:** Tableau récapitulant les densités de dislocations observées lors de l'épitaxie de GaAs sur un substrat GaAs, sur une couche de  $1,5 \mu\text{m}$  de germanium sur silicium et sur un substrat de silicium. Valeurs issues de [24, 80].

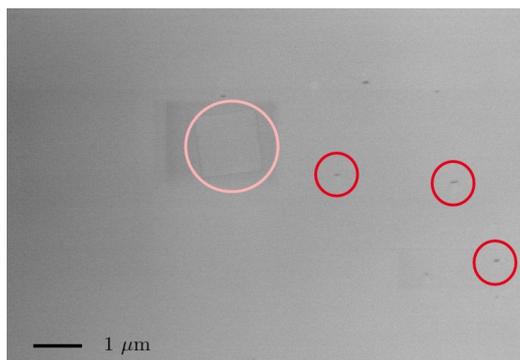
## 1.2 Epitaxie du Germanium sur silicium

La croissance du germanium, utilisée dans ces travaux de thèse, a été faite dans la chambre EPVOM RP CENT300A d'*Applied Materials*. Le précurseur utilisé est du  $\text{GeH}_4$  dilué dans de l' $\text{H}_2$ . La croissance du germanium est réalisée en trois étapes afin de minimiser la densité de dislocations [92, 93]. Tout d'abord, un recuit sous  $\text{H}_2$  est utilisé pour éliminer l'oxyde natif présent sur le silicium. Une croissance à basse température ( $400^\circ\text{C}$ ) pour obtenir environ 120 nm de Ge est réalisée. Cette fine couche permet d'avoir une couche de Ge complètement relaxée. La deuxième étape consiste à faire croître 80 nm en augmentant la température de  $400^\circ\text{C}$  à  $750^\circ\text{C}$  et en diminuant la pression de 100 Torr à 20 Torr. Ces nouvelles conditions ont été utilisées pour la dernière étape de croissance afin d'obtenir l'épaisseur totale non dopée désirée du tampon de Ge :  $1,5 \mu\text{m}$ . L'épitaxie se termine par un cycle thermique pour minimiser la densité de défauts (dislocations). Des mesures AFM ont été réalisées dans le but de vérifier l'homogénéité de la couche de germanium et estimer si la rugosité de cette couche est compatible avec une reprise d'épitaxie de qualité sur toute la surface d'une plaque du 300 mm.



**Figure II.2:** Images AFM de la couche de germanium (a) au centre et (b) au bord d'une plaque de silicium 300 mm.

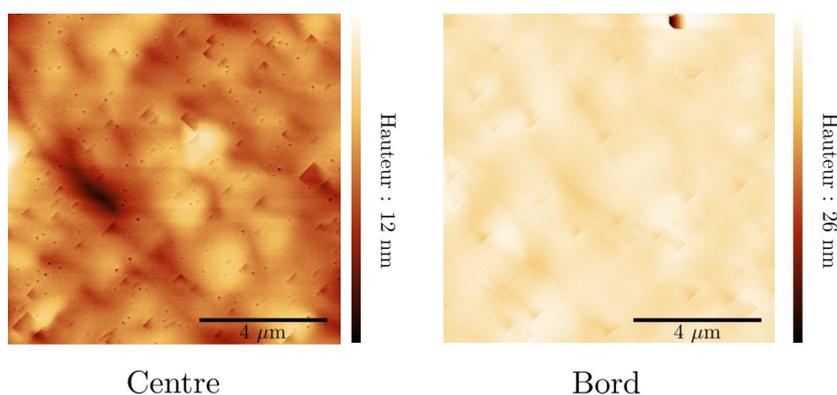
La rugosité moyenne (RMS, de l'anglais *Root Mean Square*) de la couche de Ge a été évaluée (figure II.2) et vaut 0,8 nm. Cette valeur est du même ordre de grandeur que les travaux précédents décrits au CEA-LETI [94], également similaires aux résultats de la littérature [95–97]. La rugosité et l'état de surface sont similaires et homogènes du centre au bord de la plaque 300 mm. Ces caractéristiques physiques rendent cette couche compatible pour une reprise d'épitaxie.



**Figure II.3:** Image MEB ECCI de la couche de germanium, les dislocations sont entourées en rouge et les fautes d'empilement en rose.

Une image ECCI, figure II.3, de la couche de germanium permet d'observer les dislocations (entourées en rouge) et les défauts d'empilement (entourés en rose). La densité des dislocations de cette couche a été évaluée à environ  $3.10^7 \text{ cm}^{-2}$  proche de ce qui est décrit dans la littérature [95–97].

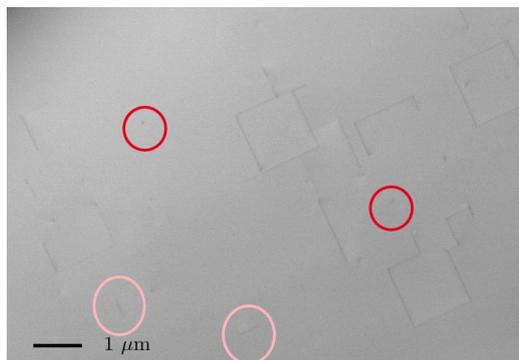
Pour vérifier la compatibilité de la couche tampon de germanium, une croissance de GaAs sur l'empilement Ge/Si a été réalisée dans le bâti EPVOM. Cette couche de GaAs se réalise en deux étapes de croissance pour limiter encore la densité de dislocations [20, 23, 98]. La croissance commence d'abord par une préparation de surface sous TBAs à  $620^\circ\text{C}$ , puis la croissance de quelques nanomètres de GaAs a lieu à  $620^\circ\text{C}$  et 20 Torr et est suivie d'une croissance à plus haute température ( $640^\circ\text{C}$ ) toujours à la même pression pour le reste de l'épaisseur visée (la vitesse de croissance est de  $1,4 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ ).



**Figure II.4:** Images AFM de la couche de GaAs sur Ge au centre (a) et au bord (b) d'une plaque de silicium 300 mm.

La figure II.4 correspond aux images AFM de la couche de GaAs sur Ge/Si au centre et au bord d'une plaque 300 mm. La rugosité est de 1,25 nm au centre tandis qu'elle est supérieure au bord avec une valeur moyenne de 5 nm. Ces valeurs sont proches des valeurs types pour le réacteur utilisé [91, 99]. Une caractérisation par ECCI, en figure II.5, a également été réalisée pour connaître la densité de dislocations qui s'élève ici à  $3.10^7 \text{ cm}^{-2}$  correspondant à la valeur obtenue sur la couche de germanium précédemment caractérisée. Aucune nouvelle dislocation n'a été générée. La couche tampon de  $1,5 \mu\text{m}$  de germanium sur silicium est donc validée pour

la suite des travaux.



**Figure II.5:** Image MEB ECCI de la couche GaAs épitaxiée sur la couche de germanium, les dislocations sont entourées en rouge et les fautes d'empilement en rose.

## 2 Méthodologie de développement d'un empilement III-V pour LEDs rouges

Les empilements développés dans ce chapitre sont soumis à différents pré-requis. Tout d'abord, la LED visée émet verticalement dans les longueurs d'onde rouge (gamme 630 nm à 700 nm). La structure des empilements élaborés suit le schéma d'une jonction PIN. La zone intrinsèque est constituée d'une alternance de puits quantiques et de barrières dont les propriétés sont décrites dans la section I.2.2.

Pour mettre au point une structure LED, plusieurs cycles d'itérations entre la simulation d'ingénierie de bande (décrite dans les sections I.2.2 et A.1) et les essais de croissance doivent être conduits. L'état de l'art des LEDs à base d'arséniures et de phosphures (cf. section I.3.1) montre que les meilleurs résultats d'EQE des LEDs sont obtenus lorsqu'elles sont élaborées sur substrat de GaAs.

Dans ces travaux de thèse, le développement des LEDs III-V est fait sur un substrat de silicium avec une couche tampon de Ge de 1,5  $\mu\text{m}$ . pour limiter la formation de dislocations dans la structure (cf. section II.1.1). Le développement commence par une étude préliminaire de la croissance qui permet de démarrer les simulations sur des systèmes de matériaux compatibles avec le réacteur EVPOM.

Des simulations d'ingénierie de bande sont réalisées avec les paramètres d'entrée suivants à température ambiante :

- la composition des couches (elles doivent avoir un paramètre de maille proche de celui du GaAs afin de ne pas générer des dislocations supplémentaires) ;
- le dopage des couches (il dépend des précurseurs disponibles dans le réacteur EPVOM utilisé et de la fonction de la couche) ;
- l'épaisseur des couches (elle peut intervenir sur la rugosité).

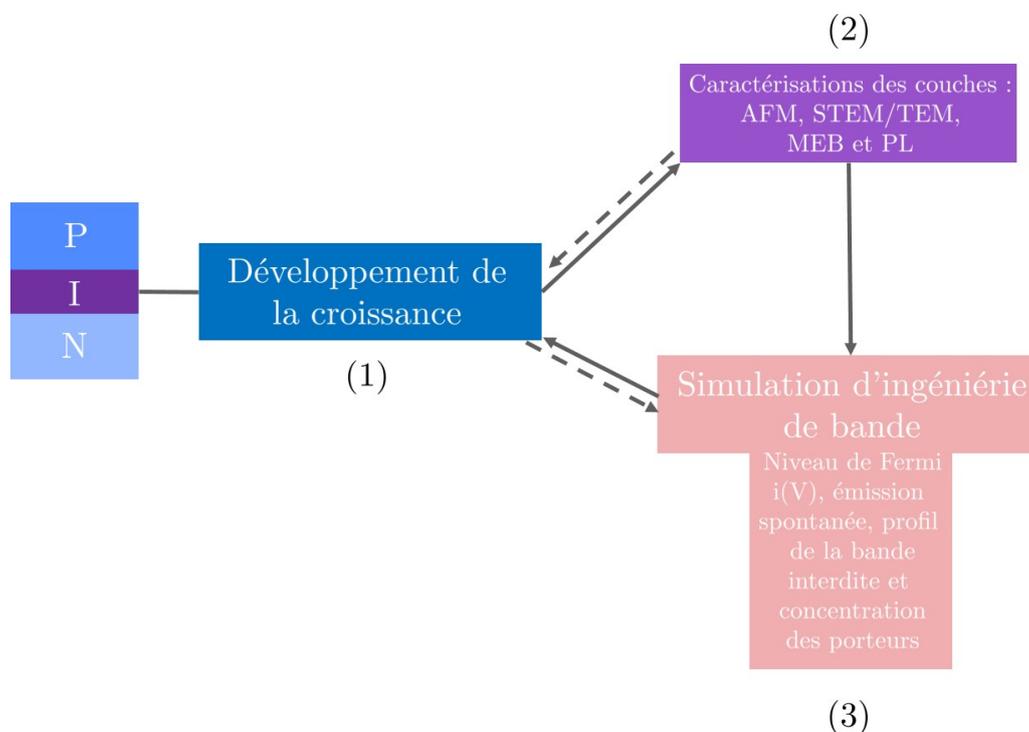
La convergence d'une simulation est considérée lorsque la caractéristique I(V) est similaire à celle d'une diode PIN et que les valeurs de courant obtenues sont de l'ordre d'une dizaine

de milliampères jusqu'à une centaine de milliampères pour une tension en régime direct allant de 0 à 2 V. Lorsque les simulations convergent, les paramètres à évaluer sont, dans l'ordre d'importance :

- la courbe  $I(V)$  caractéristique d'une diode ;
- l'électroluminescence, dans le rouge entre 630 et 700 nm ;
- le profil de la bande interdite pour évaluer le confinement électrique des porteurs dans la zone active ;
- la position du niveau de Fermi dans la bande de conduction ;
- la distribution des électrons et des trous le long de la structure qui doit correspondre aux niveaux de dopage (paramètres d'entrée).

Les courbes (position du niveau de Fermi et distribution des charges) sont obtenues dans le régime de fonctionnement de la LED, c'est-à-dire pour une tension supérieure au niveau d'énergie des puits quantiques (à 2 V pour une valeur de bande interdite de 1,96 eV). Lorsqu'une des caractéristiques n'est pas atteinte, un ou plusieurs paramètres d'entrée sont alors modifiés et une nouvelle simulation est faite jusqu'à obtention d'une convergence de la simulation par rapport aux objectifs décrits ci-dessus. Cependant, selon l'étude, certaines caractéristiques physiques (épaisseurs, compositions, etc.) des couches peuvent être fixées.

La méthodologie est schématisée en figure II.6, où le point de départ s'initie par une première croissance expérimentale de référence.



**Figure II.6:** Schéma d'itération du développement d'un empilement LED.

Lors des simulations, les contacts sont placés sur les couches de confinement dopées N et P de manière à polariser verticalement le dispositif.

En revanche, les simulations n'incluent pas le substrat de silicium, la couche de germanium ainsi que les couches de contact GaAs dopées N et P. Ces différents éléments ont des impacts sur les performances du dispositif mais ils ne se situent pas au premier ordre pour les simulations. Ils seront néanmoins discutés dans le chapitre IV.

Pour les études expérimentales dans ce chapitre, la couche de germanium n'est intégrée que dans l'empilement final de la LED pour des raisons de temps de cycles de fabrication. Les études sont réalisées majoritairement sur substrat de silicium. Les dopages N et P des couches de contact développées dans le bâti se situent entre  $5.10^{18}$  et  $1.10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$  (thèse de Reynald Alcotte [100]). Les couches de confinement doivent être dopées à une concentration comprise entre  $1.10^{16}$  et  $3.10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$  [45].

Suite aux résultats de simulation, des essais de croissance sont réalisés et caractérisés par :

- AFM, pour connaître la rugosité des couches ;
- photoluminescence (PL) pour déterminer la longueur d'onde d'émission de la zone active ;
- observation (S)TEM pour évaluer la conformité de l'empilement et plus spécifiquement de la zone active ;
- observation ECCI afin de quantifier la densité de défauts ;
- mesure SIMS pour connaître la quantité de dopants et d'impuretés, telles que le carbone ou l'oxygène, dans les couches ;
- mesure I(V) pour déterminer la nature du dopage de la diode ;
- mesure par effet *Hall* et de capacité-tension par électrochimie (ECV de l'anglais *electrochemical capacitance-voltage*) pour identifier la concentration en dopants activés.

Il est important de noter que la longueur d'onde d'émission entre l'électroluminescence (EL) et la PL est différente. Durant une mesure d'EL, la LED subit un auto-échauffement qui participe à décaler la longueur d'onde d'émission vers le rouge. Les spectres de PL ont tous été réalisés à 300 K sur trois bancs différents :

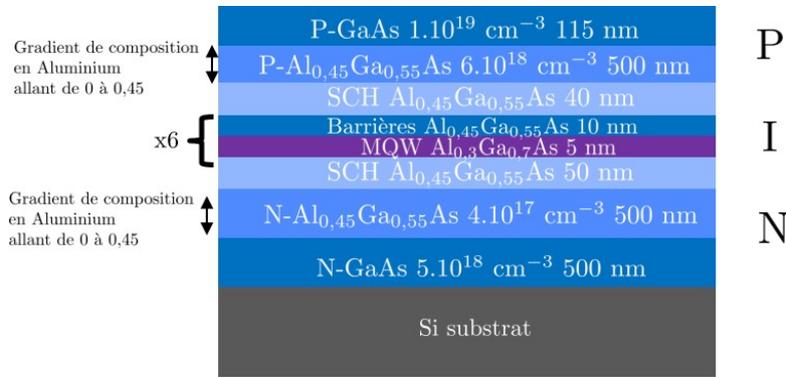
- un laser de 532 nm et une puissance de 300  $\mu\text{W}$  ;
- un laser de 532 nm et une puissance de 93 mW ;
- un laser de 514 nm et une puissance de 6 mW.

### 3 Empilement ternaire à base d'AlGaAs

#### 3.1 Simulation et adaptation de l'empilement AlGaAs pour une émission rouge

Pour constituer les premières structures LEDs à base d'AlGaAs, l'empilement développé par Marie-Léonor Touraton [83] (montré sur la figure II.7) a été utilisé comme référence. La croissance de l'hétérostructure complète a été réalisée à  $650^\circ\text{C}$ . La structure se compose d'une couche tampon de GaAs de 500 nm dopée N avec du silicium à  $5.10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$  qui a pour rôle de limiter la création de défauts lors de l'épitaxie de matériaux III-V comme décrit précédemment, en section II.1.2. Ensuite, la structure se construit par une couche de confinement d' $\text{Al}_{0,45}\text{Ga}_{0,55}\text{As}$

de 500 nm d'épaisseur avec un gradient de concentration en aluminium allant de 0 à 0,45. Elle est également dopée N avec du silicium à  $7.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Puis, il y a une zone intrinsèque avec une SCH non dopée d'  $\text{Al}_{0,45}\text{Ga}_{0,55}\text{As}$  de 50 nm. La zone active est constituée de six puits quantiques d'  $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$  de 5 nm qui sont séparés par des barrières  $\text{Al}_{0,45}\text{Ga}_{0,55}\text{As}$  de 10 nm. Après cette zone active, une deuxième SCH en  $\text{Al}_{0,45}\text{Ga}_{0,55}\text{As}$  de 40 nm est présente ainsi qu'une couche de confinement d'  $\text{Al}_{0,45}\text{Ga}_{0,55}\text{As}$  de 500 nm dopée P avec du zinc à  $4.10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et un gradient en aluminium allant de 0,45 à 0 de 500 nm. Enfin la couche de GaAs de 115 nm dopée P à  $1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$  avec du zinc joue le rôle du contact supérieur de la LED. L'émission de PL est mesurée à 750 nm, bien au dessus d'une émission visée dans le rouge autour de 650 nm.



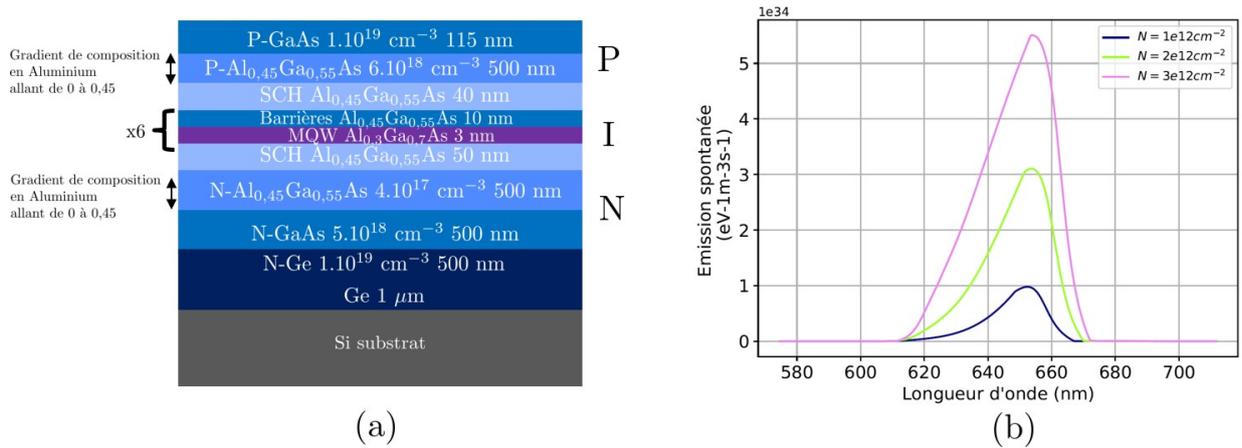
**Figure II.7:** Structure développée lors de la thèse [83].

Afin d'obtenir une émission plus proche de celle visée, des simulations d'ingénierie de bande ont été réalisées. Elles se focalisent uniquement sur l'émission des puits quantiques vu que le corps de la structure a déjà été développé en référence [83]. Le décalage vers les plus petites longueurs d'onde du pic d'émission de la zone active et l'augmentation du confinement, est obtenu par un changement d'épaisseur. La variation de l'épaisseur des puits influence leur énergie de la bande interdite, et donc leur longueur d'onde d'émission, comme le montre les équations suivantes [104] :

$$E_m = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (2.1)$$

$$E_m = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

avec  $E_m$  l'énergie des puits quantiques en eV,  $n$  le niveau d'énergie,  $\hbar$  la constante réduite de Planck,  $m$  la masse de la charge,  $a$  l'épaisseur des puits,  $h$  la constante de Planck,  $\nu$  la fréquence,  $c$  la célérité de la lumière dans le vide et  $\lambda$  la longueur d'onde.

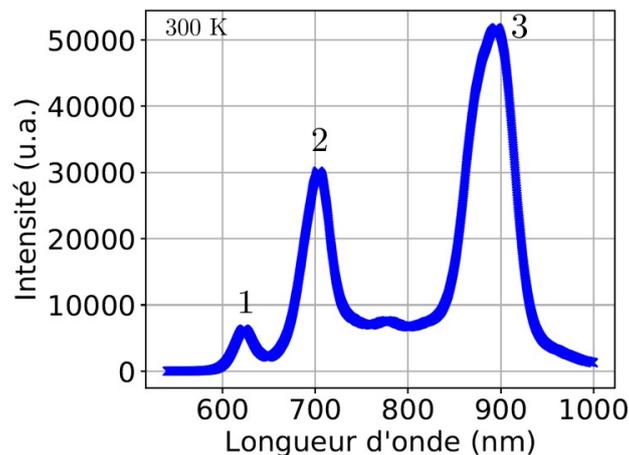


**Figure II.8:** (a) Empilement AlGaAs optimisé par simulation. (b) Spectre d'électroluminescence simulée de l'empilement présenté en (a) avec  $N$  la densité de porteurs injectés.

Pour obtenir une émission dans les longueurs d'onde ciblées, un compromis sur l'épaisseur des puits a été nécessaire. Une émission à 653 nm a été obtenue par simulation pour une épaisseur de puits de 3 nm, comme l'indique la figure II.8. L'objectif d'émission envisagé est atteint. L'empilement est ensuite réalisé sur Si 300 mm dans le réacteur EPVOM puis caractérisé.

### 3.2 Caractérisation morphologique et PL de l'empilement AlGaAs épitaxié adapté à la cible

Des mesures de PL ont été réalisées sur une pleine plaque épitaxiée comme révélées sur la figure II.9.



**Figure II.9:** Spectres de PL de l'empilement AlGaAs épitaxiés sur Ge/Si.

La figure II.9 présente trois pics distincts à 623 nm (1), 700 nm (2) et 890 nm (3). Ce dernier est attribué à la recombinaison de porteurs dans le P-GaAs. Le pic à 623 nm est attribué à l'émission des puits quantiques et celui à 700 nm correspond à une émission en bord de bande due à des niveaux de défauts profonds des puits quantiques [105]. La cible d'émission est atteinte. Pour vérifier la quantité de dopants dans la structure PIN, une analyse SIMS est réalisée et les

résultats sont présentés dans la figure II.10.

La quantité de dopants présents est différente de celle visée dans l'empilement (cf. figure II.8(a)) : les éléments détectés au SIMS ne sont pas tous actifs électriquement. Dans notre cas, aucune mesure électrique (*Hall* ou ECV) n'a été réalisée pour quantifier l'activation des dopants. La concentration chimique de zinc est constante entre la couche P-GaAs et P-AlGaAs. Concernant la couche N-AlGaAs une concentration chimique de silicium est mesurée à  $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . La mesure SIMS s'est arrêtée dans la couche N-GaAs, aucune information sur l'incorporation du silicium dans cette couche ne peut être extraite. Une importante densité de carbone dans l'empilement, notamment dans les couches de confinement, autour de  $6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , et les puits, proche de  $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , a été mesurée. La concentration de carbone varie avec la concentration en aluminium : elle est plus forte dans les couches  $\text{Al}_{0,45}\text{Ga}_{0,55}\text{As}$  que dans la zone active à base d' $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}/\text{Al}_{0,45}\text{Ga}_{0,55}\text{As}$ . La forte présence de carbone détectée au SIMS, cf. figure II.10, peut être due à l'émission des niveaux de défauts profonds via le carbone détectée aussi en PL (cf. figure II.9) [106].

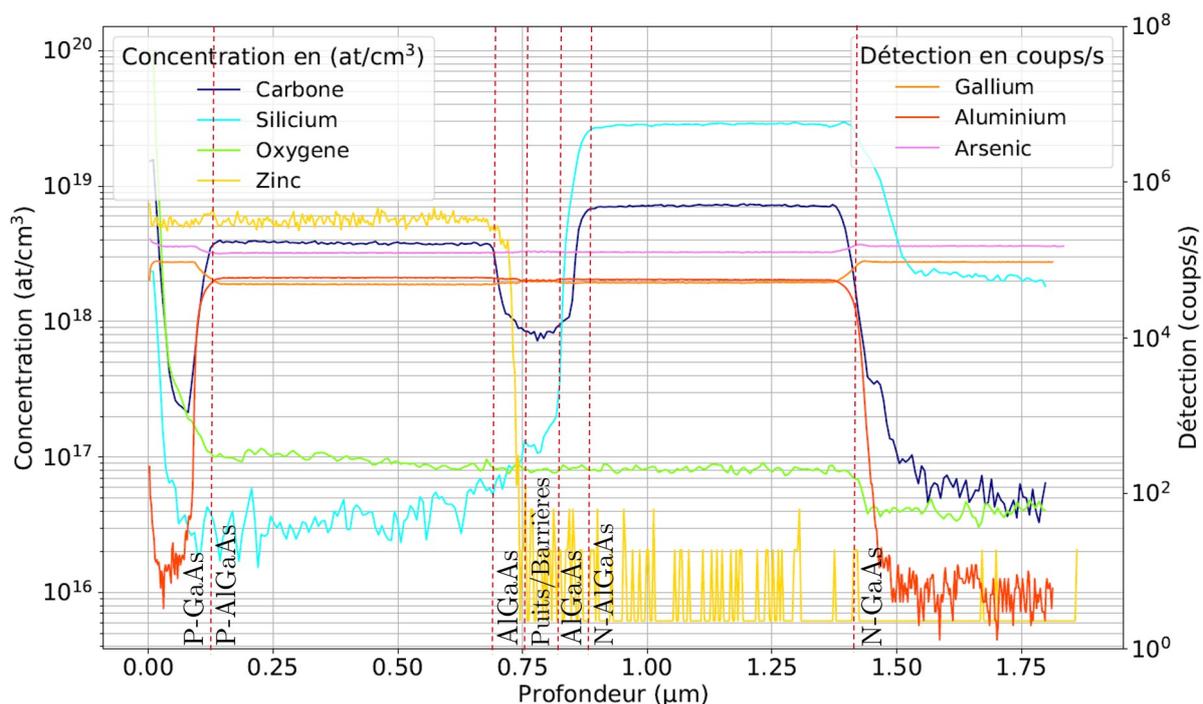
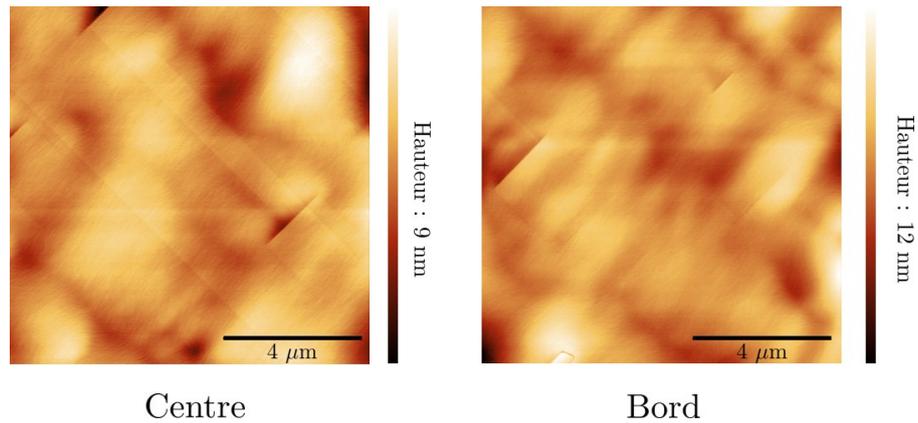


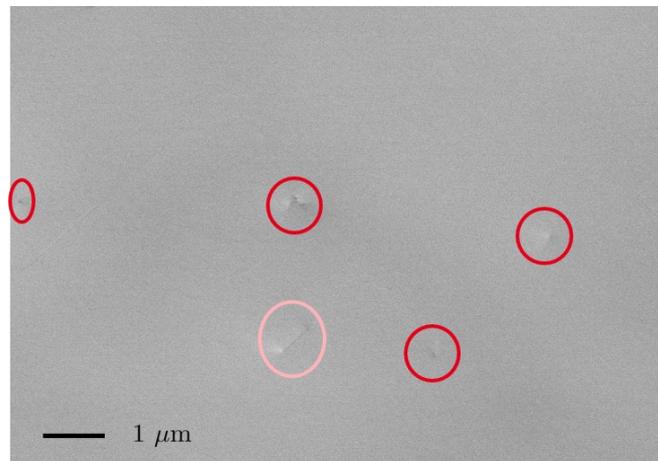
Figure II.10: Analyse SIMS de l'empilement AlGaAs.

L'empilement a ensuite été caractérisé par AFM afin de quantifier sa rugosité. Les images sont présentées en figure II.11. La rugosité de la dernière couche de l'empilement est homogène : 1,2 nm au bord et au centre de l'échantillon. Les valeurs obtenues sont similaires à celles de GaAs sur Ge/Si et de la couche de germanium de la section II.1.2 ainsi que des précédentes croissances présentées dans les travaux de la littérature [91, 99].



**Figure II.11:** Images AFM réalisées sur l'empilement AlGaAs au centre et au bord de la plaque 300 mm.

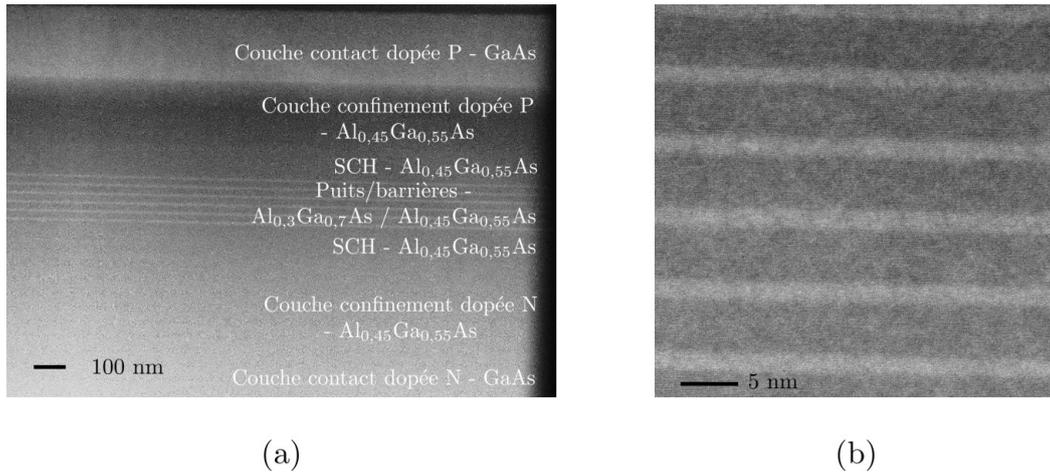
Pour quantifier la densité de dislocations présentes à la surface de l'empilement, des observations au MEB ECCI ont été faites, comme l'illustre l'image en figure II.12. Une densité de dislocations de  $3.10^7 \text{ cm}^{-2}$  est estimée sur l'image ECCI. Elle est uniforme et homogène sur des échantillons issus du centre et du bord de la plaque 300 mm caractérisés par cette technique.



**Figure II.12:** Image MEB ECCI de l'empilement AlGaAs, les dislocations sont entourées en rouge et les fautes d'empilement en rose.

Les puits quantiques ont ensuite été observés par (S)TEM. Les images sont présentées dans la figure II.13. Sur la figure II.13, les puits semblent uniformes et homogènes. La figure II.13(b) montre que l'épaisseur de 3 nm visée pour les puits quantiques a été atteinte.

Une émission des puits quantiques à 623 nm a ainsi été obtenue, proche de la cible visée en simulation de 650 nm. Une densité de dislocations et une rugosité homogènes ont été obtenues sur l'ensemble de la plaque 300 mm. Par conséquent, cet empilement peut ainsi suivre les étapes technologiques d'élaboration de la LED décrites au chapitre suivant (cf. section III.1.1).

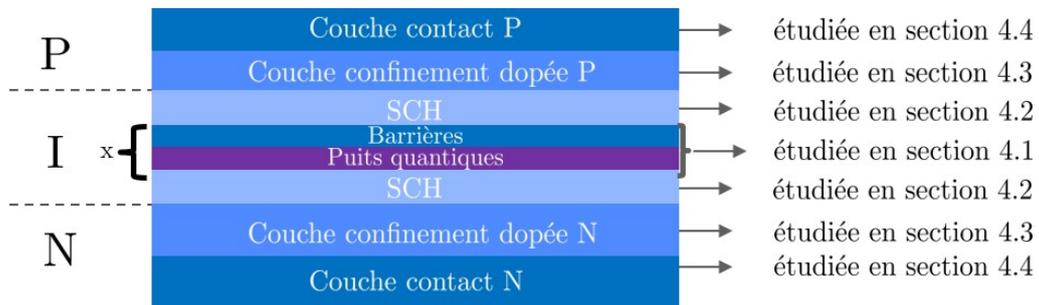


**Figure II.13:** (a) Image STEM de l'empilement AlGaAs et (b) image TEM des puits quantiques.

## 4 Empilement quaternaire à base d'InGaP/AlGaInP

Pour se rapprocher des structures LEDs rouge de l'état de l'art, le développement d'alliages AlGaInP/InGaP est présenté dans la section ci-dessous. En effet, l'AlGaInP possède un comportement plus robuste lors du vieillissement des dispositifs puisqu'il est moins sensible aux oxydations que l'AlGaAs, plus concentré en aluminium [107]. D'autre part, la composition de cet alliage quaternaire est ajustable pour conserver un paramètre de maille proche de celui du GaAs, afin que la densité de dislocations reste du même ordre de grandeur que dans le système AlGaAs. Les quaternaires sont étudiés pour la zone intrinsèque en sections II.4.1 et II.4.2

La figure II.14 schématise l'empilement PIN LED qui est élaboré en croissance et en simulation, similaire à celui de la structure ternaire entièrement en AlGaAs. Chaque couche est ensuite étudiée et décrite par section.



**Figure II.14:** Schéma explicitant dans quelle section les couches formant l'empilement sont étudiées.

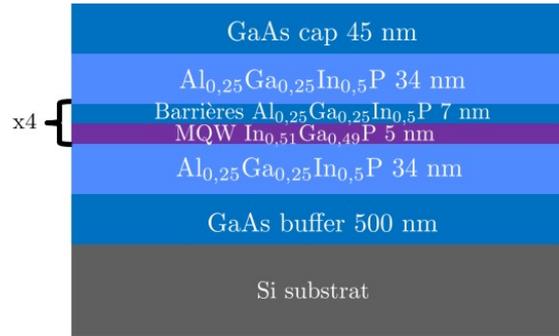
### 4.1 Développement des puits quantiques et des barrières

Les différents articles [18, 35, 108] et l'expérience du CEA-LETI ont permis de cibler la composition des puits et des barrières

- les puits quantiques sont en  $\text{In}_{0,51}\text{Ga}_{0,49}\text{P}$  ;

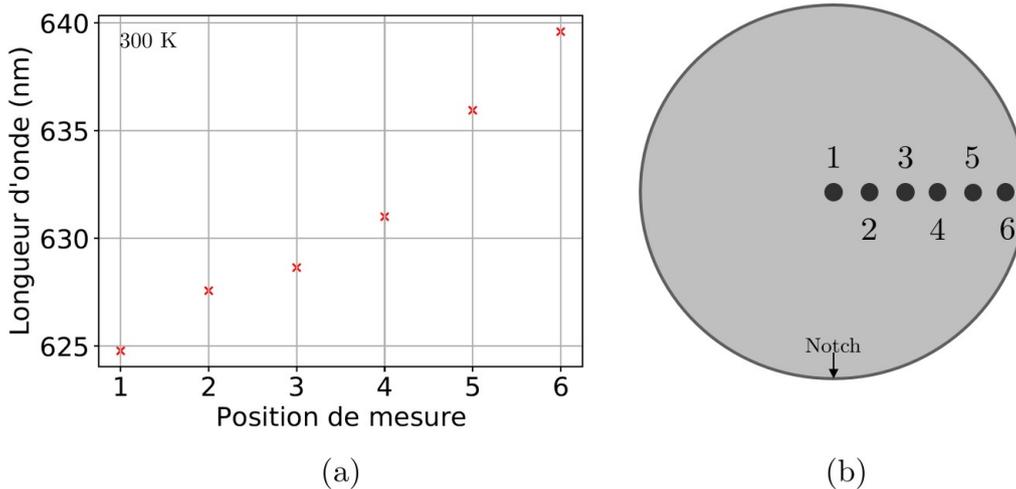
— les barrières sont en  $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{0,5}\text{P}$ .

Cela a permis de constituer le point de départ des premiers essais d'épitaxie. L'élaboration de cet empilement a commencé par la réalisation des puits quantiques et des barrières. Plusieurs cycles (une quinzaine environ) de croissances-caractérisations (DRX, AFM, PL et STEM) ont été réalisés avant d'obtenir les compositions discutées ci-dessus. La structure étudiée est illustrée sur la figure II.15.



**Figure II.15:** Schéma d'empilement de la zone active composée du quaternaire  $\text{AlGaInP}$  et du ternaire  $\text{InGaP}$ .

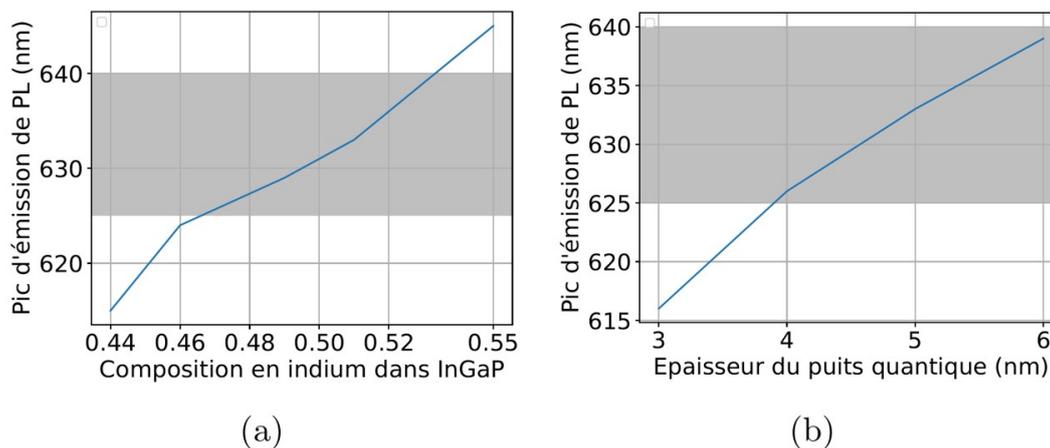
Des mesures de PL ont été réalisées sur le diamètre de la plaque et les résultats sont présentés en figure II.16. Les différents pics montrent une émission autour de 630 nm. Ainsi, l'objectif fixé est atteint. Un décalage de l'émission de 15 nm entre le bord et le centre de la plaque est constaté. Une variation en composition des puits  $\text{InGaP}$  ou de leur épaisseur peut être à l'origine de ce décalage. Des simulations, présentées en figure II.17, ont été réalisées afin d'estimer la variation de composition ou d'épaisseur provoquant ce décalage.



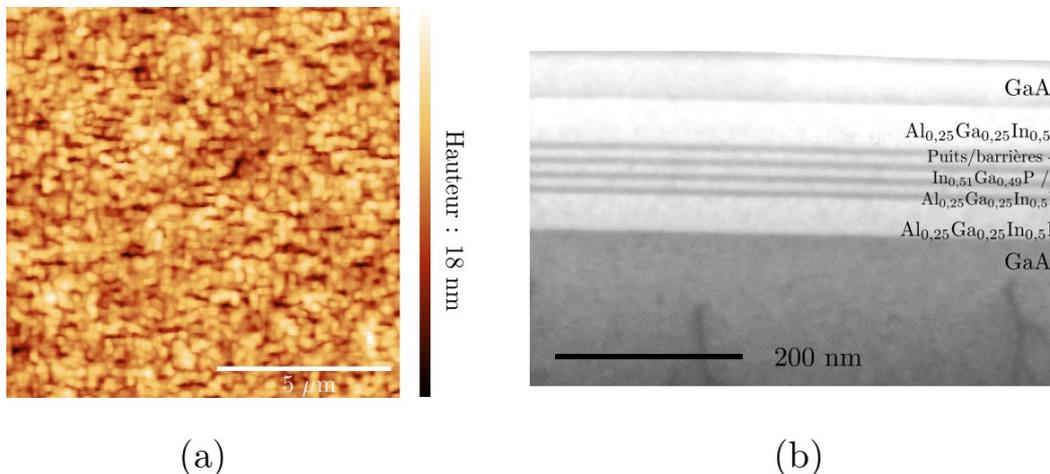
**Figure II.16:** (a) Évolution du pic de PL en fonction de la position des mesures et (b) positions des différentes mesures sur la plaque de silicium 300 mm.

Le pic d'émission au centre de la plaque se situe à 624 nm alors que celui au bord émet à 639 nm. Concernant la composition en indium (pour une épaisseur de puits fixe à 5 nm), un pic à 620 nm est obtenu avec une composition en indium de 0,45 dans l'alliage  $\text{InGaP}$  alors qu'avec

une composition de 0,55 les puits émettent autour de 645 nm. En revanche, si l'épaisseur des puits varie pour une composition fixe de  $\text{In}_{0,51}\text{Ga}_{0,49}\text{P}$ , l'émission au centre correspond à une épaisseur entre 3 et 4 nm alors que celle au bord montre une épaisseur de puits de 5 nm (épaisseur désirée dans l'empilement). Les variations de compositions et d'épaisseurs étant faibles, il est difficile de dire lequel des deux paramètres d'après les analyses réalisées a induit ce décalage.



**Figure II.17:** Simulation de l'évolution du pic d'émission de PL en fonction de : (a) la composition en indium de l'InGaP et (b) l'épaisseur des puits InGaP.



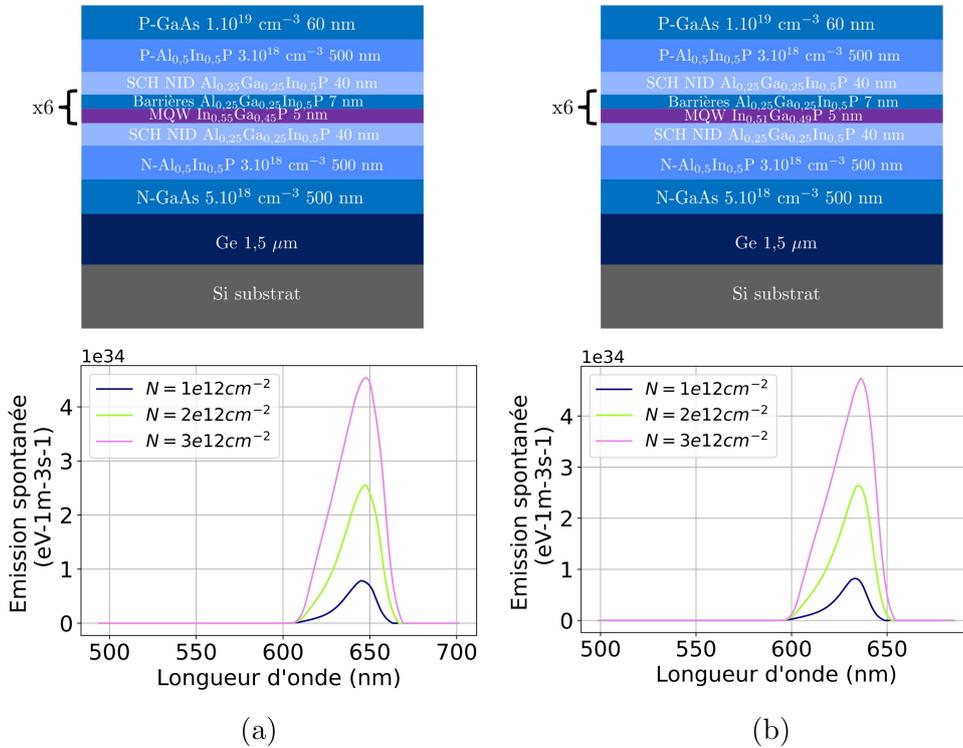
**Figure II.18:** (a) Image AFM réalisée sur l'empilement précédent et (b) image STEM de la zone active AlGaInP/InGaP.

Pour la suite, une mesure de rugosité de surface a été faite par AFM (cf. figure II.18(a)). Cette rugosité vaut 2 nm. C'est un peu plus élevé que pour l'empilement précédent à base d'Al-GaAs. La figure II.18(b) montre une image STEM des puits et des barrières. Les puits ont une épaisseur de 5 nm et sont homogènes le long de la plaque.

Il est important de noter que pour le développement des puits et des barrières, le nombre de répétitions a été fixé à 4. Cependant dans la structure finale, six répétitions du couple puits/barrières sont intégrées, proche du nombre optimal trouvé par Oh [35].

La contrainte mécanique présente dans les puits peut améliorer les performances de la LED comme expliqué à la section I.2.2. Afin d'étudier leur influence sur la cible d'émission, des simulations avec une variation de composition des puits, modifiant leur état de contrainte, ont été faites. Les paramètres de simulations suivants ont été fixés afin de déterminer la composition des puits :

- Nombre de puits : 6 ;
- Epaisseur des puits : 5 nm ;
- Epaisseur des barrières : 7 nm ;
- Composition des barrières :  $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{0,5}\text{P}$ .



**Figure II.19:** Schémas d'empilement et son spectre d'EL associé pour (a)  $\text{In}_{0,55}\text{Ga}_{0,45}\text{P}$  et (b)  $\text{In}_{0,51}\text{Ga}_{0,49}\text{P}$  avec  $N$  la densité de porteurs injectés.

La zone active développée avec le laboratoire du CNRS-LTM a permis d'obtenir des puits quantiques légèrement en compression. L'augmentation de la composition en indium de l'alliage d'InGaP permet d'accroître la compression et entraîne un décalage vers les longueurs d'ondes plus élevées. La figure II.19 montre les résultats du spectre d'EL pour deux compositions de l'alliage d'InGaP. Un décalage vers le rouge de 10 nm est observé pour un alliage d' $\text{In}_{0,55}\text{Ga}_{0,45}\text{P}$  par rapport à un alliage d' $\text{In}_{0,51}\text{Ga}_{0,49}\text{P}$ . Cette augmentation de contrainte dans la zone active permet toujours d'adresser des dispositifs rouges. Cependant pour une première version de LEDs quaternaires, la composition à  $\text{In}_{0,51}\text{Ga}_{0,49}\text{P}$  est choisie parce que déjà développée (cf. section II.4.1).

## 4.2 Les SCH

Ensuite, les couches SCH ont été développées afin d'aider au confinement des porteurs dans les puits/barrières [45], de ce fait leur énergie de bande interdite doit être élevée parce qu'elles se situent à l'interface entre la zone active et les couches de confinement. Dans le cas de cette structure, les SCH sont en  $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{0,5}\text{P}$ . Leur épaisseur est fixée à 40 nm car au-delà, la rugosité de cette couche est trop importante et peut nuire à la zone active.

## 4.3 Les couches de confinement

Tout d'abord, les couches de confinement composant la LED ont été étudiées pour constituer l'empilement complet de la diode PIN. Les paramètres de simulation suivants ont été fixés afin de déterminer la composition, l'épaisseur et le dopage N et P de la couche de confinement, les voici :

- Nombre de puits : 6 ;
- Epaisseur des puits : 5 nm ;
- Epaisseur des barrières : 7 nm ;
- Epaisseur des SCH : 40 nm ;
- Composition des SCH et des barrières :  $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{0,5}\text{P}$  ;
- Composition des puits :  $\text{In}_{0,51}\text{Ga}_{0,49}\text{P}$ .

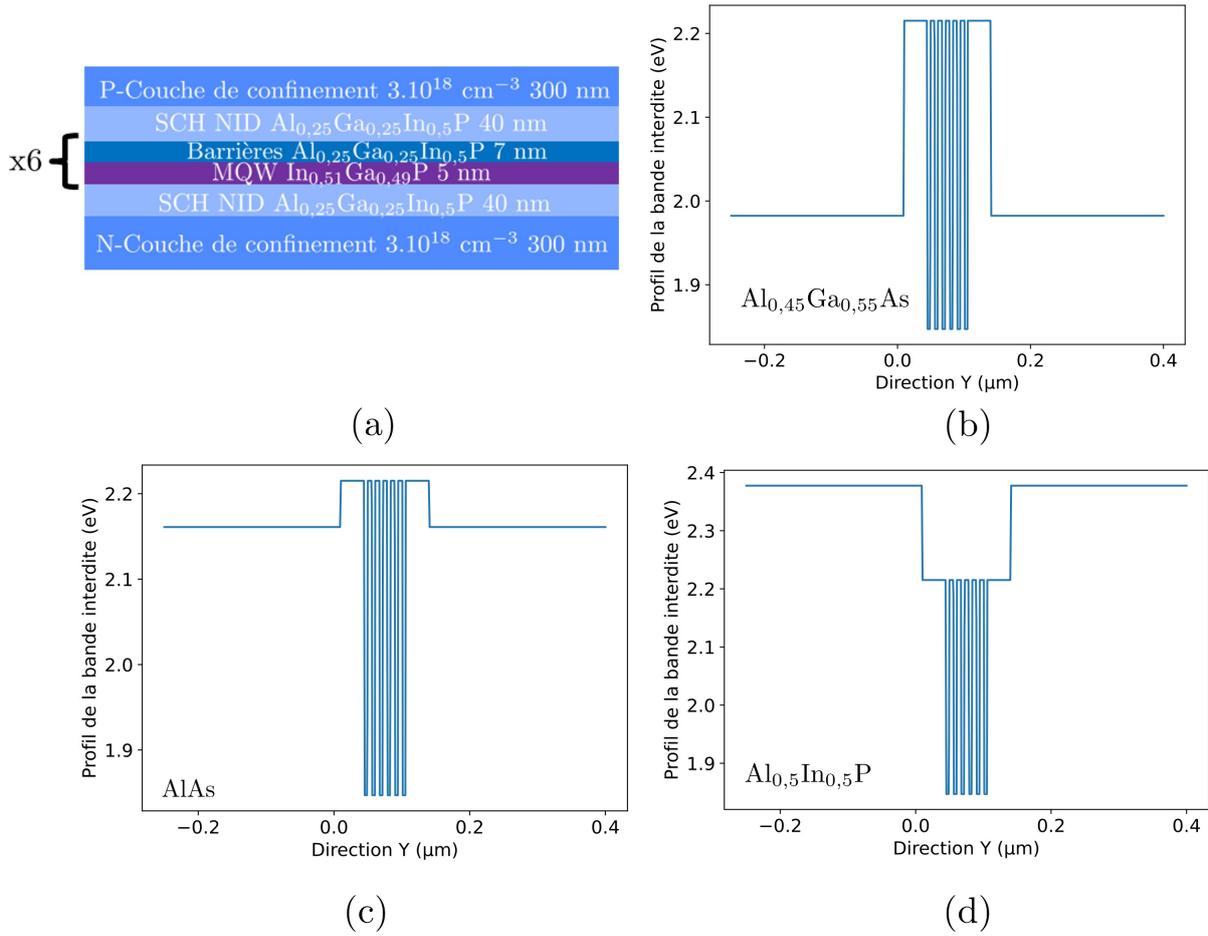
### 4.3.1 Composition des couches de confinement

En s'appuyant sur l'expertise du CEA-LETI et sur différents résultats publiés [18, 35, 108], trois compositions ont été retenues :  $\text{Al}_{0,45}\text{Ga}_{0,55}\text{As}$ ,  $\text{AlAs}$  et  $\text{Al}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}$  avec une épaisseur de 300 nm comme le montre la figure II.20(a).

Les différents profils de bande interdite sont présentés en figure II.20 (b),(c) et (d).

- Lorsque l' $\text{Al}_{0,45}\text{Ga}_{0,55}\text{As}$  est utilisé comme couche de confinement, figure II.20(b), les charges de la zone active fuient vers cette couche car l'énergie de bande interdite est plus faible que celle de la zone active. Cette configuration n'est pas viable pour la réalisation d'une structure PIN LED.
- Le profil de bande interdite de l' $\text{AlAs}$  de la figure II.20(c) est légèrement en dessous de celui de la zone active, c'est-à-dire que le confinement des charges n'est pas total. Cette structure, bien que viable, n'est pas optimale.
- En intégrant de l' $\text{Al}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}$  dans la couche de confinement (cf. figure II.20 (d)), un confinement optimal des porteurs dans les puits quantiques est observé puisque la valeur de la bande interdite de l' $\text{Al}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}$  est bien supérieure à celle de la zone active.

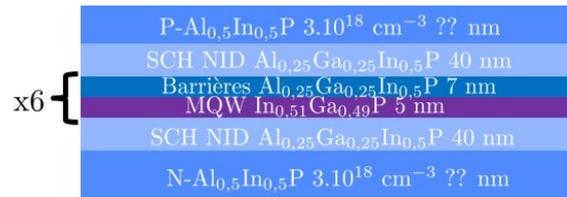
L' $\text{Al}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}$  en tant que couche de confinement permet ainsi de localiser les charges dans la zone active et de maximiser la probabilité d'émission spontanée. Cette solution est donc retenue.



**Figure II.20:** (a) Schéma de l'empilement utilisé pour les simulations des profils de bande pour déterminer la composition de la couche de confinement. Profils de bande interdite à 2 V de (b)  $\text{Al}_{0,45}\text{Ga}_{0,55}\text{As}$ , (c)  $\text{AlAs}$ , et (d)  $\text{Al}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}$ .

#### 4.3.2 Épaisseur des couches de confinement

La couche  $\text{AlInP}$  étant choisie, il faut déterminer son épaisseur. Pour cela, des simulations ont été faites suivant l'empilement défini en figure II.21 pour trois épaisseurs de 150 nm, 300 nm et 500 nm.



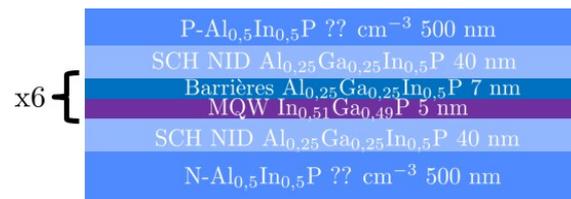
**Figure II.21:** Schéma de l'empilement utilisé pour déterminer l'épaisseur de la couche de confinement d' $\text{Al}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}$  par simulation.

Aucune variation significative de certains paramètres (spectre d'électroluminescence, courbe  $I(V)$ , diagramme de bande et profil de la bande interdite) n'a été observée avec la modification

d'épaisseur de la couche de confinement. Finalement, l'épaisseur de 500 nm est choisie parce que cela permet d'assurer une homogénéisation des lignes de courant pour des LEDs de différents diamètres (de 5  $\mu\text{m}$  à 100  $\mu\text{m}$ ). En effet, la couche de confinement aide les porteurs à diffuser dans tout le volume de la LED et pas uniquement en dessous des contacts. Cela permet de minimiser les phénomènes de recombinaisons radiatives uniquement à proximité des contacts dans l'axe des contacts et d'assurer ainsi une distribution uniforme sur l'ensemble du diamètre des LEDs [45].

### 4.3.3 Dopage P et N des couches de confinement

Le dernier paramètre à déterminer pour cette couche de confinement est son dopage. Il a une forte influence sur l'efficacité lumineuse de la LED [45]. Si cette couche n'est pas suffisamment dopée, la résistance série  $R_S$ , augmente très fortement. Cela entrainerait donc un échauffement et une baisse de l'efficacité du dispositif. L'empilement utilisé pour la simulation est celui de la figure II.22. Plusieurs niveaux de dopage N et P ont été choisis pour effectuer les simulations,



**Figure II.22:** Schéma de l'empilement utilisé pour déterminer le dopage de la couche de confinement de 500 nm d' $\text{Al}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}$  par simulations.

selon la littérature [45] :

- P  $1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et N  $1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ;
- P  $1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et N  $1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ;
- P  $3.10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et N  $3.10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ;
- P  $5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et N  $5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ;
- P  $1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$  et N  $1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

Les résultats sont présentés dans le tableau II.3 qui met en évidence la différence entre l'énergie du niveau de Fermi des électrons (ou trous) avec la bande de conduction (de valence). Ils sont analysées de la façon suivante :

- si  $E_{Fe}-E_{BC} < 0$  : cela indique que le quasi-niveau de Fermi des électrons est en dessous de la bande de conduction ;
- si  $E_{Fe}-E_{BC} > 0$  : cela signifie que le quasi-niveau de Fermi des électrons est dans la bande de conduction ;
- si  $E_{Fh}-E_{BV} < 0$  : cela montre que le quasi-niveau de Fermi des trous est dans la bande de valence ;
- si  $E_{Fh}-E_{BV} > 0$  : cela traduit que le quasi-niveau de Fermi des trous est au dessus de la bande de valence.

Niveau de dopage	$1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$3.10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$
$E_{Fe}-E_{BC}$	0,014	0,032	0,033	0,033	0,032
$E_{Fh}-E_{BV}$	0,17	0,16	0,16	0,16	0,16

**Tableau II.3:** Tableau récapitulant les écarts entre le niveau de Fermi des électrons avec la bande de conduction et le niveau de Fermi des trous avec la bande de valence pour les différents dopages à 2 V.

La valeur du quasi-niveau de Fermi des électrons sont supérieures à zéro quel que soit le dopage. Ainsi, le quasi-niveau de Fermi est dans la bande de conduction. La position du niveau de Fermi évolue néanmoins entre le dopage de  $1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et  $1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$  : la valeur de  $E_{Fe}-E_{BC}$  augmente d'un facteur 2. Cette valeur reste constante pour tous les autres niveaux de dopage. Concernant le dopage P, la valeur  $E_{Fh}-E_{BV}$  reste constante et est supérieure à 0 signifiant que le quasi-niveau de Fermi des trous est au dessus de la bande de valence. L'augmentation du dopage ne semble pas influencer sur la position du quasi-niveau de Fermi des trous par rapport à la bande de valence. Dans la littérature, pour une couche de confinement en AlGaInP, un optimum a été élaboré pour chaque type de dopage selon l'efficacité lumineuse de la LED [45] :

- dopage N : de  $10^{16}$  à  $2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ;
- dopage P : de  $5.10^{17}$  à  $2.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

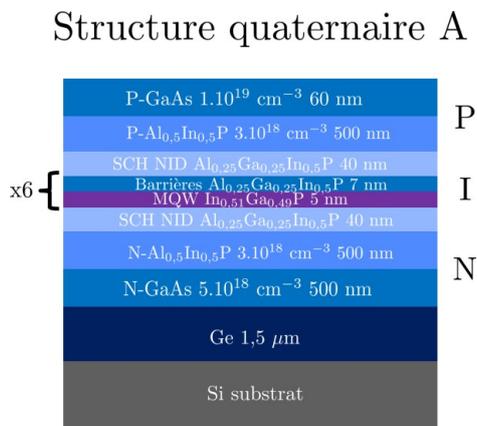
L'écart entre les valeurs des dopage P et N s'explique par la différence de longueur de diffusion des électrons plus grande que celle des trous : les électrons ont une probabilité plus grande de diffuser dans la zone active jusqu'à la couche de confinement dopée P [45]. Un plus haut niveau de dopage dans la zone P peut contrer ce phénomène. Nos simulations et la littérature rendent compte des valeurs de dopages nécessaires pour obtenir une bonne efficacité des couches de confinement. Pour le cas présenté ici avec de l'AlInP, à l'aide de la littérature [109, 110] nous avons fait le choix d'un dopage P de  $3.10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et d'un dopage N de  $3.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Le développement du dopage de cette couche de confinement est expliqué dans la section II.5.

#### 4.4 Les couches de contact

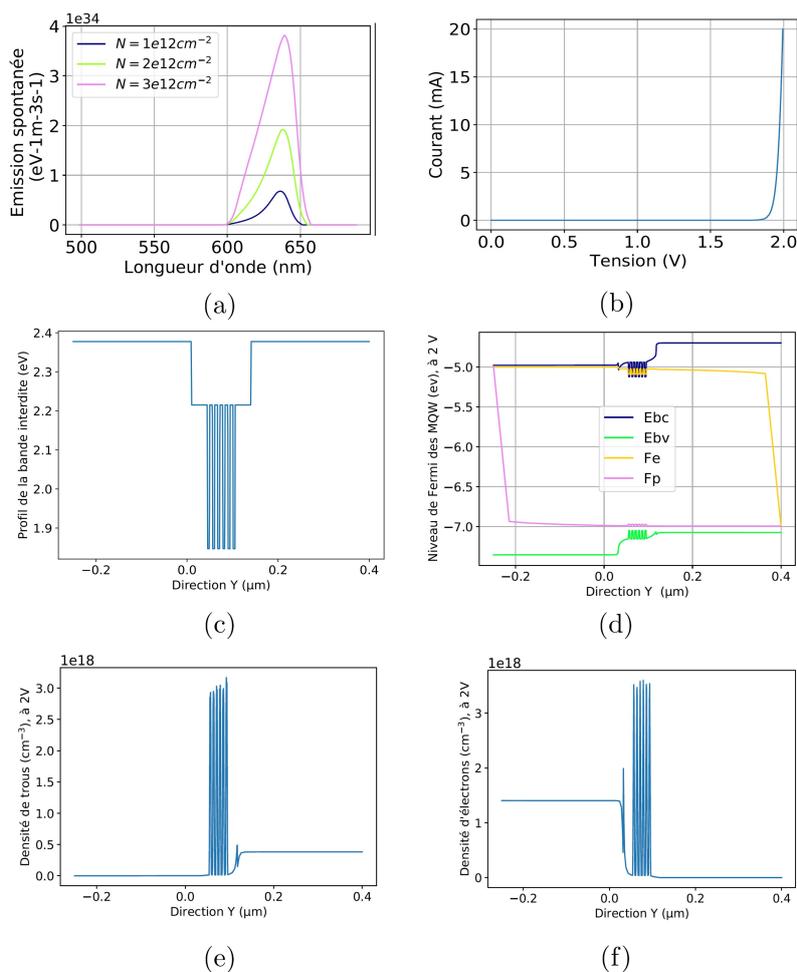
La dernière brique de l'empilement LED est la couche de contact inférieure (N) et supérieure (P). La couche de contact N joue également le rôle de couche tampon III-V, comme pour la structure précédente : son épaisseur est donc fixée à 500 nm. Les résultats sur les LEDs AlGaAs (cf. section IV.5.3) ont permis de mettre un évidence qu'une partie de l'émission était absorbée par la couche de contact supérieure. En diminuant son épaisseur, cela réduirait alors son absorption. Une optimisation a été trouvée entre l'absorption de cette couche et les contraintes liées à l'élaboration du contact. Son épaisseur est ainsi fixée à 60 nm.

Pour résumer, la structure développée à l'aide des différentes simulations de couches précédentes, est représentée en figure II.23 et est appelée structure quaternaire A. La figure II.24 montre cette fois-ci les résultats des simulations de l'empilement complet de la structure A. La

figure II.24 montre cette fois-ci les résultats des simulations de cet empilement complet de la structure A.



**Figure II.23:** Structure LED A développée par simulations.



**Figure II.24:** Résultats de simulation de la structure LED de la figure II.23 : (a) spectre d'électroluminescence avec  $N$  la densité de porteurs injectés, (b) courbe  $I(V)$ , (c) profil de la bande interdite, (d) niveau de Fermi des puits quantiques à 2 V, (e) densité de trous à 2 V et (f) densité d'électrons à 2 V.

Les objectifs de l'empilement, décrit dans la section II.2, sont atteints avec une émission spontanée à 636 nm. Le niveau de Fermi des puits se trouve bien dans la bande de conduction. La couche de confinement possède une énergie de bande interdite plus grande que la zone active permettant le confinement des charges. Les densités de porteurs correspondent aux couches dopées de l'empilement et une caractéristique de diode sur la courbe courant-tension est obtenue. La structure A est donc validée.

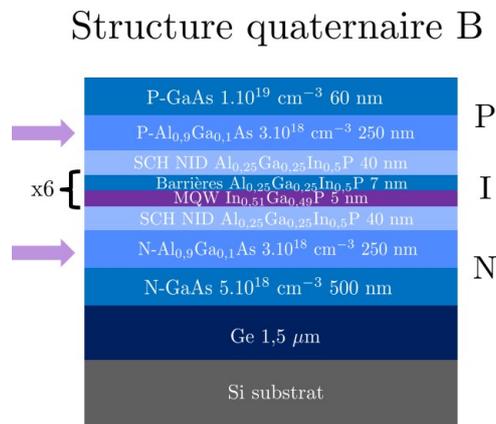
#### 4.5 Les variantes sur l'empilement quaternaire

L'empilement de la structure A précédemment développé est constitué de couches de confinement dopées à base du ternaire  $\text{Al}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}$ . Nous souhaitons ici décliner deux autres structures afin d'avoir plusieurs alternatives d'élaboration de LEDs, en se basant sur l'expérience du laboratoire et sur la maîtrise des différents alliages :

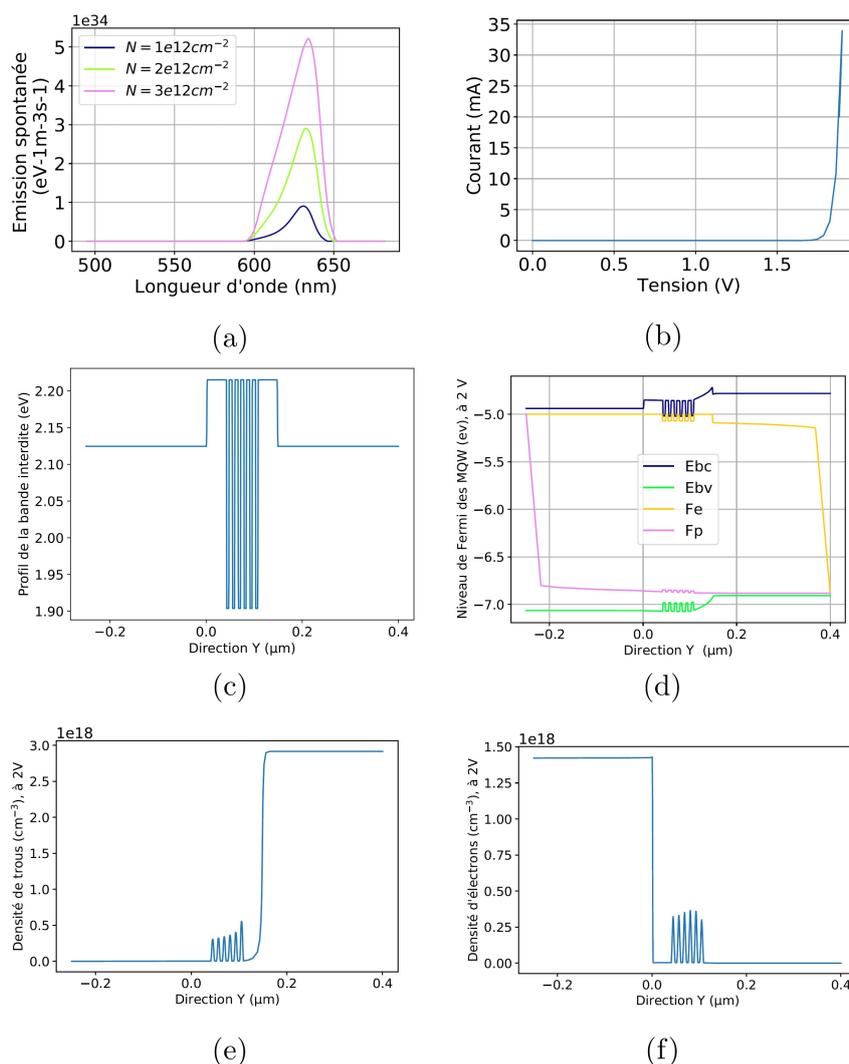
- Structure quaternaire B dont les compositions des couches de confinement sont les suivantes :  $\text{N-Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}/\text{P-Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}$  (figure II.25) ;
- Structure quaternaire C dont les compositions des couches de confinement sont les suivantes :  $\text{N-Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{0,5}\text{P}/\text{P-Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}$  (figure II.27).

##### 4.5.1 Structure quaternaire B

Pour cette nouvelle structure quaternaire B, avec des couches de confinement en  $\text{Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}$ , les épaisseurs de ces dernières ont été fixées à 250 nm au lieu de 500 nm.



**Figure II.25:** Variante structure LED B avec des couches de confinement en  $\text{Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}$ .



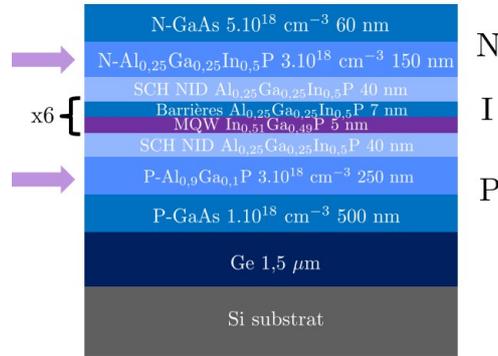
**Figure II.26:** Résultats de simulation de la structure LED de la figure II.25 : (a) spectre d'électroluminescence avec  $N$  la densité de porteurs injectés, (b) courbe  $I(V)$ , (c) profil de la bande interdite, (d) niveau de Fermi des puits quantiques à 2 V, (e) densité de trous à 2 V et (f) densité d'électrons à 2 V.

Le fonctionnement de la structure a été simulé et les résultats sont présentés en figure II.26. La longueur d'onde d'émission est à 634 nm, le niveau de Fermi des puits est à la limite de la bande de conduction et la couche de confinement possède une énergie de bande interdite un peu plus faible que celle de la zone active d'où une fuite possible de certains porteurs de la zone active vers la couche de confinement. Les densités de porteurs correspondent aux couches dopées de l'empilement et une caractéristique de diode sur la courbe courant-tension est obtenue. La structure B est ainsi validée.

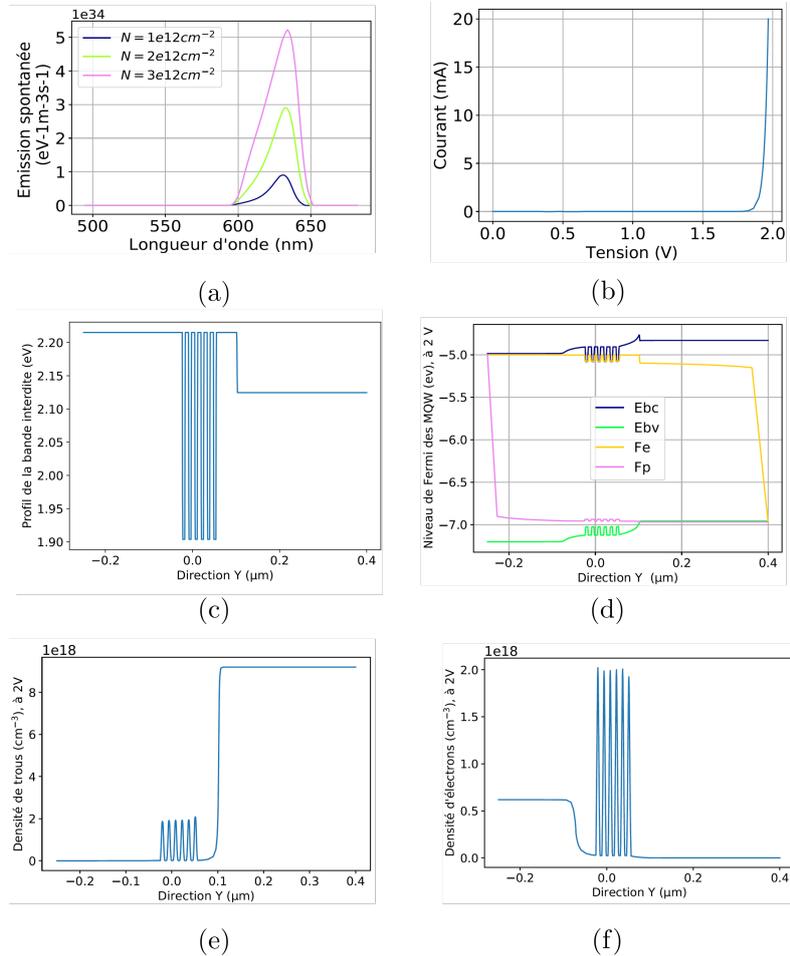
#### 4.5.2 Structure quaternaire C

La nouvelle structure à base de  $\text{N-Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{0,5}\text{P}$  et de  $\text{P-Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}$  est schématisée en figure II.27 et les résultats de simulation associés sont en figure II.28.

## Structure quaternaire C



**Figure II.27:** Variante structure LED C avec des couches de confinement en  $P\text{-Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}$  et  $N\text{-Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{0,5}\text{P}$ .



**Figure II.28:** Résultats de simulation de la structure LED de la figure II.27 : (a) spectre d'électroluminescence avec  $N$  la densité de porteurs injectés, (b) courbe  $I(V)$ , (c) profil de la bande interdite, (d) niveau de Fermi des puits quantiques à 2 V, (e) densité de trous à 2 V et (f) densité d'électrons à 2 V.

Pour rappel de la section II.4.2, une couche d'AlGaInP a été développée mais elle possède une rugosité élevée au-delà de 40 nm d'épaisseur (7 nm de rugosité pour une épaisseur d'AlGaInP

de 150 nm). Afin de pouvoir intégrer une couche de confinement en AlGaInP rugueuse dans la structure, la jonction PIN devient une jonction NIP. Ainsi les puits quantiques ne sont pas impactés par la rugosité des 150 nm d'AlGaInP au sommet de l'empilement. La longueur d'onde d'émission est à 634 nm, le niveau de Fermi des puits est à la limite de la bande de conduction et la couche de confinement possède une énergie de bande interdite un peu plus faible que celle de la zone active d'où une fuite possible de certains porteurs de la zone active vers la couche de confinement. Les densités de porteurs correspondent aux couches dopées de l'empilement et une caractéristique de diode sur la courbe courant-tension est obtenue. La structure C est validée.

## 5 Cas du dopage des structures B et C

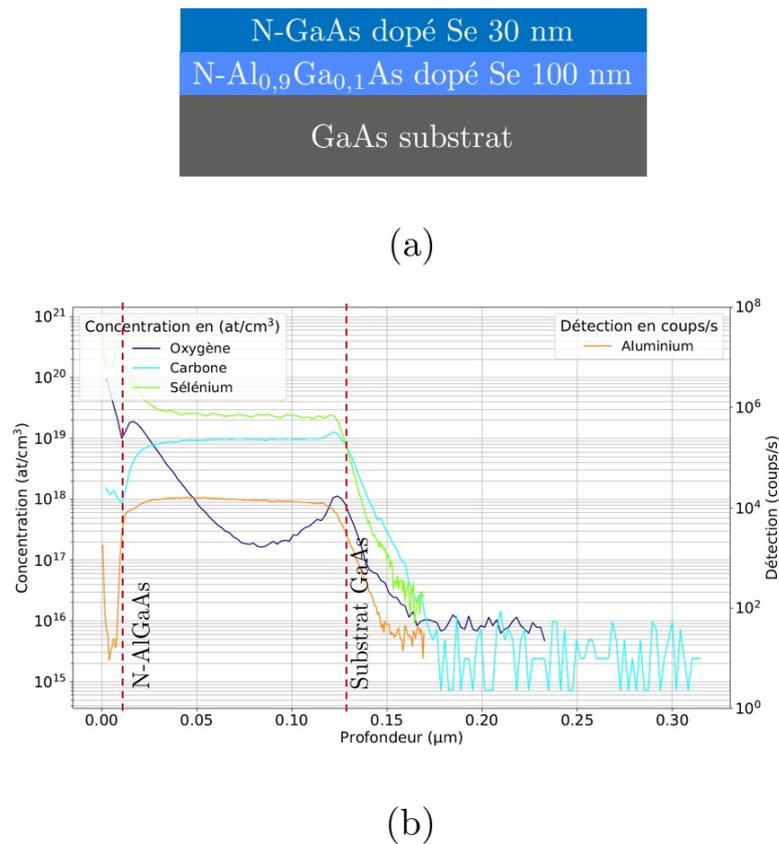
Trois structures ont été simulées et correspondent à la cible fixée de structure émettant dans le rouge. Les structures B et C ont été privilégiées pour continuer l'étude et le développement du dopage des couches de confinement du fait de la plus forte expérience du laboratoire sur les alliages à base d'arséniures dans ce bâti EPVOM.

### 5.1 Dopage N de l' $\text{Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}$ de la structure B

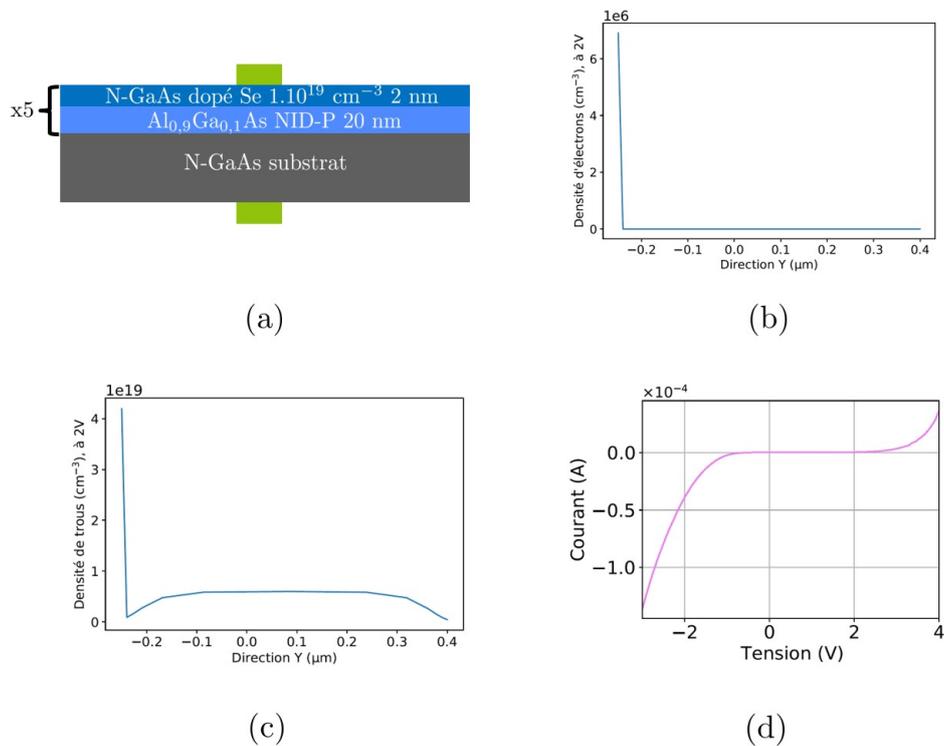
Pour le dopage N, le dopant choisi est du sélénium afin de maximiser le niveau de dopage. En effet, dans la littérature [111], il a été montré qu'en dopant avec du sélénium par rapport à du silicium, un ordre de grandeur d'activation de plus de dopage pourrait être obtenu. La figure II.29 (a) présente la structure étudiée pour déterminer le dopage N. La température de croissance de la couche d' $\text{Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}$  est de  $650^\circ\text{C}$  avec un rapport V/III = 10. Une mesure SIMS a été faite sur cette structure et est présenté en figure II.29(b). La concentration en sélénium est certes supérieure d'un ordre de grandeur à celle en carbone, mais ce dernier reste important.

En revanche, les caractérisations électriques montrent un dopage de type P de la couche. La première hypothèse est que le carbone est électriquement actif et domine le dopage de la couche. L'autre piste est que l'activation du sélénium comme dopant n'est pas suffisante : il faut donc recuire la couche. Après un recuit sous arsenic à  $750^\circ\text{C}$  pendant 5 min, un dopage de type P à  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  a encore été mesuré par effet *Hall*. L' $\text{Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}$  reste donc P dans les conditions de croissance utilisées. Il convient de trouver une autre solution pour obtenir le dopage N désiré.

Dans les conditions de croissance de la couche d' $\text{Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}$ , la quantité de sélénium présente ne domine pas le dopage de la couche face au carbone. La première solution est de réaliser un réseau à base d' $\text{Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}$  non intentionnellement dopé (NID)-P de GaAs dopé N respectivement dans lequel les électrons libres du GaAs diffusent dans la couche  $\text{Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}$  NID-P. La structure est schématisée en figure II.30(a).



**Figure II.29:** (a) Structure utilisée pour déterminer le dopage de la couche N-Al<sub>0,9</sub>Ga<sub>0,1</sub>As et (b) mesure SIMS de cette structure.



**Figure II.30:** (a) Configuration du réseau dopé utilisé pour les simulations et mesures électriques. Simulation de la densité (b) d'électrons et (c) de trous. (d) Courbe I(V) mesurée de la structure (a).

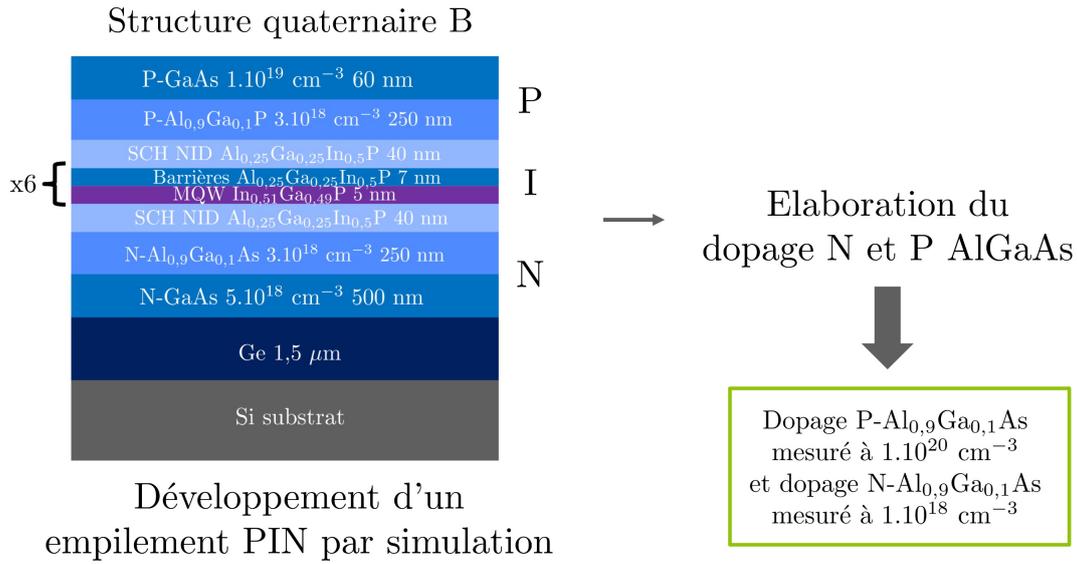
Pour vérifier la réalisation de ce réseau dopé, des simulations ont été faites selon la configuration schématisée en figure II.30(b). Ainsi, le courant traverse la totalité du réseau dopé et l'information sur la nature du dopage du réseau entier peut être extraite. La densité des porteurs dans le réseau est représentée en figure II.30(c) et (d) d'après les simulations. Les électrons ne sont présents que sur la couche inférieure c'est-à-dire sur le substrat dopé N et en faible densité de  $10^6 \text{ cm}^{-3}$ . En revanche, les trous sont présents en moyenne à  $1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$  au travers de la structure. Les simulations montrent que la diffusion espérée du dopage N vers la couche NID-P ne fonctionne pas. Concernant l'évaluation expérimentale, des mesures de courant-tension sont réalisées sur cette structure épitaxiée. La courbe I(V) (cf. figure II.30(e)) mesurée correspond à la courbe caractéristique d'une jonction PN. Ce résultat confirme la densité de trous simulée précédemment sur la totalité de l'empilement. Cela se traduit par un courant de trous majoritaires significatif : le dopage artificiel du réseau ne fonctionne pas.

L'essai suivant est celui de croissance d' $\text{Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}$  avec une température de croissance élevée autour de  $750^\circ\text{C}$ - $800^\circ\text{C}$  et un ratio V/III de 37,4. Cela maximiserait les probabilités de désorption du carbone lors de la croissance. Cependant, la croissance est compliquée dans ces conditions parce qu'elle est très lente : la vitesse de croissance est estimée à  $1,6.10^{-3} \text{ nm.s}^{-1}$  par éllipsométrie (pour comparaison, une croissance de GaAs pour l'empilement LED se fait à une vitesse de  $1,4 \text{ nm.s}^{-1}$ ). Cette approche est éliminée.

Le dernier essai a été de réaliser un gradient de ratio V/III afin de voir son influence sur la concentration en carbone, l'empilement suivant a donc été fait (cf. figure II.31(a)) avec une température de croissance de  $640^\circ\text{C}$ . Cette fois-ci, le dopant N utilisé est du silicium puisque la température du bulleur de DiPSe est ajustée pour obtenir des flux molaires important pour croître des alliages à base de Se. Les faibles flux nécessaire au dopage impose un changement de température rendant l'utilisation de ce dopant contraignante (passage de  $60^\circ\text{C}$  à  $-3^\circ\text{C}$ ). Une diminution de la concentration en carbone de  $4.10^{19} \text{ cm}^{-3}$  à  $1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$  en multipliant le rapport V/III par 10 est observée en SIMS en figure II.31(b). Ainsi pour un rapport V/III de 60, la concentration en silicium ( $4.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) est supérieure à la concentration en carbone mesurée ce qui permet de favoriser la désorption du carbone ou de limiter son incorporation. Des mesures de dopage par ECV ont été réalisées afin de confirmer ce résultat via la concentration de dopants actifs et un dopage de  $1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$  a été obtenu. Cependant, ces conditions de croissance sont seulement utilisées pour les couches dopées N car les vitesses de croissance sont très faibles à fort ratio V/III et la consommation d'arsenic est très importante.

Pour résumer, la forte concentration en aluminium dans l'alliage  $\text{Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}$  influence le dopage de cette couche. En effet, l'énergie de liaison entre l'Al et le C est plus importante que celle entre le Ga et le C. Ainsi lors de la croissance, le phénomène l'hydrogénation (détaillé dans l'annexe A.2) permettant l'élimination des atomes de carbone en surface de la couche avant leur incorporation a une probabilité plus faible de se réaliser lorsque ces derniers sont liés à de l'aluminium [112]. Les différents paramètres de croissances qui favorisent l'hydrogénation sont la température de croissance, le ratio V/III et la concentration en aluminium [112–114]. Dans notre cas, l'augmentation du ratio V/III jusqu'à 60 a permis d'inverser la tendance entre le carbone et le silicium pour le dopage N.

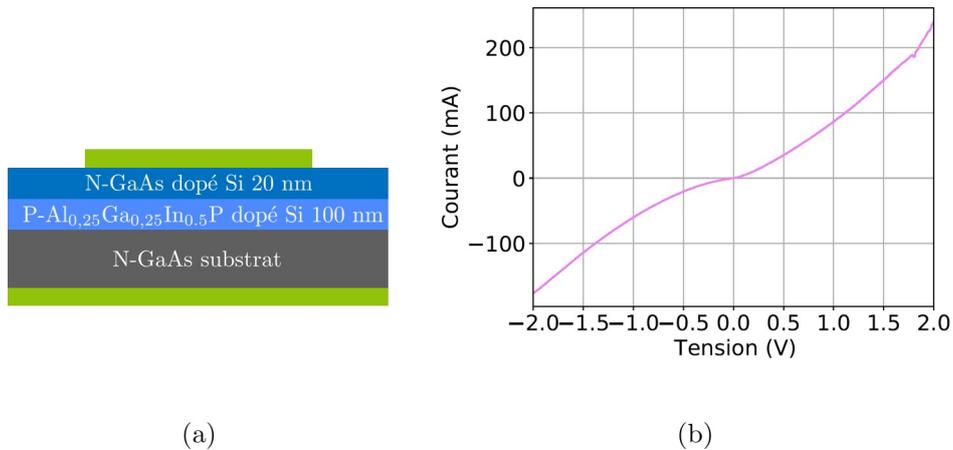




**Figure II.33:** Schéma récapitulant le développement du dopage des couches N, P et intrinsèque de l' $Al_{0,9}Ga_{0,1}As$ .

### 5.3 Dopage N- $Al_{0,25}Ga_{0,25}In_{0,5}P$ de la structure C

Pour cette structure C, l'élaboration du dopage N de la couche AlGaInP est à l'étude avec comme dopant le silicium. Du fait des résultats précédents, les conditions de croissance de la couche AlGaInP avec un dopage N visé a eu lieu à 535°C et avec un ratio V/III de 60. Pour rappel, l'augmentation de la valeur du ratio V/III entraîne la diminution de la concentration en trous et donc de l'incorporation de carbone [112–114]. L'empilement présenté en figure II.34(a) a été réalisé pour étudier le dopage. Les caractérisations effet *Hall* n'ayant pas abouti expérimentalement, nous avons choisi de caractériser le dopage avec des mesures I(V) avec la prise de contact vertical (sur le substrat et sur la couche supérieure).

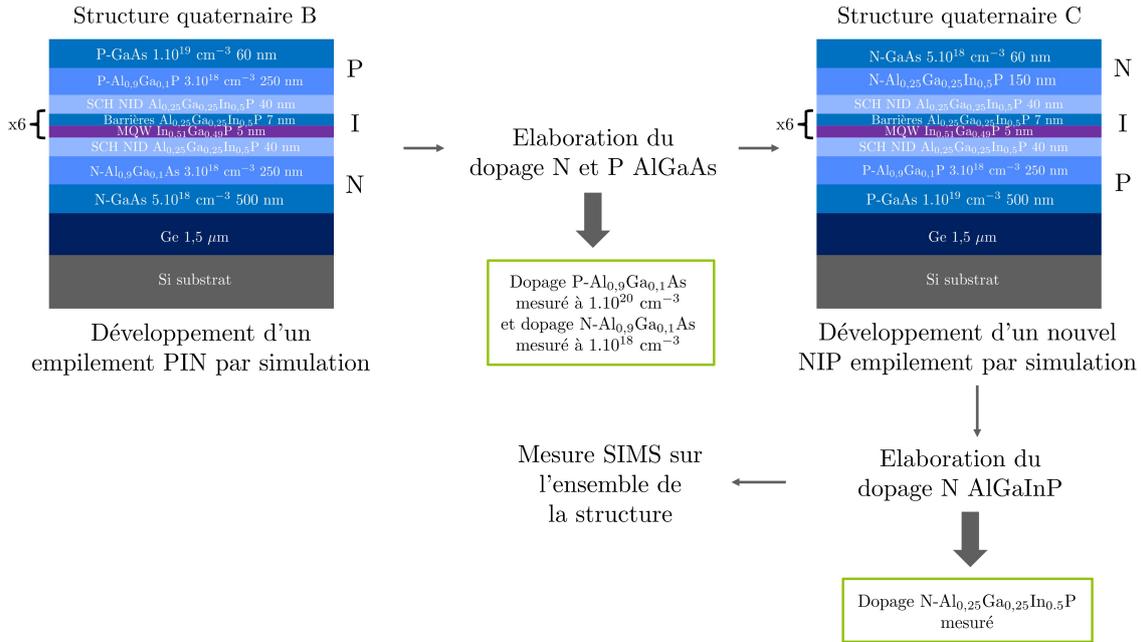


**Figure II.34:** (a) Schéma d'intégration utilisé et (b) mesure I(V) associée.

Les figures II.34 montrent la configuration des échantillons traités. Un contact à base de nickel, germanium et d'or est déposé sur la couche supérieure N-GaAs. Ensuite, un contact, nickel-germanium-or-titane-nickel-or, en face arrière est également déposé. La courbe, en figure

II.34(b), montre qu'il y a un seul type de dopage le long de l'empilement : un dopage N. Avec ces conditions de croissance un dopage N de l'AlGaInP a bien été obtenu permettant l'élaboration de la structure C.

Le schéma en figure II.35 récapitule les différents dopage élaborés avec la couche d' $\text{Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}$  et  $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{0,5}\text{P}$ .

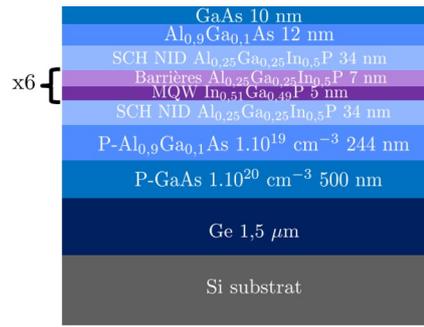


**Figure II.35:** Schéma récapitulant le développement du dopage des couches N, P et intrinsèque de l' $\text{Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}$  et N de l' $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{0,5}\text{P}$ .

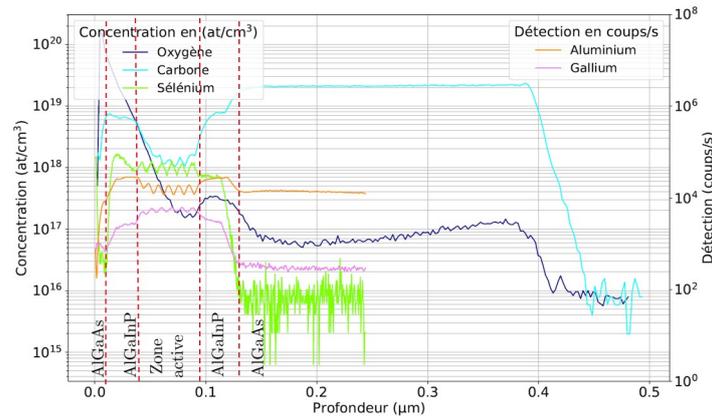
## 6 Incorporation du carbone dans la zone active

Au vu des différents résultats sur le dopage présentés précédemment, une mesure SIMS sur la zone active a été réalisée avec un ratio V/III de 6 pour vérifier la concentration en carbone présente dans l'empilement commun aux structures B et C (cf. figure II.36).

Cette concentration en carbone élevée est mesurée à  $1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$  dans la couche AlGaInP, la zone active non dopée de la structure. Cela remet en cause la structure LED puisque la jonction entre la zone dopée N et P n'a pas lieu au niveau de la zone des puits mais entre les SCH et la couche de confinement dopée N. Comme l'incorporation du carbone n'est pas contrôlée entièrement, un choix doit être fait par rapport à l'empilement : continuer des essais de croissance pour limiter l'incorporation du carbone ou supprimer les SCH pour que la jonction PN ait lieu au niveau du couple puits/barrières. Pour des raisons de temps de développement, le choix de supprimer les SCH a été fait. La composition visée des puits a également été modifiée est devient  $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{P}$  puisque des variations de l'ordre du pourcent sont attendus lors de la croissance de l'empilement sur une plaque de 300 mm.



(a)



(b)

Figure II.36: (a) Empilement étudié et (b) mesure SIMS effectuée sur cet empilement.

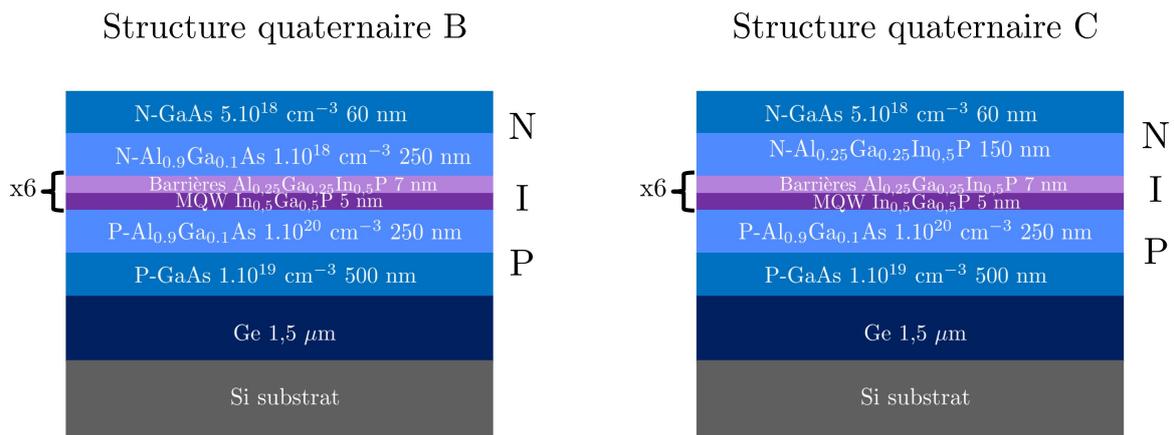


Figure II.37: Schéma récapitulant les structures B et C.

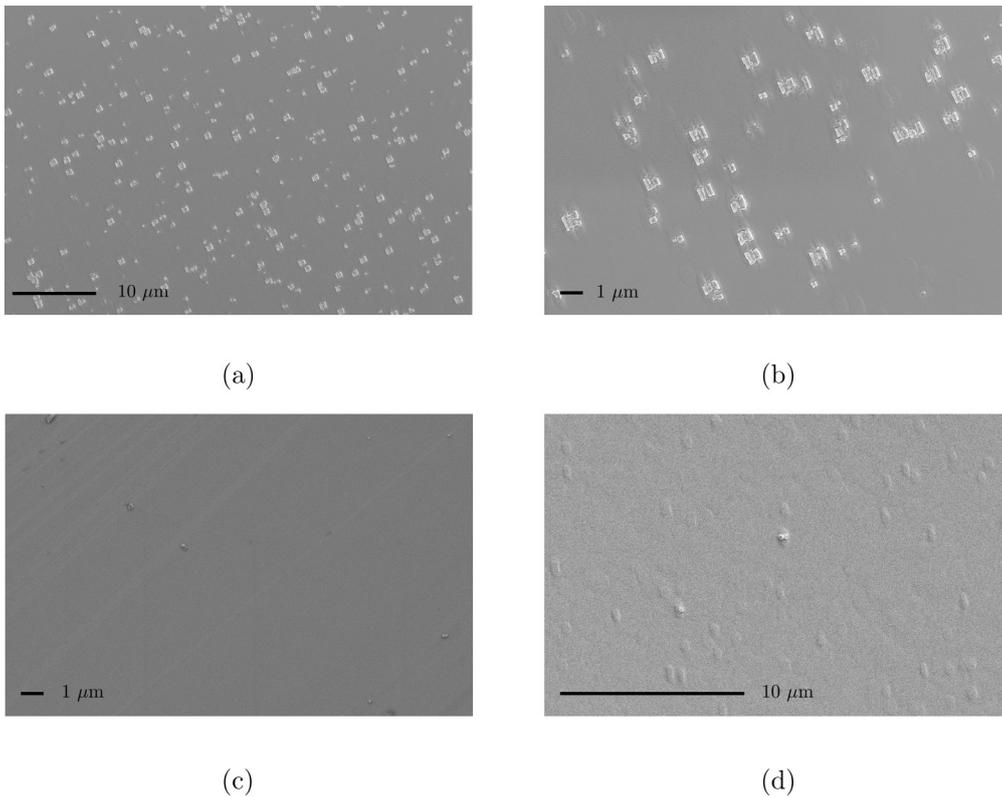
La figure II.37 montre les deux structures développées au termes des simulations. La structure quaternaire B a également été transformée en NIP afin d'être en accord avec les étapes technologiques de la structure quaternaire C.

## 7 Caractérisations des structures B et C

Malgré de nombreux changements et compromis effectués par rapport à l'empilement initial, les résultats de simulation montrent que les structures présentées ci-dessus, restent viables pour une émission LED dans le rouge. Elles sont caractérisées dans ce paragraphe. Ces empilements ont été réalisés sur substrat GaAs, Ge/Si et Si, cependant, par souci de clarté, seulement les caractérisations sur Ge/Si sont présentées en détails. Celles sur GaAs et Si sont quant à elles commentées ponctuellement.

### 7.1 Défauts de surface

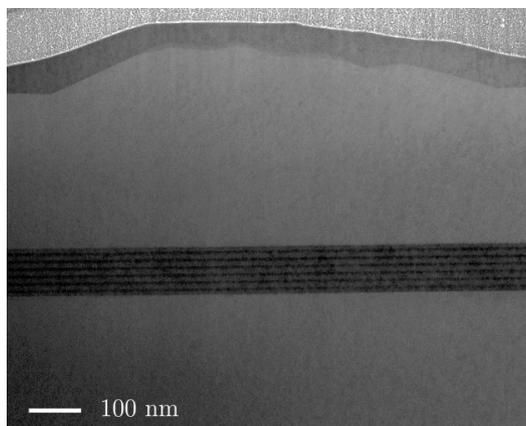
Au fur et à mesure des développements des structures, il s'est avéré que lors des croissances des empilements III-V sur Ge/Si des amas de croissances apparaissaient, comme illustré en figure II.38(a) et (b). Ces défauts n'étaient pas présents lors de la réalisation de ces empilements sur substrat GaAs (cf. figure II.38(c)) et Si (cf. figure II.38(d)).



**Figure II.38:** Images MEB (a) et (b) des amas de croissance présents sur les structures élaborées sur Ge/Si, (c) sur GaAs et (d) sur Si.

Ces amas semblent être dûs au germanium dont l'état de surface évolue très rapidement. Pour vérifier leur impact sur la zone active des empilements quaternaires qui suivent, une image TEM est réalisée sur une des structures présentant ces amas en surface (cf. figure II.39). Il s'avère que ces amas ne semblent pas provenir de la couche de germanium directement : ils se forment au niveau de la couche de confinement supérieur de la structure et ne semblent pas modifier la zone active. Malgré l'origine non expliquée de ces défauts, les structures présentant ces amas ont

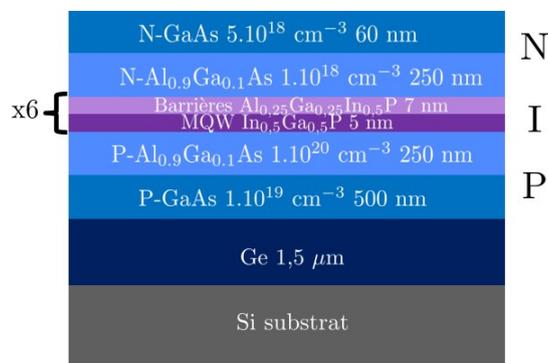
été utilisées pour élaborer les LEDs tant qu'ils n'impactent pas les puits quantiques.



**Figure II.39:** Image TEM d'un amas de croissance sur la structure LED.

## 7.2 Structure quaternaire B

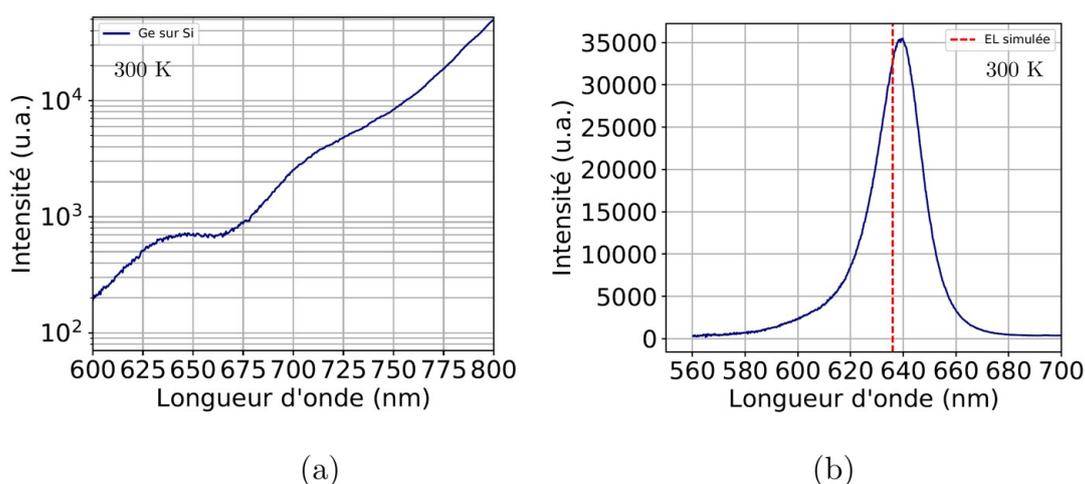
La structure correspondante est illustrée en figure II.40.



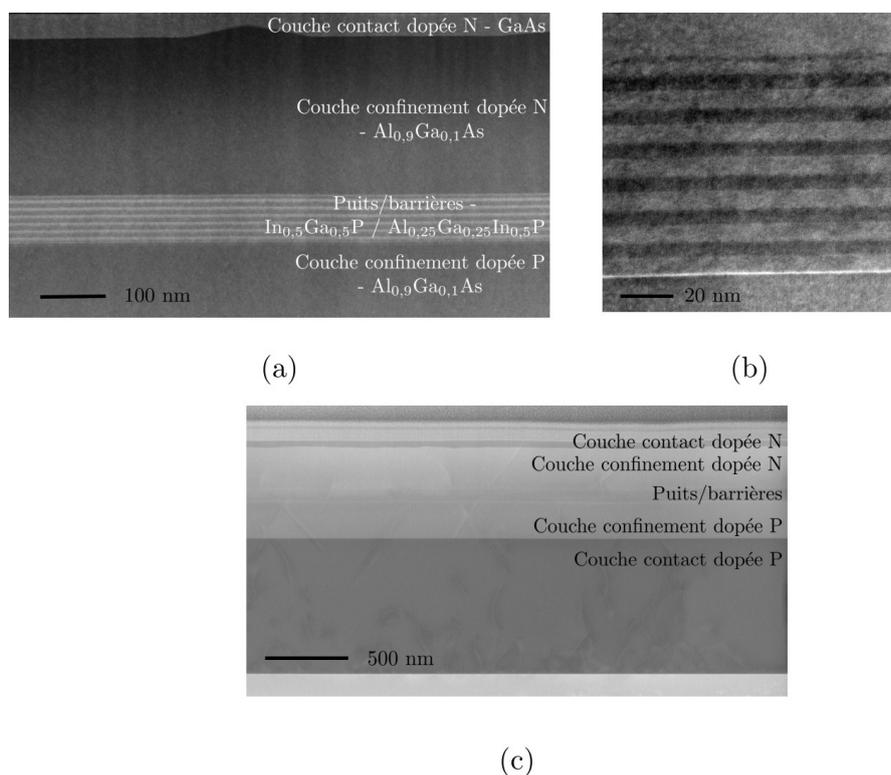
**Figure II.40:** Structure LED quaternaire B avec des couches de confinement en  $\text{Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}$ .

Comme pour le premier empilement à base d' $\text{AlGaAs}$ , cette structure a d'abord été caractérisée par PL dont le spectre est reporté en figure II.41(a) : un point d'inflexion à 645 nm est observé. Ce dernier est peu visible parce que le laser utilisé en PL est absorbé par les couches supérieures de l'empilement. A titre de comparaison, un spectre de PL sur la zone active a été ajouté en complément en figure II.41(b). Le pic des puits  $\text{In}_{0,51}\text{Ga}_{0,49}\text{P}$  est à 639 nm.

L'émission des puits est décalée de 10 nm vers les plus grandes longueurs d'onde (cf. figure II.41(a)) par rapport à la simulation ce qui peut être dû à une variation d'épaisseur ou de composition. La structure a été par la suite caractérisée en TEM (cf. figure II.42 et TEM-spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX l'anglais *energy-dispersive X-ray spectroscopy*)).



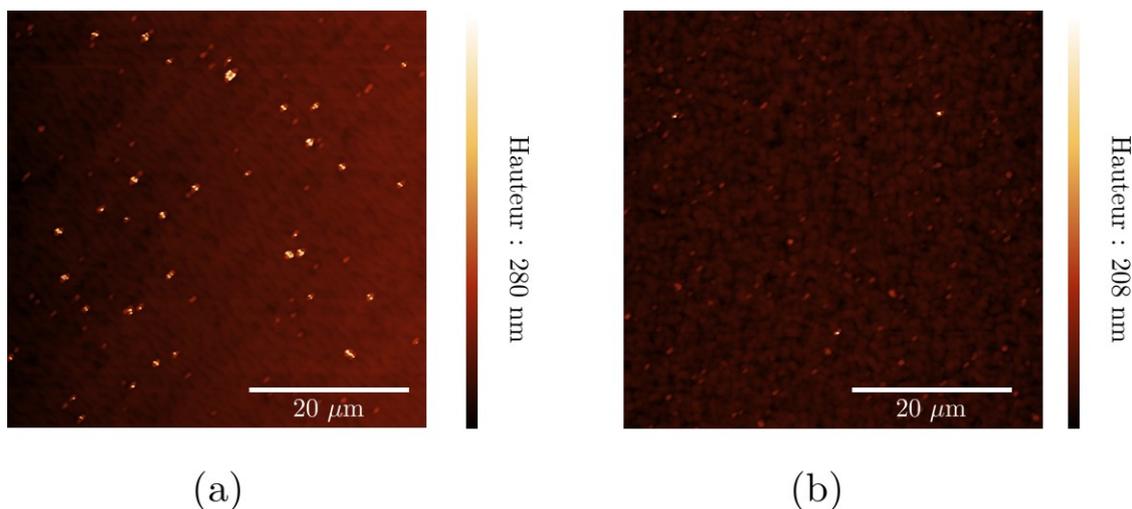
**Figure II.41:** Spectres de PL : (a) de la structure B et (b) de la zone active  $InGaP/AlGaInP$  schématisée en figure II.15.



**Figure II.42:** Images TEM (a) de l'empilement quaternaire B et (b) des puits quantiques sur  $Ge/Si$ . (c) Images TEM de l'empilement B sur  $Si$ .

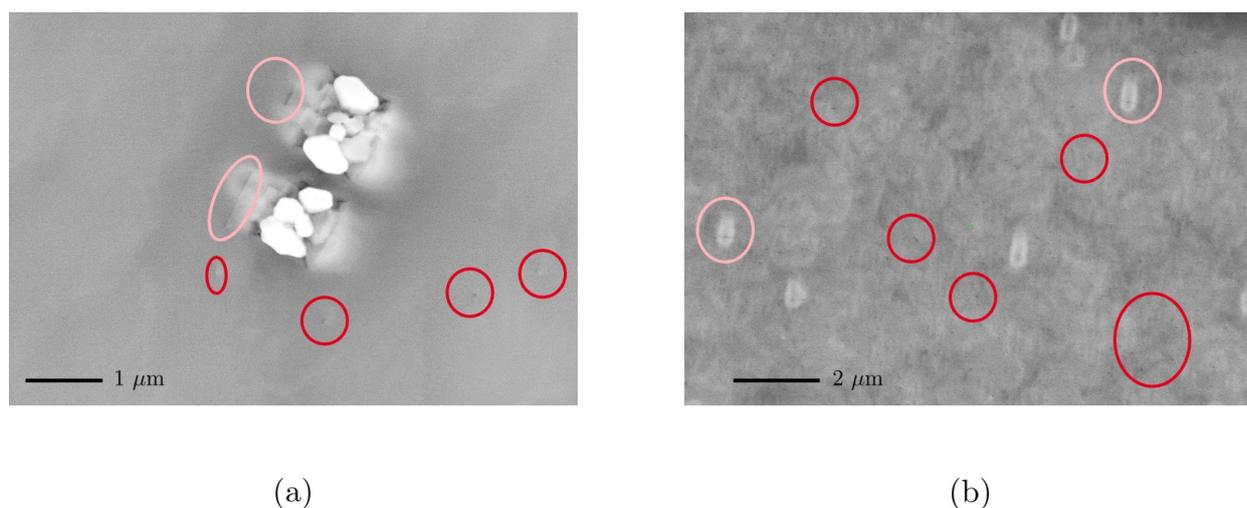
Les différentes couches de la structure semblent homogènes et ne présentent pas d'irrégularités. Des mesures sur les puits ont montré qu'ils sont un peu plus épais que souhaité (6 nm au lieu de 5 nm) pouvant expliquer ce décalage. De plus, afin de vérifier la composition des puits, les mesures EDX ont été réalisées : elles correspondent bien à celles indiquées dans la structure, donc la variation de composition n'est pas à l'origine du décalage d'émission des puits quantiques. Une émission proche des simulations a été obtenue expérimentalement validant la structure élaborée d'un point de vue optique.

Une image TEM a également été faite sur la structure B sur Si (cf. figure II.42(c)) montrant la plus forte concentration de dislocations dans l'empilement par rapport à celui sur Ge/Si. Puis, la rugosité de la structure sur Ge/Si a été mesurée par AFM (cf. figure II.43(a)). Une rugosité de 9 nm est mesurée, elle est donc plus importante que pour l'empilement ternaire AlGaAs précédemment réalisé (cf. section II.3). La rugosité sur la plaque sur Si est également élevée, 6 nm.



**Figure II.43:** Images AFM réalisées sur l'empilement quaternaire B : (a) Ge/Si et (b) sur Si.

Enfin, la densité de défauts a été quantifiée par ECCI (cf. figure II.44(a)), elle est estimée à  $2.10^7 \text{ cm}^{-2}$  et celle de fautes d'empilements à  $9.10^6 \text{ cm}^{-2}$ . Elles sont du même ordre de grandeur que pour l'empilement AlGaAs. Des observations ECCI sur la structure sur Si, figure II.44(b), ont également pu être faites mais aucune quantification n'a été réalisée du fait de la forte rugosité de l'échantillon.



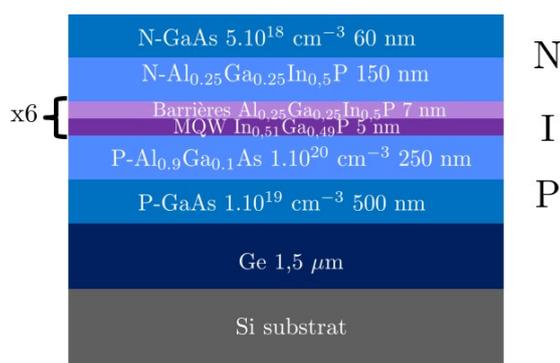
**Figure II.44:** Image MEB ECCI de l'empilement quaternaire B, les dislocations sont entourées en rouge et les fautes d'empilements en rose. (a) Structure sur Ge/Si et (b) structure sur Si.

Les structures B sur Ge/Si et Si présentent des rugosités élevées par rapport à l'empilement AlGaAs. Les couches sont tout de même uniformes sur les deux substrats et la structure sur Si

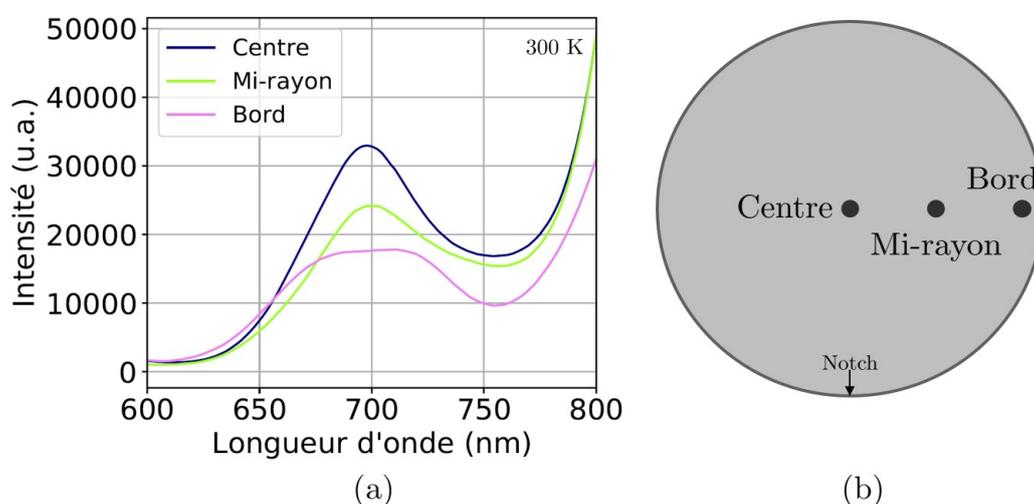
présente une densité de dislocations plus élevée que celle sur Ge/Si comme attendu.

### 7.3 Structure quaternaire C

L'empilement est présenté en figure II.45. Des mesures de PL ont d'abord été réalisées sur une pleine plaque comme le montre la figure II.46. Trois mesures ont été faites au centre, à mi-rayon et au bord de la plaque 300 mm (cf. figure II.46(b)). Les puits quantiques émettent à 695 nm pour les différents points de mesures effectués. L'émission obtenue est décalée de 65 nm par rapport aux résultats de simulation (émission à 636 nm, cf. figure II.27(a)). Cela pourrait être dû à une contrainte très forte, provenant du germanium, et des défauts. Ce paramètre n'est pas pris en compte dans la simulation. Sinon cela peut venir d'un fort décalage en composition ou en épaisseur de l'InGaP. Suite à cela, la composition a pu être évaluée avec des analyses DRX : la composition des puits est de  $\text{In}_{0,56}\text{Ga}_{0,44}\text{P}$  déplaçant l'émission à 653 nm (évaluée par simulation). De plus, la plus forte teneur en indium augmente à 0,56 (au lieu de 0,5) la contrainte dans la zone active pouvant également expliquer ce décalage d'émission par rapport à la simulation [115]. L'émission de la structure est tout de même validée.

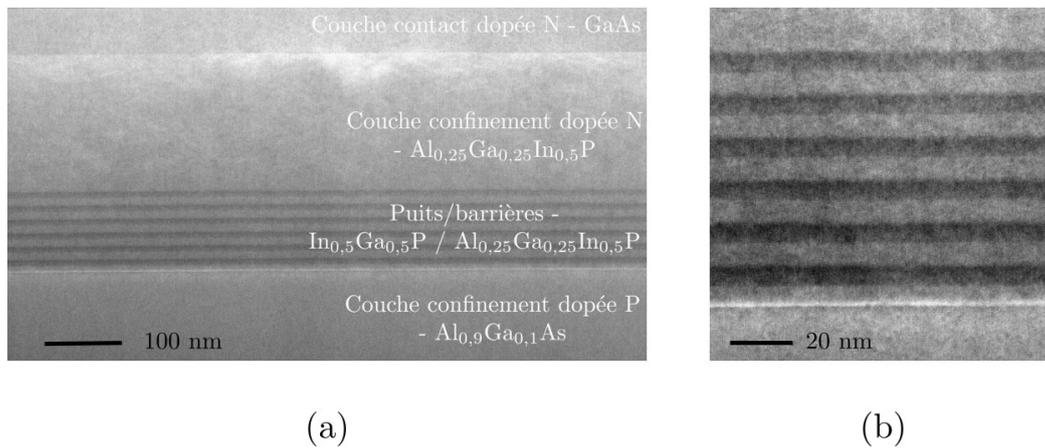


**Figure II.45:** Structure LED quaternaire C avec des couches de confinement en  $\text{P-Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}$  et  $\text{N-Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{0,5}\text{P}$ .



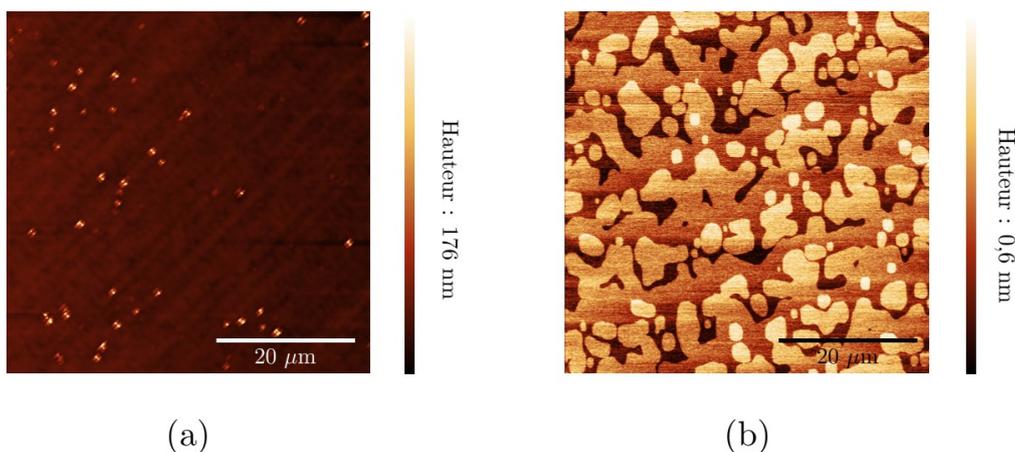
**Figure II.46:** (a) Spectres de PL de l'empilement de la zone active  $\text{InGaP}/\text{AlGaInP}$  et (b) positions des différentes mesures.

L'empilement a ensuite été observé au TEM dont les images sont en figure II.47. Sur la figure II.47(a) l'ensemble des couches semblent uniformes et homogènes. Une mesure d'épaisseur des puits et des barrières a été faite sur la figure II.47(b) : les puits ont une épaisseur de 6 nm et les barrières de 7 nm. L'épaisseur plus importante des puits décale vers les plus grandes longueurs d'onde l'émission de la structure (cf. figure II.17(b)).



**Figure II.47:** Images TEM : (a) de l'empilement quaternaire et AlGaAs/AlGaInP et (b) des puits quantiques.

Pour finir, la rugosité de la structure a été évaluée par AFM et est présentée en figure II.48(a). Une rugosité de 7 nm est mesurée ce qui était attendu du fait de la présence de la couche AlGaInP avec une épaisseur importante. A titre de comparaison, la structure C réalisée sur substrat GaAs a une rugosité de 0,2 nm (cf. figure II.48(b)).

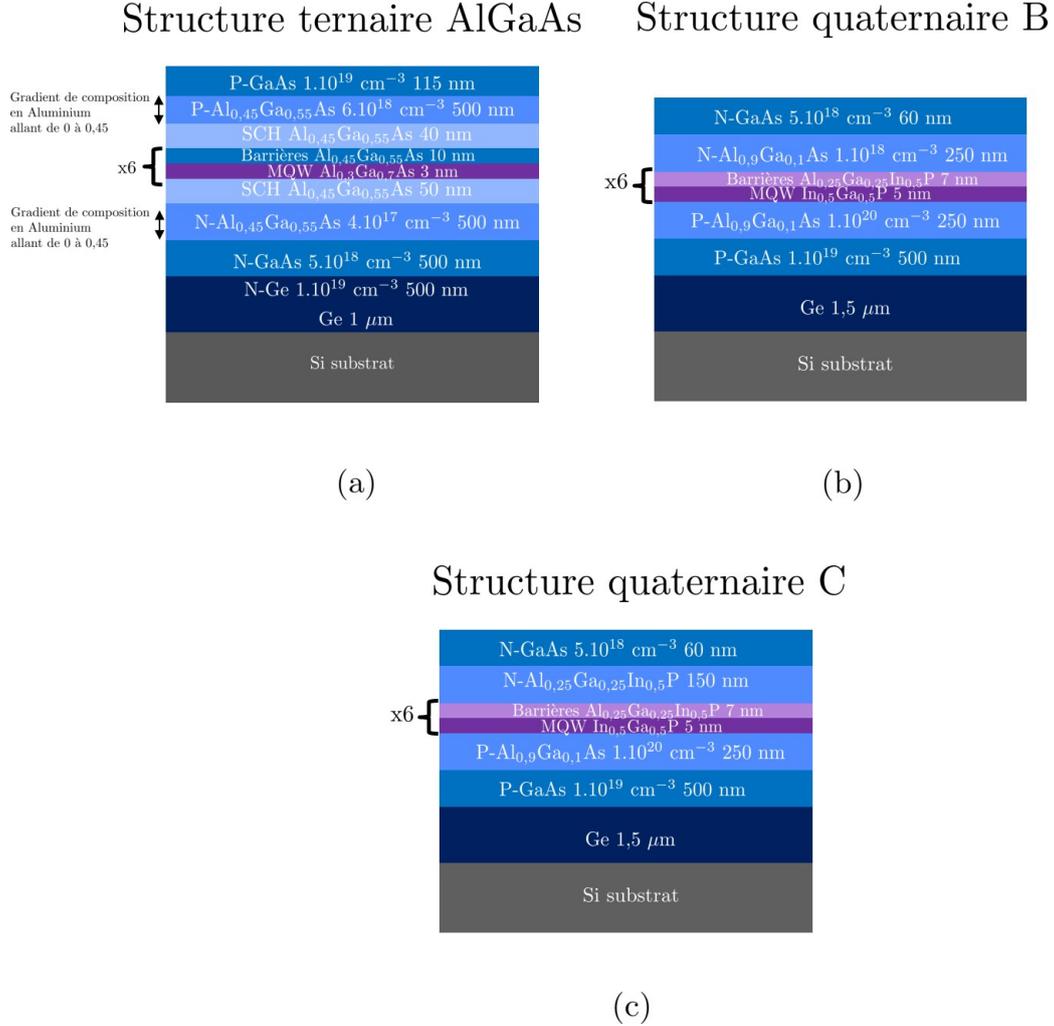


**Figure II.48:** Images AFM réalisées sur l'empilement quaternaire C : (a) sur Ge/Si et (b) sur GaAs.

Donc, les structures C sur Ge/Si présentent une rugosité élevée contrairement à celles sur GaAs et les couches sont tout de même uniformes.

## 8 Conclusion du chapitre 2

Ce chapitre a permis de définir et d'élaborer deux types de structures, la première entièrement à base d'alliages ternaires et la seconde à base d'alliages quaternaires dans la zone active, qui émettent toutes dans le rouge.



**Figure II.49:** Structures (a) ternaire d'AlGaAs, (b) quaternaire B et (c) quaternaire C.

Une structure LED à base d'AlGaAs, schématisée en figure II.49(a), avec une émission à 623 nm et une densité de défauts autour de  $3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ , a été réalisée après optimisation par simulation. L'émission par pompage électrique est simulée à 650 nm et le spectre d'électroluminescence est présenté à la section IV.2.

Le développement d'alliages quaternaires à base de phosphure, InGaP/AlGaInP, a permis de développer deux empilements B et C dont les longueurs d'onde d'émission en PL sont respectivement de 645 et 695 nm. De nombreux ajustements, par itérations successives de simulations et de croissances adaptant la composition des couches et leur dopage, ont été faits pour obtenir ces structures finales B et C.

Ces deux types de structures sont élaborées pour réaliser des dispositifs LED et leurs per-

formances seront présentées aux chapitres suivants.

Le développement des couches AlInP et de leur dopage afin de constituer l'empilement quaternaire A semble intéressant à réaliser puisqu'il montrait un meilleur confinement des porteurs dans la zone active en simulation. C'est d'ailleurs une perspective détaillée dans le chapitre IV suite aux résultats électro-optiques des LEDs.

## Chapitre III

# Fabrication des LEDs et optimisation des contacts

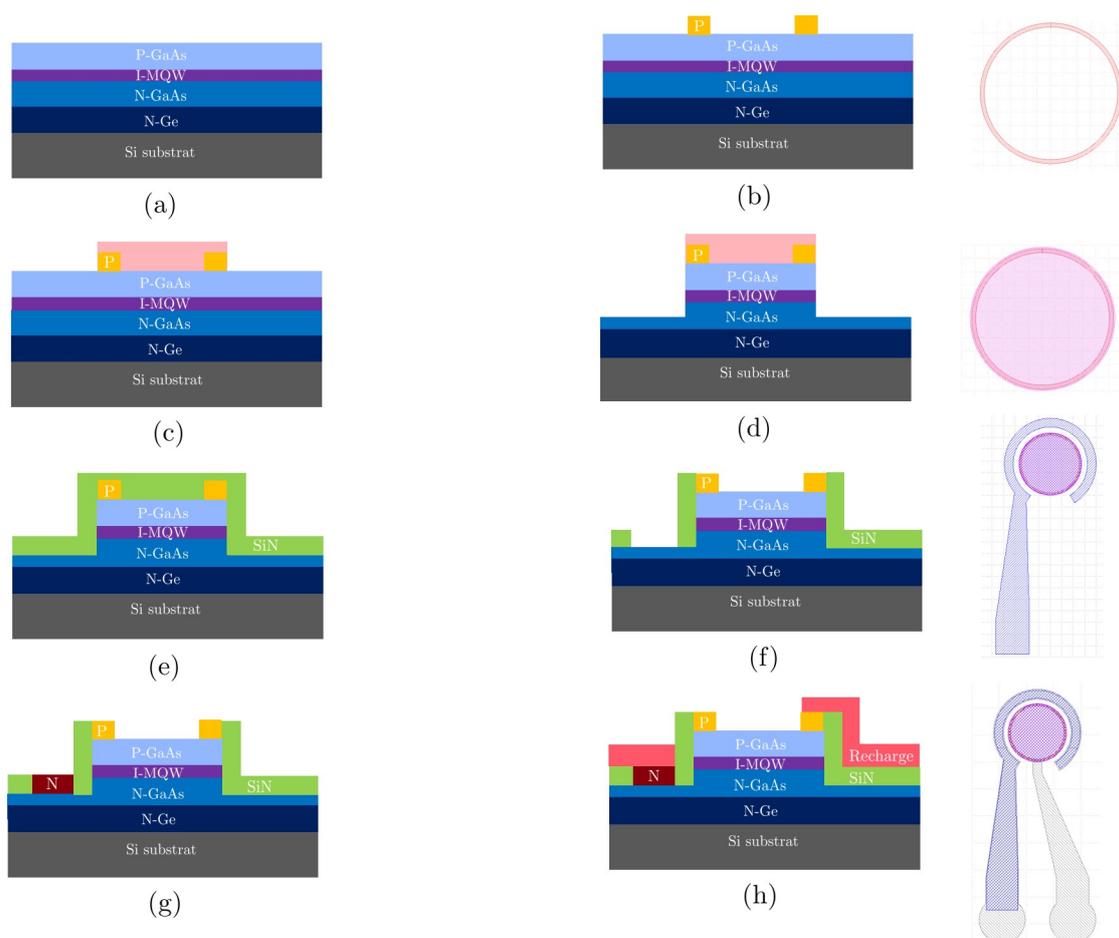
Ce chapitre présente l'élaboration des différentes étapes technologiques nécessaires à la réalisation des dispositifs LEDs. L'objectif ici est d'utiliser en majorité des procédés standards afin de fabriquer les LEDs en adaptant certaines étapes critiques des différentes architectures étudiées. Nous nous focaliserons en particulier sur la gravure des structures épitaxiées qui formeront le mesa, c'est-à-dire le corps de la future LED. Ensuite, une attention particulière sera portée sur la réalisation des contacts N et P de ces structures. Enfin, dans un but de miniaturisation des dispositifs, un contact semi-transparent et conducteur à base d'ITO sera étudié.

Ce chapitre présente une description des étapes technologiques utilisées pour les structures des LEDs PIN AlGaAs et des LEDs NIP InGaP/AlGaInP nommées B et C précédemment décrites. Puis une étude sur l'élaboration d'un contact ITO sur N-GaAs sera faite.

## 1 Description des étapes de fabrication d'une LED

### 1.1 Présentation du déroulement des étapes technologiques de fabrication

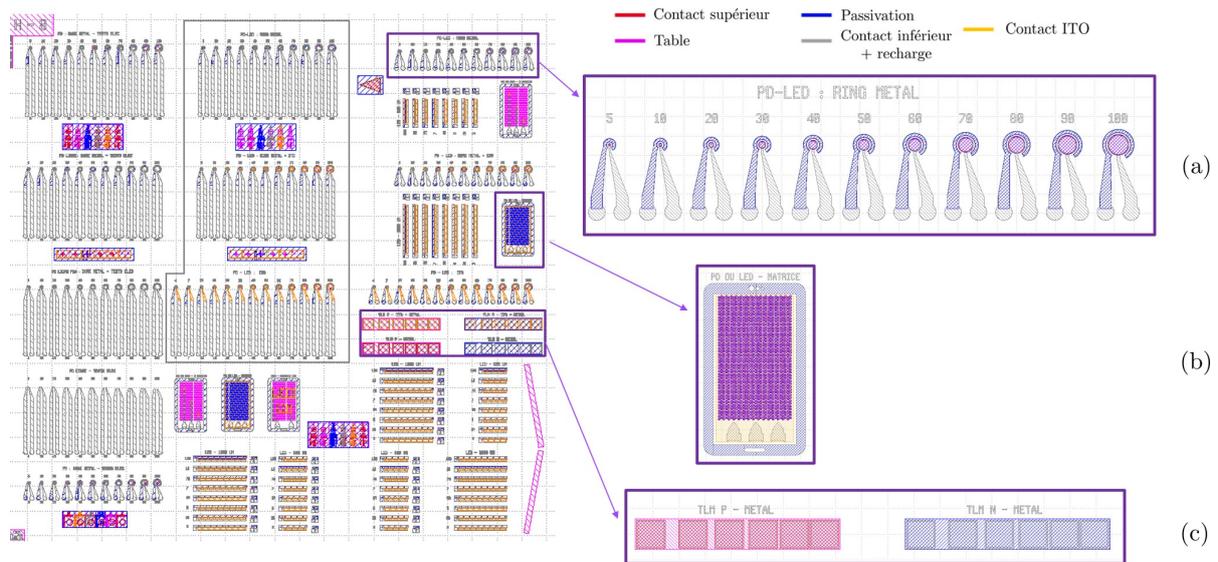
Le procédé technologique développé vise à obtenir des LEDs pour une émission verticale. Les différentes étapes nécessaires à leur réalisation sont schématisées sur la figure III.1. Tout d'abord, un contact P annulaire et périphérique est déposé. Le corps des LEDs est ensuite défini par la gravure des mesas. Les flancs des dispositifs sont passivés. Pour finir le contact N et la recharge (en anglais *pad*) sont déposés et recuits.



**Figure III.1:** Schéma représentant une coupe transversale de toutes les étapes technologiques nécessaires pour la réalisation de LEDs : (a) empilement III-V de départ, (b) dépôt du contact P en anneau, (c) dépôt d'un masque dur pour préparer la gravure des mesas, (d) gravure des mesas, (e) encapsulation de la structure, (f) ouverture des vias, (g) dépôt du contact N en anneau et (h) dépôt de la recharge et recuit.

Le jeu de masques utilisé comporte une variété de motifs LEDs dont les longueurs d'électrodes varient pour être compatibles avec différents bancs de mesure du CEA-LETI. Des LEDs unitaires pour une émission verticale et des motifs de mesure de la longueur de transfert (TLM de l'anglais *transmission line method*) sont présents. Ce jeu de masques permet également de traiter des LEDs en matrice. Une cellule unitaire du masque est présentée en figure III.2.

Un nombre conséquent de LEDs décrites dans la littérature ont une forme carrée [18, 60, 109]. Mais pour ce masque, la forme est ronde inspirée de la géométrie des diodes laser qui émettent verticalement (VCSEL, de l'anglais *vertical cavity surface emitting laser*) avec un contact annulaire. Les diamètres de LEDs varient de 5 à 100  $\mu\text{m}$  ce qui permet d'étudier les propriétés électro-optiques des LEDs selon leur taille.

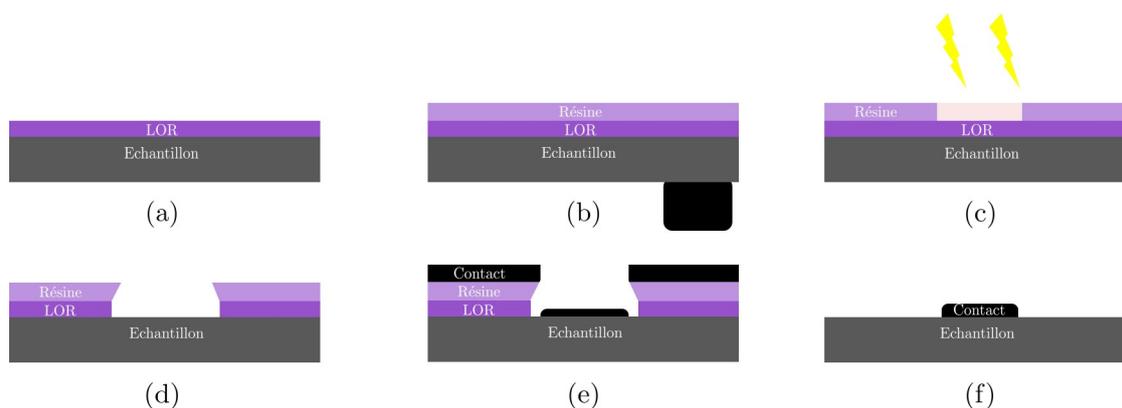


**Figure III.2:** Cellule unitaire du masque utilisé. Les zones entourées correspondent aux différentes zones d'intérêt : (a) LEDs unitaires, (b) LEDs matrice et (c) TLM.

## 1.2 Description des étapes technologiques

### 1.2.1 Photolithographie

Tout d'abord, la photolithographie constitue la première étape du procédé technologique réalisé pour les LEDs. Elle est utilisée pour définir les motifs et se fait par un jeu de projection optique de motifs sur des masques 5" compatibles avec les plaques 4" à traiter. Elle est dite "1X" et est en nappe parce qu'elle permet de traiter des motifs de même dimension que le masque de lithographie. La même insolation est appliquée à l'ensemble de la plaque. L'équipement utilisé est un insolateur de type BSQ. Les résolutions de l'équipement sont de 1 à 2  $\mu\text{m}$  ce qui est totalement compatible avec les composants présents sur le masque dont la taille varie de 5 à 200  $\mu\text{m}$ . Par ailleurs, différentes polarités de résines sont utilisées selon l'étape technologique : des résines positives lors des gravures (qui sont plus faciles à retirer par acétone) et des résines négatives précédées d'une sous-couche de résine pour les dépôts métalliques (LOR, de l'anglais *lift-off resist*). Cette sous-couche permet d'assurer le procédé de retrait de la résine (en anglais *lift-off*), comme schématisé en figure III.3. Lors des différents recuits de résines, positives ou négatives, les températures sont de l'ordre de 115°C.



**Figure III.3:** Schéma de la réalisation d'un contact en utilisant la technique de décollage résine avec du LOR. (a) Dépôt du LOR et recuit, (b) dépôt de la résine négative et recuit, (c) insolation de la résine, (d) recuit d'inversion de la résine négative puis développement avec sur-gravure de la couche LOR pour accentuer un profil en casquette, (e) dépôt du contact métallique et (f) retrait du film métallique et de l'ensemble résine-LOR.

### 1.2.2 Élaboration des contacts

Ensuite, comme décrit sur la figure III.1(b), la deuxième étape est le dépôt du contact métallique. De manière générale, la réalisation des contacts pour les dispositifs se fait en trois séquences :

- le dépôt d'une fine couche d'alliage métallique adapté à la couche dopée (N-GaAs ou P-GaAs) : c'est le métal de contact ;
- le dépôt d'une couche plus épaisse sur le contact, appelée plot de recharge ou électrode. Ceci permet de déporter le contact pour poser les pointes et ainsi effectuer des mesures électriques ;
- le recuit du contact qui peut avoir lieu directement après le dépôt de la couche de contact ou après le dépôt de la couche de recharge, dont la fonction vise à rendre le contact ohmique en alliant le métal et le semi-conducteur.

La couche de contact étant fine (quelques dizaines de nanomètres), elle est déposée par évaporation assistée par canon à électrons. Ceci permet notamment d'obtenir un dépôt uniforme de fine épaisseur grâce à une vitesse de dépôt faible, de l'ordre de  $1 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ . Le dépôt du plot de recharge est réalisé préférentiellement par pulvérisation cathodique. Cette technique présente l'avantage d'obtenir une meilleure uniformité du dépôt sur une surface de contact texturée et aussi de gagner en vitesse de dépôt par rapport à l'évaporation : de  $1,3 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$  à  $50 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ . Les contacts et la recharge sont compatibles avec un procédé de décollage de résine parce que les températures de dépôt sont inférieures à  $100^\circ\text{C}$ .

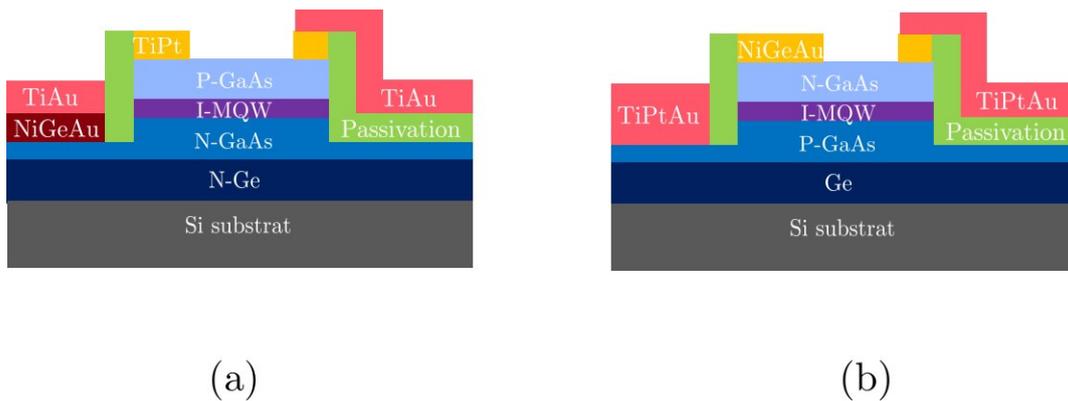
Plus spécifiquement, différents métaux sont utilisés en fonction du type de contact (N ou P) afin d'obtenir un contact ohmique. Les porteurs de charges doivent passer une barrière de potentiel entre le métal et le semi-conducteur qui dépend de la courbure locale des bandes d'énergie [116]. Le but étant d'avoir une barrière de potentiel qui doit être minimisée pour obtenir un contact de type ohmique.

Pour le contact N sur GaAs, le contact métallique est à base de nickel-germanium-or, couramment utilisé dans la littérature [117, 118]. Il a une barrière de potentiel avec le N-GaAs de 0,77 eV [117]. Les épaisseurs de Ni et Ge utilisées sont de 10 nm et celle de l'or est de 20 nm. Une diffusion des métaux de l'alliage dans le semi-conducteur est observée lorsqu'il est recuit à une température supérieure à son point eutectique ce qui assure l'obtention d'un contact ohmique. Le contact P-GaAs, quant à lui, est à base de titane platine, également majoritairement utilisé pour la réalisation de contact P [119, 120]. Le titane joue le rôle de couche d'accroche [120] et il possède également une faible barrière de potentiel avec le P-GaAs de 0,5 eV [119]. Les épaisseurs de ces deux métaux sont respectivement de 50 nm et 75 nm pour le titane et le platine.

Ensuite, la recharge est en titane et en or (respectivement de 50 nm et 250 nm) pour le premier empilement (structure PIN AlGaAs) et est déposée directement après le contact N. En revanche, pour l'empilement NIP à base de quaternaire, elle est déposée sur le même niveau que le contact P. De ce fait, les dépôts sont combinés ce qui donne un dépôt de titane, platine et d'or avec les épaisseurs respectives de 10 nm, de 50 nm et de 250 nm. Le platine permet d'empêcher la diffusion de l'or dans les matériaux III-V [121].

Dans le cas présenté ici, le recuit termine la réalisation des contacts. Cependant, selon certains procédés, le recuit peut avoir lieu après le dépôt du contact ou après celui de la recharge. Dans notre cas, il se fait dans un four de recuit thermique rapide (RTA, de l'anglais *rapid thermal annealing*). La montée en température se fait sous une atmosphère contrôlée et neutre. Un seul recuit à 395°C pendant 15 s, développé dans le laboratoire, est utilisé pour le contact P et N.

Pour résumer, les différents contacts utilisés selon les structures sont schématisés en figure III.4.



**Figure III.4:** Schémas des différents contacts selon les empilements : (a) empilement AlGaAs et (b) empilement quaternaire.

### 1.2.3 Gravure des mesas des structures épitaxiées

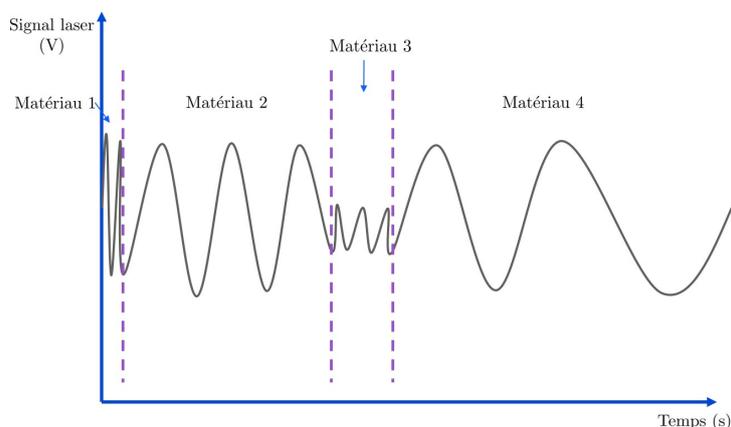
L'étape suivante est la gravure des mesas. Pour cela, un masque dur à base de diélectrique est déposé sur la totalité de la surface pour définir les zones à masquer qui seront le corps de la future LED. Le dépôt diélectrique est composé d'une bicouche de SiN et SiO<sub>2</sub>.

Le dépôt des diélectriques est réalisé dans un équipement de dépôt chimique en phase vapeur

assisté par plasma (PECVD de l'anglais *plasma-enhanced chemical vapor deposition*) à 280°C. L'épaisseur du SiN est de 50 nm et celle du SiO<sub>2</sub> est adaptée en fonction de l'épaisseur de l'empilement III-V à graver. Dans les cas présentés ici, elle est fixée à 250 nm. Une fois que les motifs à traiter sont définis par photolithographie, la bicouche est gravée à travers une résine positive. Cette gravure est réalisée par plasma ICP avec des gaz fluorés (porte-substrat à 60°C) en deux temps : CHF<sub>3</sub> puis SF<sub>6</sub> quand il reste une dizaine de nanomètres de SiO<sub>2</sub> afin que le GaAs ne soit pas endommagé. En effet, le plasma le CHF<sub>3</sub> [122] utilisé pour graver le SiO<sub>2</sub> peut impacter le GaAs, alors qu'un plasma de SF<sub>6</sub> (utilisé pour la gravure du SiN et SiO<sub>2</sub> [123, 124]) est inerte sur le GaAs.

Après le retrait résine, les couches III-V sont gravées à 20°C (température du porte-substrat) en ICP en utilisant seulement des gaz chlorés ( SiCl<sub>4</sub> [125] et BCl<sub>3</sub> [126]).

Une détection de fin d'attaque (DFA) est présente sur les deux bâtis ICP et permet de suivre en temps réel la gravure par interférométrie du faisceau laser réfléchi sur la surface de la plaque. Un détecteur récupère un signal sinusoïdal à partir des interférences entre un faisceau, provenant d'un laser émettant à 675 nm, réfléchi à la surface du matériau à graver et la couche sous-jacente. Une modification de la pente du signal indique donc un changement de couche comme illustré en figure III.5 tandis que les oscillations indiquent les profondeurs gravées.



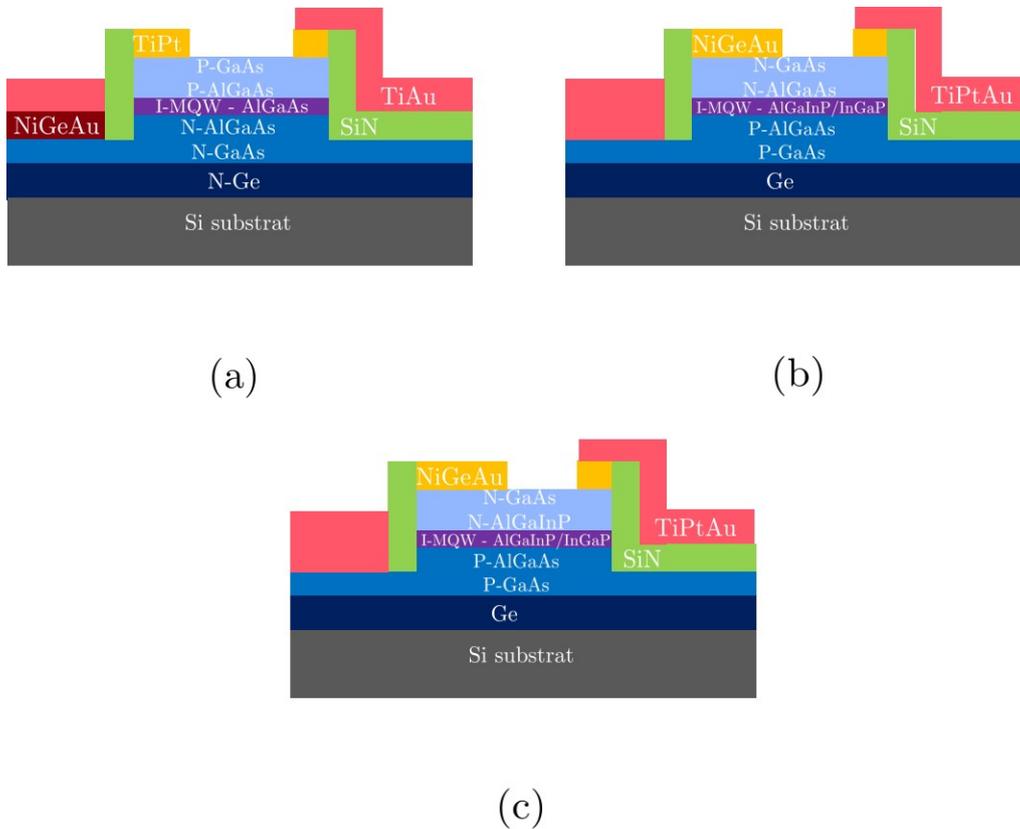
**Figure III.5:** Exemple de profil de la DFA.

#### 1.2.4 Passivation des flancs gravés

Les flancs des LEDs sont le lieu des recombinaisons de surface, explicitées dans la section I.2.1. Pour limiter ces recombinaisons, il est nécessaire de passiver les flancs, c'est-à-dire déposer une couche de diélectrique sur ces zones gravées. Elle est réalisée par un dépôt SiN [127, 128] de passivation standard utilisée dans le laboratoire. Le SiN doit couvrir de manière uniforme les flancs de la LED. Pour les trois structures, une épaisseur de 200 nm de SiN est déposée à 280°C par PECVD avec comme précurseurs du SiH<sub>4</sub> et du N<sub>2</sub>.

Ensuite ce dépôt est ouvert par une gravure sèche sur les zones à contacter et sur la sortie optique de la LED. La gravure du SiN se fait avec un plasma SF<sub>6</sub> dans le même bâti ICP que celui utilisé pour la gravure du masque dur et équipé d'un suivi DFA.

Pour résumer les étapes décrites précédemment, les procédés élaborés pour chaque structure sont très similaires. Cependant la gravure des mesas est l'étape critique puisqu'elle diffère selon l'empilement. Les trois structures après fabrication, développées au chapitre précédent, sont schématisées en coupe en figure III.6.



**Figure III.6:** Structures LEDs réalisées : (a) structure AlGaAs, (b) structure quaternaire B et (c) structure quaternaire C.

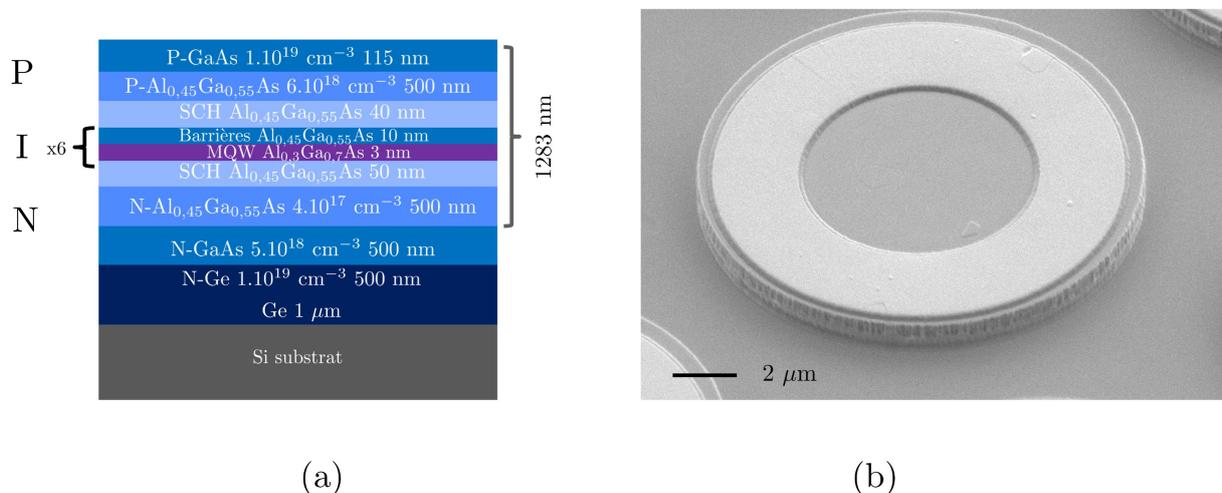
## 2 Élaboration des LEDs

### 2.1 Structure AlGaAs sur Ge/Si

#### 2.1.1 Gravure des mesas des LEDs AlGaAs

Pour graver l'empilement rappelé en figure III.7(a), le choix de la chimie de plasma s'est porté sur un plasma à base de  $\text{SiCl}_4$ . Les rugosités des flancs et du fond de gravure sont observées afin d'évaluer si la gravure obtenue est compatible avec la morphologie souhaitée des LEDs. L'observation au MEB de la gravure des mesas est illustrée à la figure III.7(b). Les flancs apparaissent légèrement rugueux. Ce qui pourrait favoriser les recombinaisons non radiatives comme expliqué à la section I.2.1. Ce phénomène n'est pas désiré, mais l'objectif étant de réaliser une preuve de concept, cela peut convenir. Le fond de gravure est bien lisse et montre une faible rugosité. Une mesure de marche est également réalisée et montre des mesas de 1370 nm de haut. Cela signifie que 200 nm de 500 nm de la couche de N-GaAs ont été gravés, ce qui est tout à fait acceptable pour réaliser un contact sur cette couche. Ce dernier sera discutée dans le paragraphe

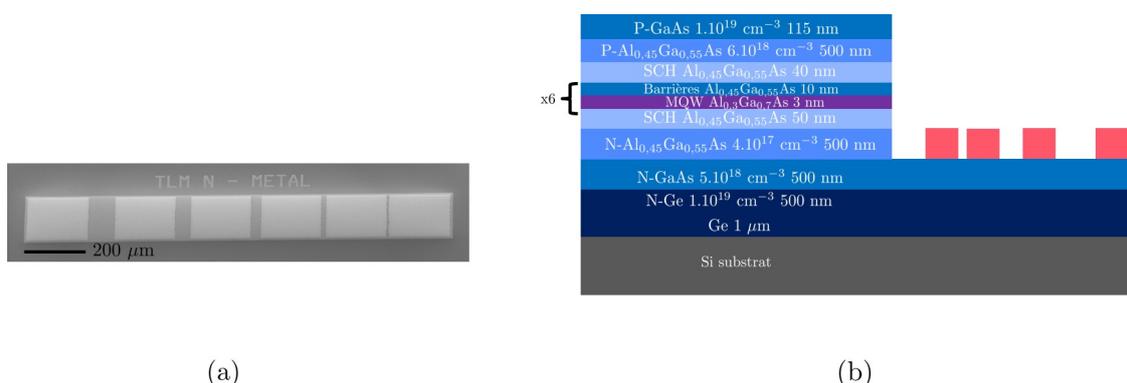
suivant.



**Figure III.7:** (a) Schéma de la structure AlGaAs sur Ge/Si et (b) image MEB des flancs de LED après retrait du masque dur.

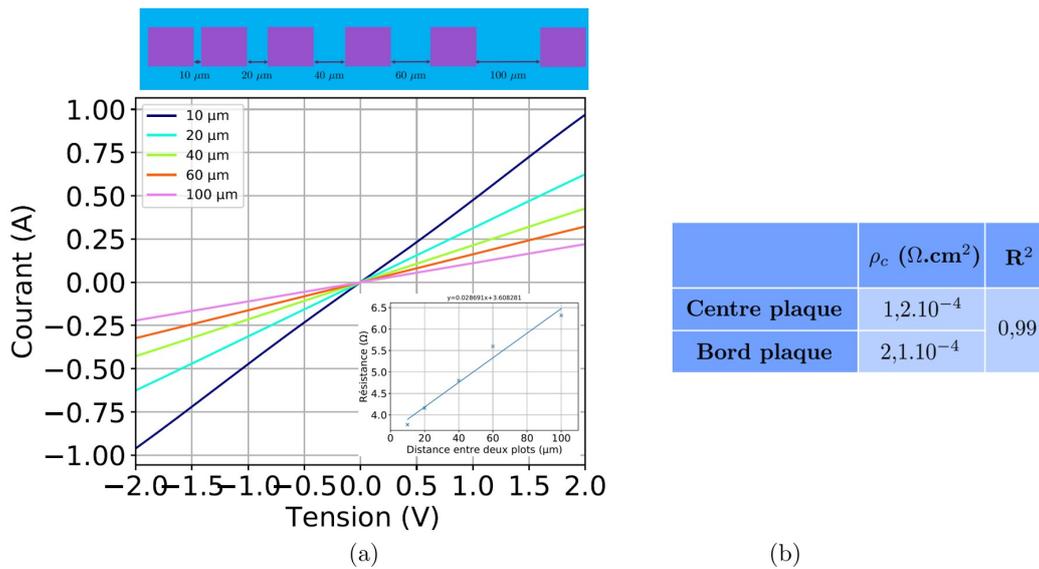
### 2.1.2 Évaluation du contact N

Une fois l'élaboration des LEDs terminée, la résistivité de contact est mesurée à l'aide de motifs de tests TLM, comme le montre la figure III.8. La méthode de mesure et d'obtention de la résistivité est détaillée dans la littérature [129]. Cette mesure permet de quantifier la qualité du contact et du recuit, et indique également si un composant a subi un auto-échauffement avec une forte valeur de résistivité de contact.



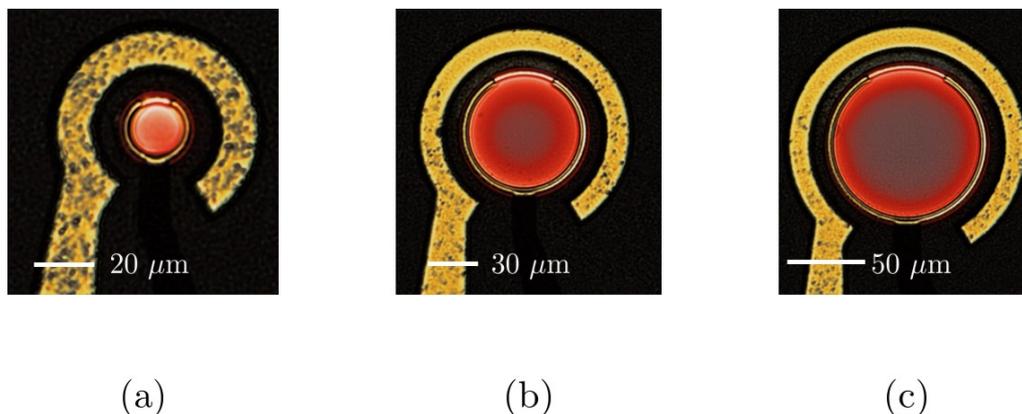
**Figure III.8:** (a) Image MEB des motifs TLM-N et (b) vue en coupe des TLM.

La figure III.9 indique les résultats TLM du contact N métal. La valeur de  $R^2$  indiquée dans le tableau de la figure III.9(b) correspond au coefficient de corrélation du graphique en encart en figure III.9(a). Cette valeur est donc essentielle et estime l'indice de confiance de la mesure. La résistivité totale mesurée vaut  $1,6.10^{-4} \Omega.\text{cm}^2$  pour le bord et le centre de la plaque.



**Figure III.9:** (a) Courbes  $I(V)$  d'une bande TLM avec une résistivité extraite de  $1,2.10^{-4} \Omega.cm^2$  et (b) tableau récapitulatif des valeurs de résistivité du contact N-GaAs sur la plaque.

Sur cette première version du masque, les TLM-P ne sont pas exploitables à cause d'un problème de conception de masque : le masque a été par la suite modifié. Les résultats préliminaires électro-optiques des LEDs AlGaAs sont montrés en figure III.10. Ces images permettent d'estimer la diffusion latérale des porteurs à environ  $15 \mu m$ .



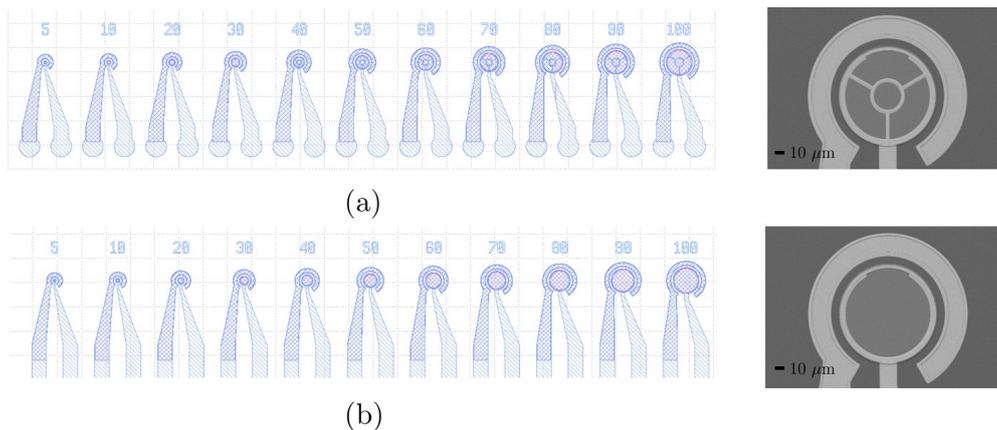
**Figure III.10:** LEDs AlGaAs sous une tension de 1,8 V avec différents diamètres : (a)  $20 \mu m$ , (b)  $70 \mu m$  et (c)  $100 \mu m$ .

En effet, sur les LEDs de taille supérieure à  $30 \mu m$ , une zone non allumée est observée là où les porteurs ne sont pas parvenus (cf. figure III.10(b) et (c)). Afin de favoriser la diffusion des porteurs sur la totalité de la surface de la LED, une amélioration de la géométrie du contact supérieur est faite. Un motif en croix a été ajouté sur celui-ci à une distance de  $15 \mu m$  de l'anneau circulaire ce qui peut permettre d'avoir une surface totalement allumée pour les LEDs jusqu'à  $80 \mu m$ . Également, suite aux problèmes de mesures sur les motifs TLM-P, des modifications ont été apportées et sont montrées dans le paragraphe suivant.

## 2.2 Structures quaternaires B et C

Les différentes géométries de contacts présentes sur une cellule après modifications du masque sont reportées en détail en figure III.11 :

- contact métallique croix, cf. figure III.11(a),
- contact métallique anneau, cf. figure III.11(b).



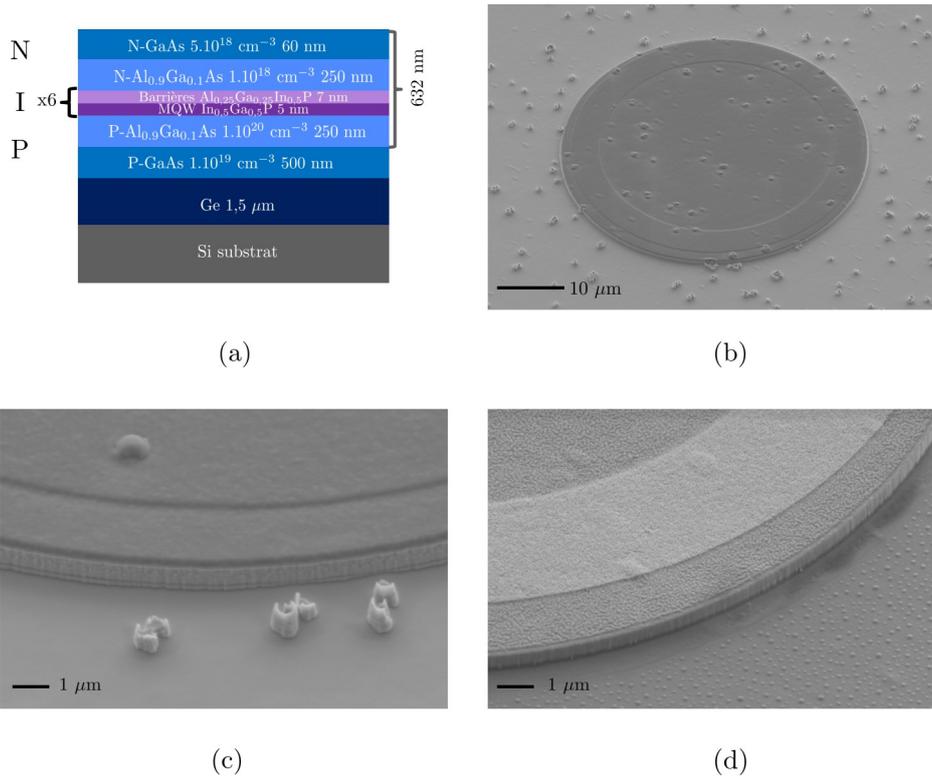
**Figure III.11:** LEDs de tailles variables avec différents contacts supérieurs : (a) contact métallique en croix et (b) contact métallique en anneau.

Ces différentes combinaisons de contact supérieur permettent ainsi de discrétiser l'effet de chacun par rapport à la référence qui est le contact métallique en anneau (cf. figure III.11(b)) étudié pour les LEDs AlGaAs. Ainsi pour une taille de LED donnée, une comparaison des performances des LEDs et de l'apport du contact en croix sur la diffusion des porteurs peut être faite et sera présentée dans la section IV.3.

### 2.2.1 Structure quaternaires B

#### i Gravure des mesas des LEDs quaternaire B

La structure, rappelée en figure III.12(a), a été gravée, cette fois-ci avec un plasma ICP à base de  $\text{BCl}_3$ . Des amas sont présents sur la surface de l'échantillon. Ils sont dûs soit à la croissance soit à l'intégration de la couche de germanium (cf. section II.7.1). En cours de gravure, les amas masquent une partie de la structure comme le montre l'image MEB en figure III.12(b). De ce fait, le fond de gravure n'est pas uniforme. Concernant les flancs de gravure, ils sont assez rugueux sur Ge/Si et Si (cf. figures III.12(b), (c) et (d)) comme pour l'empilement précédent à base d'AlGaAs. La marche mesurée est de 725 nm. Ainsi, 100 nm de la couche P-GaAs ont été gravés sur 500 nm ce qui est acceptable pour réaliser un contact sur cette couche. Les contacts, notamment le contact P réalisé sur la couche où la gravure s'est arrêtée, sont étudiés dans le paragraphe suivant.



**Figure III.12:** (a) Schéma de la structure quaternaire B. Images MEB des flancs de LEDs avant retrait du masque dur sur (b) et (c) Ge/Si et (d) Si.

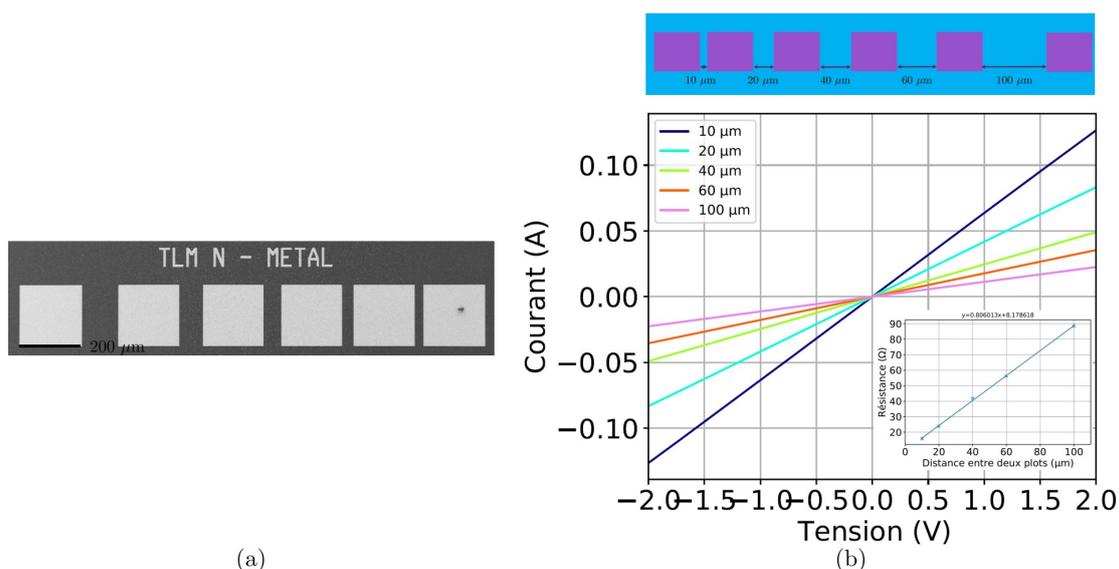
## ii Évaluation des contacts de la structure B

La résistivité des contacts P et N a pu être évaluée par TLM comme expliqué précédemment. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.1.

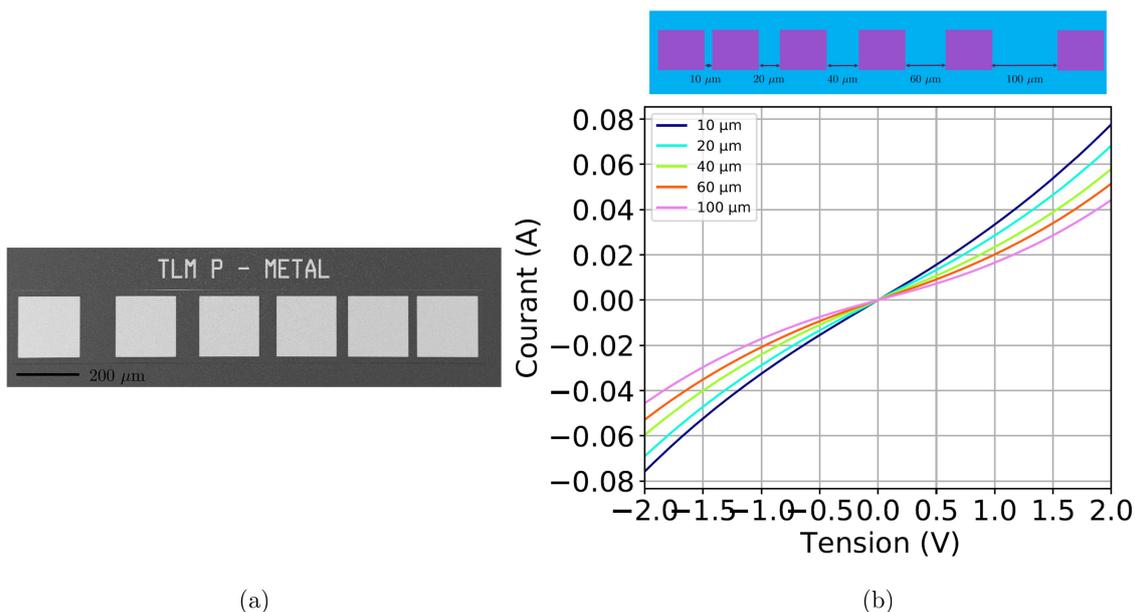
		$\rho_c$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R^2$
<b>Contact N</b>	Centre plaque	$4,2 \cdot 10^{-5}$	0,99
	Bord plaque	$2,4 \cdot 10^{-5}$	

**Tableau III.1:** Tableau récapitulant les résistivités des contacts N au bord et au centre de la plaque sur Ge/Si.

Concernant le contact N, NiGeAu, sa résistivité vaut en moyenne  $3,3 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$  ce qui est dans l'ordre de grandeur des résistivités standard obtenues au laboratoire et proche de la structure B sur Si ( $2,6 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Une image MEB d'une bande TLM et les courbes I(V) correspondantes sont en figure III.13.



**Figure III.13:** (a) Image MEB d'une bande TLM du contact N et (b) courbes  $I(V)$  d'une bande TLM avec une résistivité extraite de  $4,2 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$  sur Ge/Si.



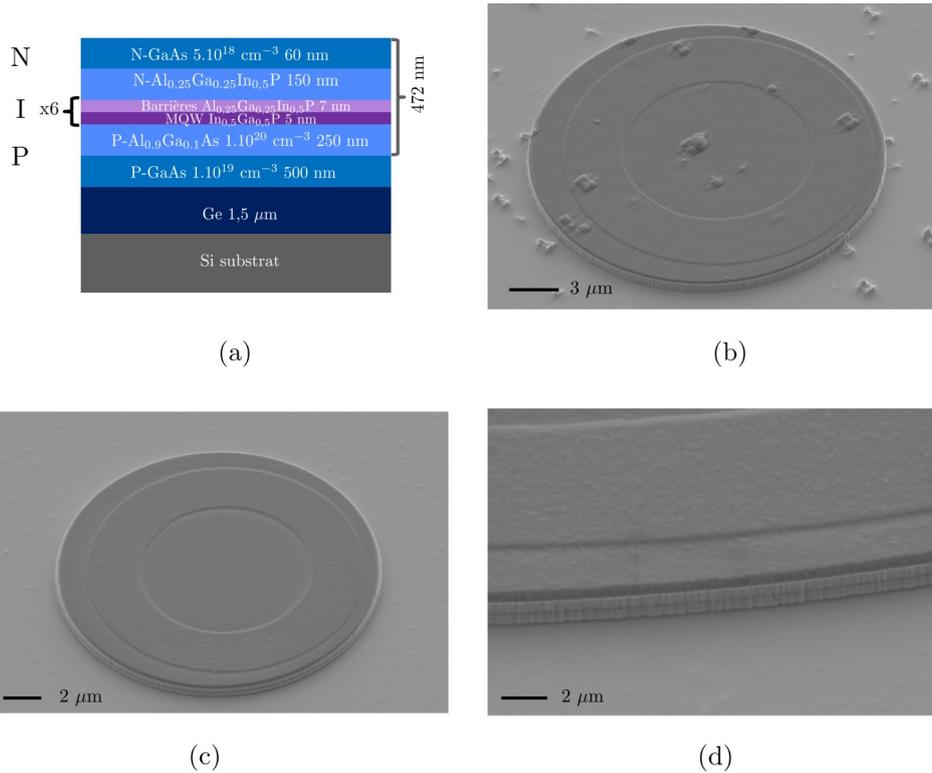
**Figure III.14:** (a) Image MEB d'une bande TLM du contact P et (b) courbes  $I(V)$  d'une bande TLM sur Ge/Si.

Ensuite, le contact P à base de TiPtAu, les caractérisations TLM présentent un comportement Schottky pouvant provenir des amas de croissance qui peuvent altérer la qualité du contact P. Aucune résistivité n'a pu être extraite de ce contact. En revanche, les LEDs réalisées directement sur silicium présentant moins d'amas (cf. figure II.38(d)) ont un contact P ohmique avec des courbes linéaires. La résistivité du contact P sur silicium est de  $5,8 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Une image MEB d'une bande TLM et les courbes  $I(V)$  correspondantes sont en figure III.14.

### 2.2.2 Structure quaternaire C

#### i Gravure des mesas des LEDs quaternaire C

Concernant cette structure, schématisée en figure III.15(a), réalisée après celle présentée ci-dessus, la même chimie de gravure a été utilisée, c'est-à-dire  $\text{BCl}_3$  avec une calibration DFA. Les flancs sont rugueux et l'empilement présente également des amas de croissance comme pour la structure précédente uniquement pour Ge/Si (cf. figures III.15(b), (c) et (d)). Une hauteur de marche a été mesurée à 680 nm, donc 40 nm de la couche P-GaAs ont été gravés.



**Figure III.15:** (a) Schéma de la structure quaternaire C. Images MEB des flancs de LEDs avant retrait du masque dur sur (b) Ge/Si et (c) et (d) GaAs.

#### ii Évaluation des contacts des LEDs quaternaire C

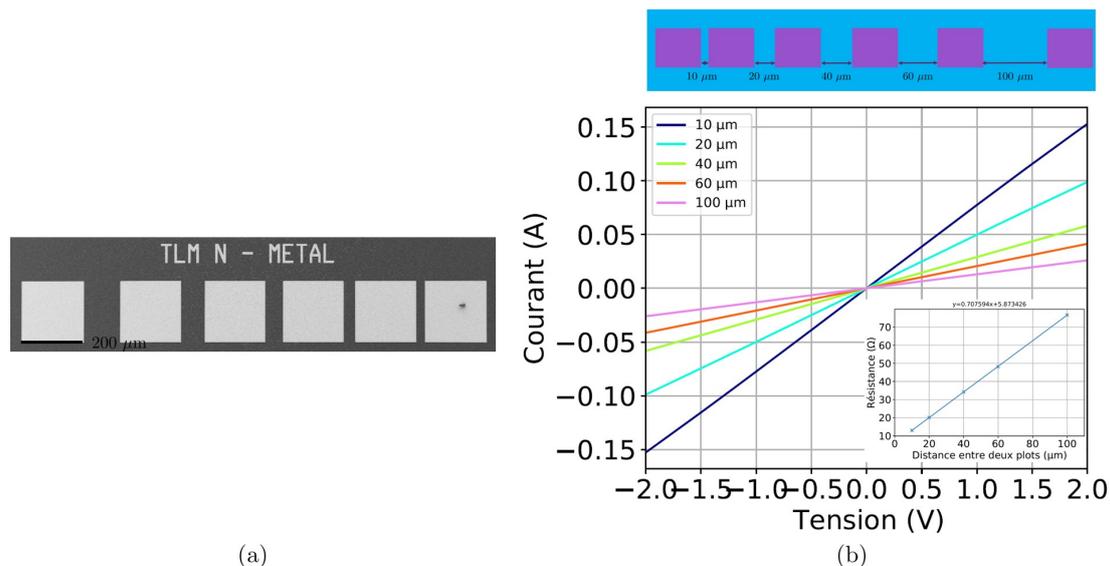
Une fois que les étapes technologiques ont été réalisées, la résistivité des contacts N et P est mesurée (cf. tableau III.2).

		$\rho_c$ ( $\Omega.\text{cm}^2$ )	$R^2$
<b>Contact N</b>	Centre plaque	$2,4.10^{-5}$	0,99
	Bord plaque	$9,4.10^{-6}$	

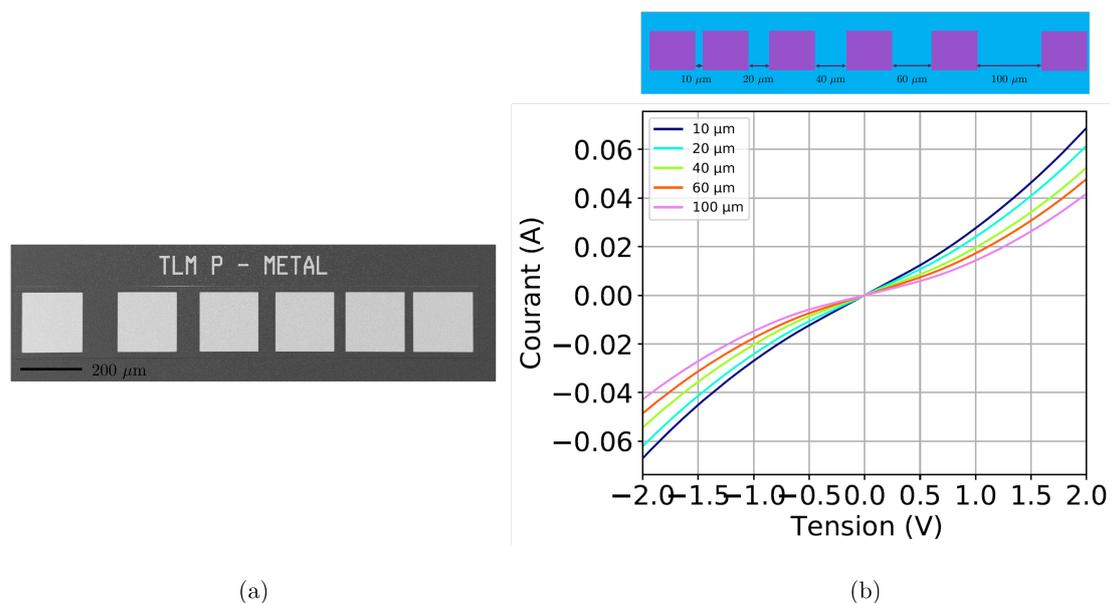
**Tableau III.2:** Tableau récapitulatif des résistivités des contacts N au bord et au centre de la plaque sur Ge/Si.

La résistivité du contact N vaut en moyenne  $1,7.10^{-5} \Omega.\text{cm}^2$  sur toute la plaque ce qui est

du même ordre de grandeur que pour l'empilement précédent. Le contact P a comme pour la structure B un comportement Schottky probablement dû aux amas présent à la surface : la résistivité de contact ne peut pas être extraite. A titre de comparaison avec les résistivités obtenues sur la plaque GaAs, une résistivité de  $3,2 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$  est mesurée pour le contact N. Ainsi, aucune variation significative de résistivité entre les deux types de substrat n'est observé pour le contact N. En revanche, aucune résistivité n'a pu être extraite pour le contact P sur GaAs.



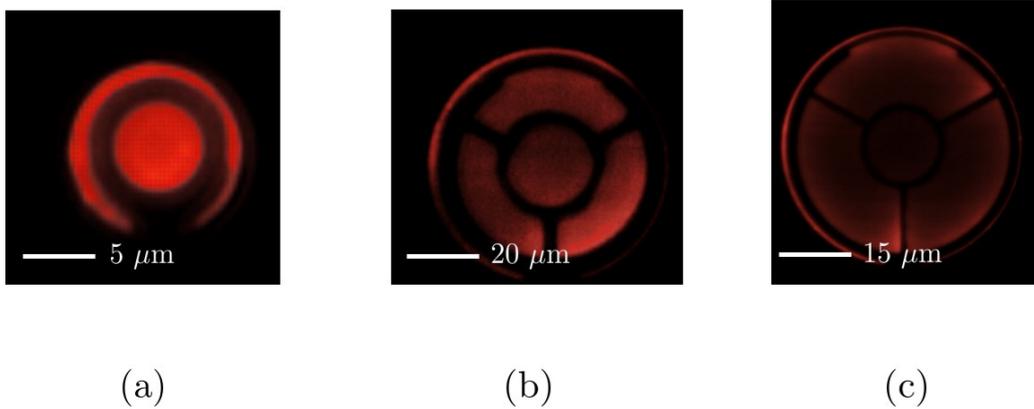
**Figure III.16:** (a) Image MEB d'une bande TLM du contact N et (b) courbes  $I(V)$  d'une bande TLM avec une résistivité extraite de  $2,4 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$  sur Ge/Si.



**Figure III.17:** (a) Image MEB d'une bande TLM du contact P et (b) courbes  $I(V)$  d'une bande TLM sur Ge/Si.

Concernant la problématique de diffusion des porteurs explicitée à la figure III.10, le contact

en croix semble avoir résolu ce problème pour certaines LEDs, comme l'illustre la figure III.18. En effet, pour la LED de  $40\ \mu\text{m}$  en figure III.18(b), il n'y a plus de zone non allumée. Cependant, cette solution n'est pas suffisante pour les LEDs avec un diamètre important comme le montre la figure III.18(c) où la LED de  $100\ \mu\text{m}$  possède une zone au centre non allumée). Les performances optiques entre les motifs en croix et en anneau seront discutées en section IV.3.



**Figure III.18:** LED structure C sur Ge/Si sous une tension de 1,8 V pour trois diamètres différents : (a)  $5\ \mu\text{m}$ , (b)  $40\ \mu\text{m}$  et (c)  $100\ \mu\text{m}$ .

L'ajout du motif en croix permet ainsi d'améliorer la diffusion des porteurs sur toute la surface de la LED mais est limité au-delà de  $70\ \mu\text{m}$  de diamètre. L'intégration d'un contact à base d'ITO permet ainsi de s'affranchir de ce problème de diffusion sur les LEDs de plus grandes tailles et est également essentiel pour la réduction de la taille de la LED, où l'élaboration d'un contact métallique sera difficile.

### 3 Contact ITO sur une couche N-GaAs

La problématique de diffusion des porteurs sur toute la surface émettrice de la LED peut être en partie résolue par un matériau conducteur et semi-transparent déposé sur la totalité de la surface supérieure de la LED. Les contacts à base d'oxydes transparents conducteurs (TCOs, de l'anglais *transparent conductive oxides*) répondent à ce besoin. Ils peuvent être à base d'ITO, d'oxyde d'étain dopé au fluor, de  $\text{TiO}_2$  anatase dopé au niobium ou encore d'oxyde de zinc dopé. L'ITO est le plus couramment utilisé dans l'industrie du fait de sa haute conductivité ( $10^{-4}\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ) et de sa transparence élevée (90 % sur du verre) [130, 131]. Cependant l'ITO présente plusieurs inconvénients comme son coût (cf. figure I.13), sa toxicité, sa forte rugosité et son instabilité [132].

Ces contacts sont également utiles pour réduire la taille de la LED, lorsqu'un contact métallique ne peut plus être déposé sur de très petites surfaces.

Dans cette étude, l'ITO a été déposé par pulvérisation cathodique selon un procédé standard développé dans le laboratoire. C'est une combinaison d'oxyde d'indium  $\text{In}_2\text{O}_3$  et d'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  (respectivement à 90 % et 10 %). La qualité de la couche d'ITO joue un rôle essentiel pour ce contact et également pour sa transparence. La technique utilisée est cruciale parce qu'un dépôt par pulvérisation permet d'obtenir un dépôt de meilleure qualité par rapport à un dépôt

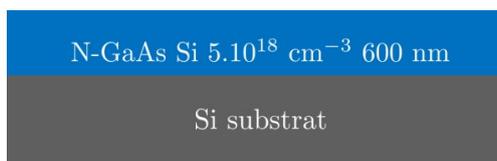
par évaporation par exemple [131, 133]. La température et l'atmosphère environnantes lors du recuit du contact influencent également la morphologie de surface de la couche et ses propriétés électro-optiques.

Le phénomène de recombinaisons dans l'ITO se fait par la formation de lacunes d'oxygène ce qui permet d'obtenir deux électrons par lacune [131, 134, 135] :



Avec un recuit sous air, ces lacunes sont moins présentes, ce qui entraîne une hausse de la résistivité électrique. En revanche, l'augmentation importante de la concentration de porteurs dans le contact dégrade sa transparence optique. Il faut donc trouver un compromis entre conduction électrique et transparence du contact. L'ITO utilisé ici est recuit sous une atmosphère neutre,  $N_2$ .

Pour étudier et optimiser l'ITO, nous travaillerons ici avec une couche de contact N-GaAs sur Si (cf. figure III.19). Elle va simuler le contact N supérieur des LEDs de type NIP des structures B et C, c'est-à-dire avec la couche de contact N constituant également la fenêtre de sortie d'émission de la LED.



**Figure III.19:** Schéma de l'empilement utilisé pour développer le contact ITO.

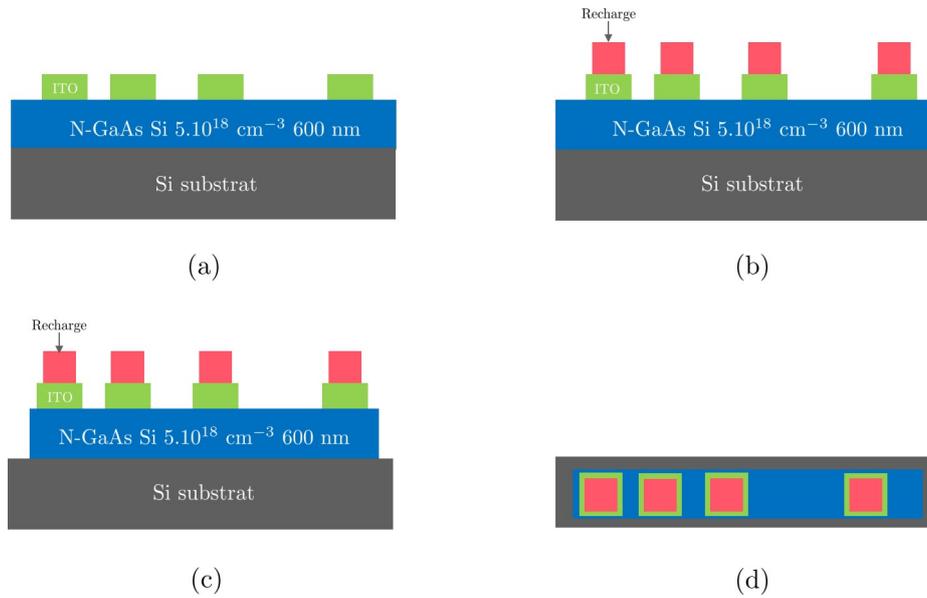
Pour toute l'étude, certains paramètres sont restés fixes et sont décrits ci-dessous. La couche N-GaAs est dopée à  $5.10^{18} \text{ cm}^{-3}$  avec du silicium. L'épaisseur du contact ITO est de 100 nm. La recharge est constituée d'un empilement de titane, de platine et d'or avec des épaisseurs respectives de 10 nm, 45 nm et 150 nm. Les mesures TLM sont réalisées sur un banc de mesure avec quatre pointes ce qui permet de s'affranchir de la résistance des pointes. Pour les mesures de transparence, un substrat de saphir est utilisé. La transparence étant dépendante de la longueur d'onde, seule sa valeur dans la gamme de 645 nm et 655 nm (rouge) est d'intérêt.

Dans cette section, l'élaboration du contact ITO avec un masque de motifs TLM est présentée. Puis dans une deuxième partie, l'intégration du contact dans les étapes technologiques d'un procédé LED est étudiée.

### 3.1 Élaboration du contact ITO sur N-GaAs

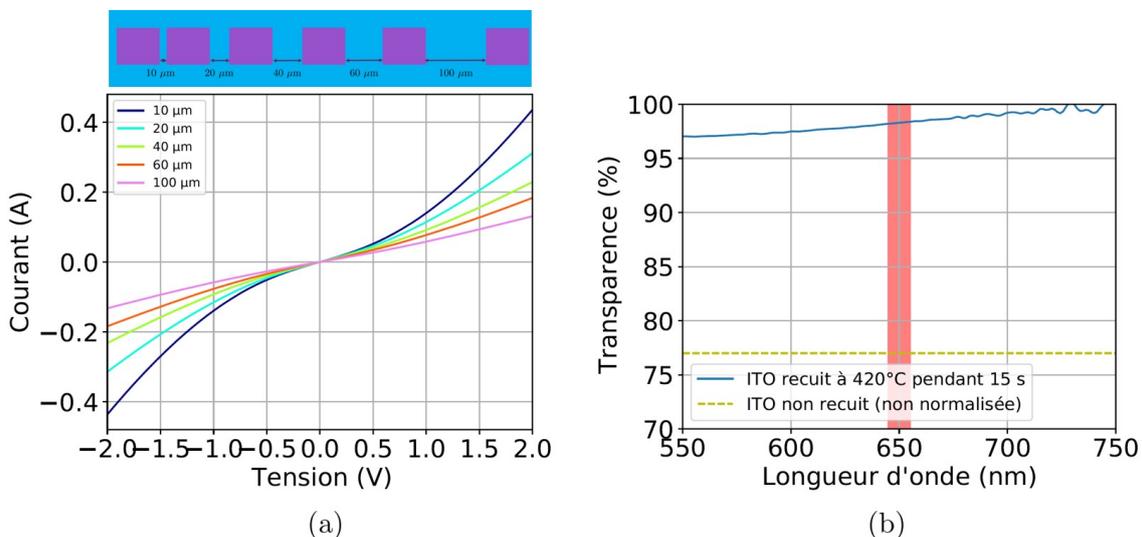
#### 3.1.1 Premiers essais du contact ITO

Tout d'abord, un essai de contact ITO directement sur la couche N-GaAs est réalisé. Les étapes technologiques pour obtenir ce contact sont schématisées sur la figure III.20.



**Figure III.20:** Schéma des étapes technologiques pour réaliser les motifs TLM pour le contact ITO sur N-GaAs : (a) dépôt de l'ITO et recuit du contact, (b) dépôt de la recharge Ti/Pt/Au et (c) gravure des mesas.

Le dépôt de l'ITO est réalisé par un dépôt physique en phase vapeur (PVD, de l'anglais *physical vapor deposition*), cf. figure III.20(a). Il est structuré par le procédé de retrait de résine. L'ITO est recuit à  $420^\circ\text{C}$  pendant 15 s, recuit standard utilisé dans le laboratoire pour un contact métallique sur une couche N-GaAs. Ensuite, vient le dépôt de la recharge, comme schématisé en figure III.20(b). Enfin, une gravure de mesa autour de chaque ligne de motif TLM est réalisée par voie chimique (cf. figure III.20(c)). La gravure du GaAs est faite avec une solution à base d'acide bromique HBr, de peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  et d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  suivant une dilution en volume de 1/1/10 pendant 60 s. Cela permet d'obtenir des résultats fiables proches du modèle TLM.

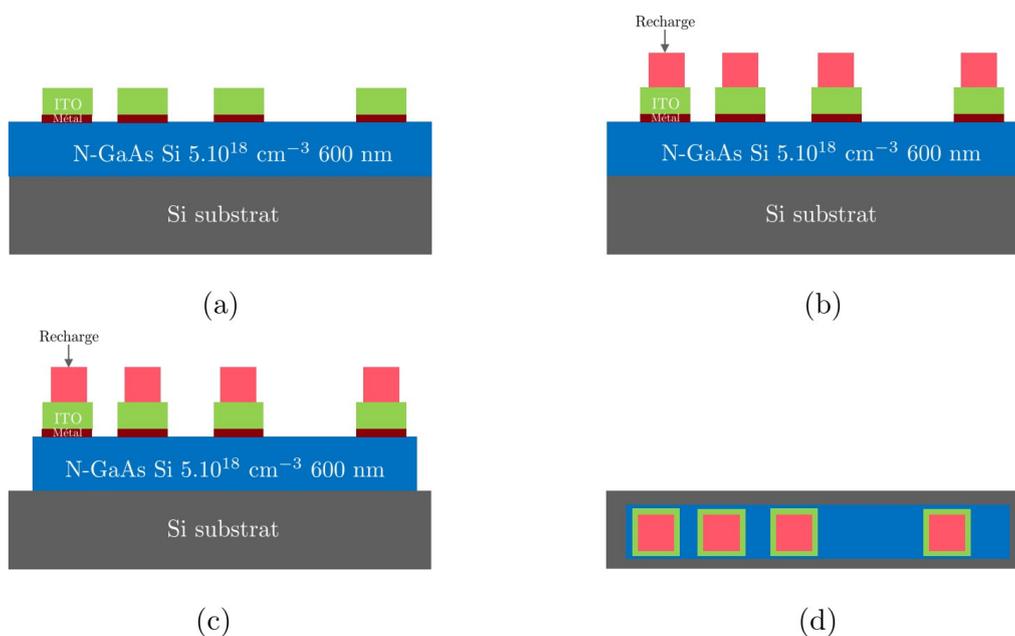


**Figure III.21:** Courbes (a)  $I(V)$  du TLM ITO sur N-GaAs et (b) de transparence de l'ITO sur saphir. L'ITO a une épaisseur de 100 nm et est recuit à  $420^\circ\text{C}$  pendant 15 s.

Un échantillon pour la mesure de transparence est également réalisé. L'ITO est directement déposé sur du saphir puis recuit à 420°C pendant 15 s. Les résultats de résistivité et de transparence sont présentés en figure III.21. Les différentes courbes I(V) des motifs TLM (cf. figure III.21(a)) montrent un comportement Schottky du contact ITO. Par conséquent, aucune résistivité ne peut être extraite par cette technique. La transparence est tracée sur la figure III.21(b). Elle vaut 98 % à 650 nm, valeur la plus élevée d'après la littérature [131].

### 3.1.2 Intégration d'une fine couche métallique avant l'ITO

Concernant la résistivité entre le semi-conducteur et la couche d'ITO seul, les résultats obtenus ne correspondent pas à un contact exploitable. En se basant sur une étude de contact ITO sur N-GaAs réalisée au laboratoire, la solution visant à inclure une fine couche de métal inférieure à 10 nm entre le GaAs et l'ITO, permet d'obtenir un contact ohmique. Cependant cela impacte la transparence. Les étapes technologiques de cette nouvelle séquence sont schématisées en figure III.22.



**Figure III.22:** Schéma des étapes technologiques pour réaliser les motifs TLM pour le contact ITO sur N-GaAs : (a) dépôt de l'alliage NiGeAu, l'ITO et recuit du contact, (b) dépôt de la recharge Ti/Pt/Au et (c) gravure des mesas.

La fine couche de métal ajoutée avant l'ITO correspond à un alliage de nickel, germanium et or, alliage déjà utilisé pour le contact N. Il a pour épaisseur : 3 nm de nickel, 2 nm de germanium et 2 nm d'or. Ces épaisseurs ont été choisies afin de garder les mêmes phénomènes de diffusion par rapport aux épaisseurs standards (10 nm, 10 nm et 20 nm) tout en ayant une transparence satisfaisante.

#### i Étude de l'impact de la préparation de surface du GaAs avec le contact ITO

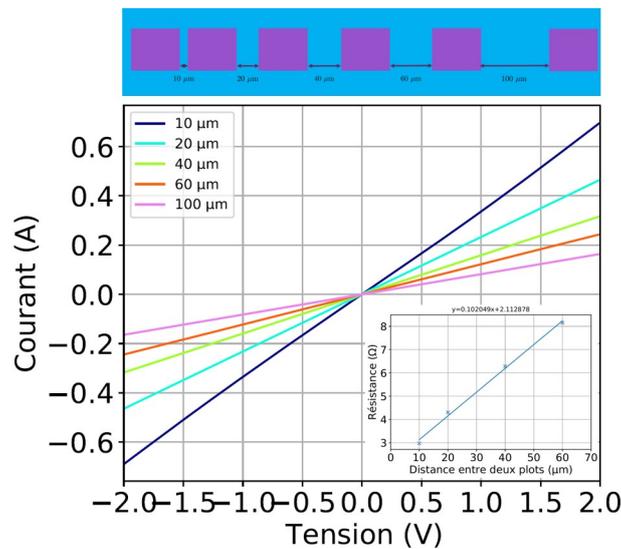
Différentes préparations de surface de type chimique (solution humide) ou plasma (solution sèche) peuvent être utilisées. L'approche retenue dans ce cas pour la voie humide est l'acide

chlorhydrique HCl ou l'acide fluorhydrique HF en solution tamponnée (BOE de l'anglais *buffered oxide etch*). Pour la voie sèche, un plasma de dioxygène O<sub>2</sub> (pour forcer l'oxydation de surface) ou un plasma d'argon Ar *in-situ* de l'équipement du dépôt métal sont utilisés. Un échantillon sans préparation de surface a été réalisé comme référence. Les résultats sont présentés dans le tableau III.3.

Préparation de surface	Contact	Recuit T(°C) / temps(s) sous N <sub>2</sub>	Recharge	$\rho_c$ ( $\Omega.cm^2$ )	R <sup>2</sup>
HCl - 10%	NiGeAu/ITO ((3/2/2)/100 nm)	420/15	Ti/Pt/Au (10/45/150 nm)	$2,2.10^{-5}$	0,99
BOE - 7:1				$1,6.10^{-5}$	
Plasma in-situ				$2,1.10^{-5}$	
Sans préparation de surface				$9,8.10^{-6}$	
O <sub>2</sub>				<b>Schottky</b>	

**Tableau III.3:** Tableau récapitulatif de l'influence des paramètres des différentes préparations de surface sur un contact NiGeAu/ITO recuit à 420°C pendant 15 s.

Les préparations de surface, chimique et plasma, permettent d'obtenir un contact ohmique dont la résistivité varie entre 1 et  $2.10^{-5} \Omega.cm^2$  sauf dans le cas de la préparation de surface par plasma O<sub>2</sub> où le contact est Schottky car la surface est oxydée avant le dépôt. La figure III.23 présente les courbes I(V) pour des motifs TLM avec une préparation de surface à base de HCl où le contact est ohmique. Aucune préparation de surface ne se démarque par la valeur de résistivité obtenue. Les courbes I(V) sont similaires entre les échantillons préparés avec l'HCl, le BOE, la gravure in-situ et l'échantillon sans préparation de surface.



**Figure III.23:** Courbes I(V) de motifs TLM sur l'échantillon ayant subi une préparation de surface de HCl 10 %. Le contact est composé de NiGeAu et d'ITO et il est recuit à 420°C pendant 15 s. La résistivité extraite de ce contact est de  $2,2.10^{-5} \Omega.cm^2$ .

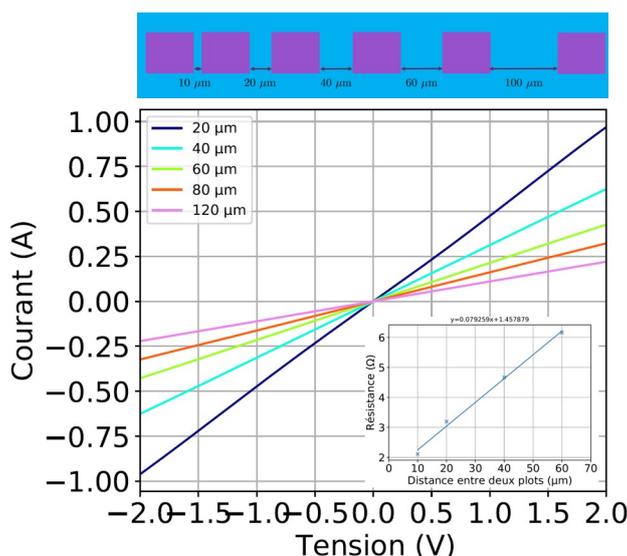
Néanmoins, pour obtenir une surface de contact propre et constante entre les différents échantillons, une chimie HCl sera systématiquement appliquée car elle permet de préparer de façon équivalente la surface du GaAs avant le dépôt et de graver les premiers nanomètres de GaAs, de l'ordre de 3 nm pour 60 s dans le bain HCl - 10 % en volume.

**ii Étude de l'impact du couple température-durée de recuit sur les performances de l'ITO**

Le recuit est un facteur clé dans la réalisation d'un contact comme expliqué précédemment. Différentes combinaisons de températures et durées de recuit sont étudiées et sont présentées dans le tableau III.4.

Préparation de surface	Contact	Recuit T(°C) /temps(s) sous N <sub>2</sub>	Recharge	$\rho_c$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	R <sup>2</sup>
HCl	NiGeAu/ITO ((3/2/2)/100 nm)	420/15s	Ti/Pt/Au (10/45/150 nm)	1,2.10 <sup>-5</sup>	0,99
		420/1 min		1,3.10 <sup>-5</sup>	0,99
		420/5 min		<b>Schottky</b>	
		420/10 min			
		420/20 min			
		275/20 min			

**Tableau III.4:** Tableau récapitulatif de l'influence des différents paramètres de recuit sur un contact NiGeAu/ITO.

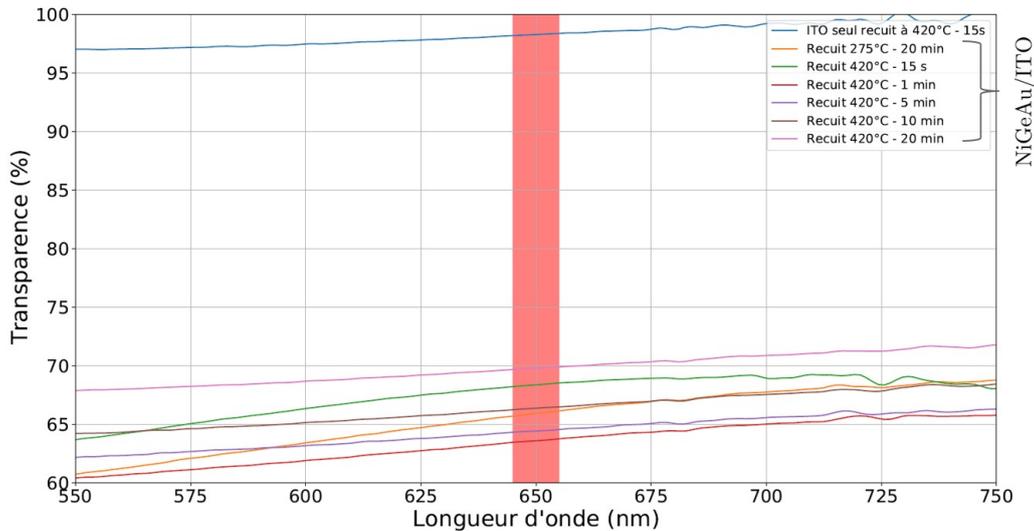


**Figure III.24:** Courbes I(V) de motifs TLM sur l'échantillon ayant été recuit à 420°C pendant 15 s. La résistivité extraite de ce contact est de 1,2.10<sup>-5</sup> Ω.cm<sup>2</sup>.

Seuls les recuits à 420°C pendant 15 s et 1 min montrent des contacts ohmiques avec des valeurs de résistivité proches de 1.10<sup>-5</sup> Ω.cm<sup>2</sup>. Le recuit à 420°C pendant 15 s permet de vérifier

la reproductibilité des résultats puisque sa valeur est proche de celle obtenue lors de l'étude de l'influence de la préparation de surface. Les autres combinaisons de températures et temps de recuit engendrent un contact Schottky sûrement dû à une diffusion trop importante de l'alliage NiGeAu dans le GaAs. La figure III.24 montre les courbes I(V) pour l'échantillon recuit à 420°C pendant 15 s.

En parallèle de la réalisation des échantillons TLM, des dépôts de NiGeAu/ITO sur saphir recuits aux différents temps et températures indiqués dans le tableau III.4 sont réalisés pour effectuer des mesures de transparence (cf. figure III.25).



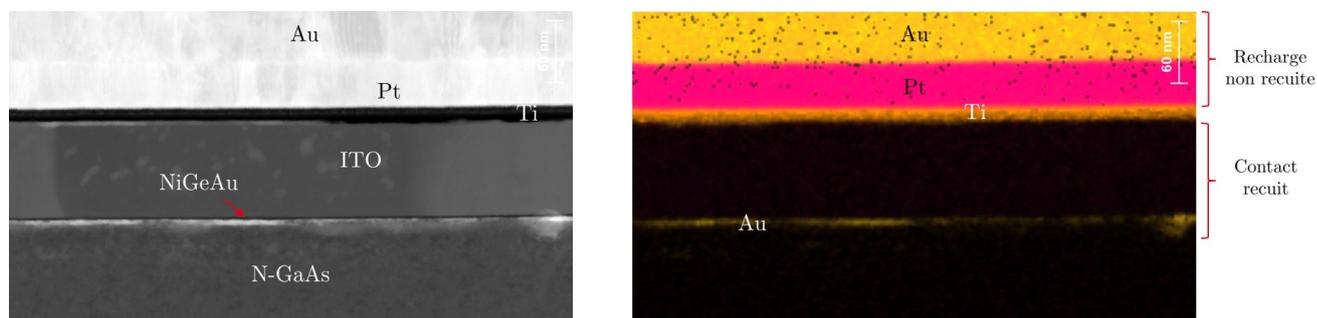
**Figure III.25:** Courbes de transparence pour différentes durées et températures de recuit pour un contact de NiGeAu/ITO et pour une couche d'ITO seule recuit à 420°C pendant 15 s.

Comme attendu, l'alliage NiGeAu diminue la transparence du contact avec l'ITO. Celle-ci oscille entre 63 et 70 % et est donc inférieure à celle du contact ITO seul (cf. figure III.21). La transparence maximale est obtenue pour l'échantillon recuit à 420°C pendant 20 min. Au vu des résultats électriques (contact ohmique avec une résistivité de  $1.10^{-5} \Omega.cm^2$ ), seuls les résultats des recuits à 420°C pendant 15 s et 1 min sont retenus avec des valeurs de transparence respectivement de 68 % et 63 % alors que pour l'ITO seul, la valeur est de 98 %. Le choix du temps de recuit final est celui de 15 s car il permet d'obtenir une transparence plus élevée et est compatible avec un recuit pour un contact N ohmique.

### iii Analyse chimique d'interface du contact NiGeAu/ITO recuit à 420°C pendant 15 s

Une analyse chimique par mesures EDX a été réalisée sur l'échantillon recuit à 420°C pendant 15 s. La figure III.26 montre des images STEM EDX de l'ensemble du contact et de la recharge. Le titane est la couche d'accroche de la recharge. Aucune diffusion de l'or n'est observée parce que le platine joue bien son rôle de barrière à la diffusion. L'épaisseur des métaux constituant la recharge est contrôlée et conforme à ce qui est attendu : 10 nm de titane, 45 nm de platine et 150 nm d'or. De l'or en dessous de l'ITO est visible sur cette figure et il correspond à celui

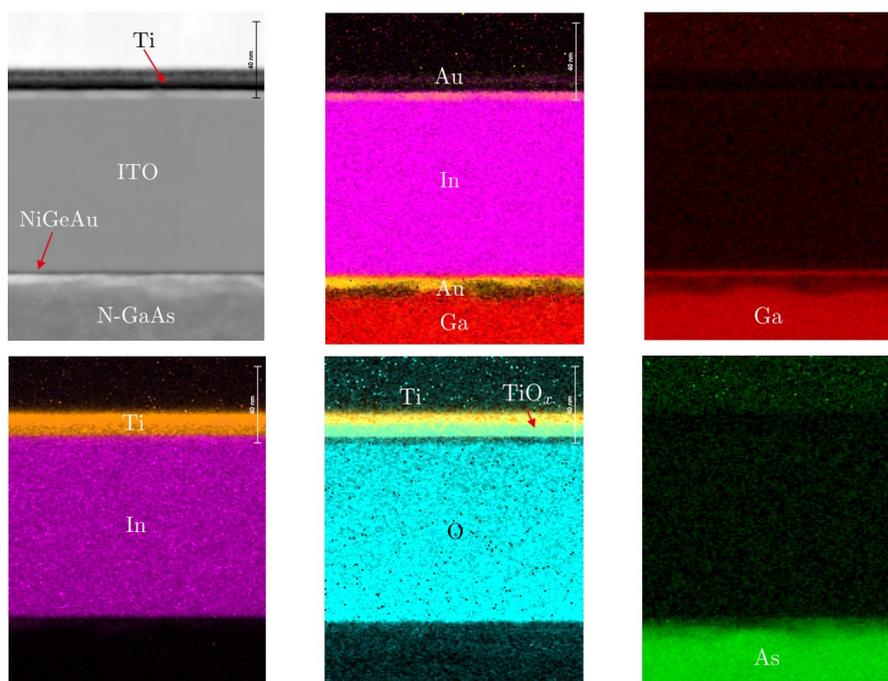
présent dans l'alliage NiGeAu. La figure III.27 montre également des images STEM EDX pour



**Figure III.26:** Images STEM-EDX du contact NiGeAu/ITO/recharge. Les éléments détectés par EDX sont : Au, Pt et Ti.

la zone contact NiGeAu/ITO. Des mesures d'épaisseurs ont été réalisées : l'alliage NiGeAu a une épaisseur comprise entre 9 et 10 nm sur l'échantillon analysé et celle de l'ITO est de 97 nm.

Plusieurs observations peuvent être faites à partir de ces images. Tout d'abord, une diffusion de l'or au dessus de l'ITO est observée et a dû se dérouler lors du recuit du contact. Puis, la fine couche métallique a diffusé dans la couche de GaAs ce qui est également observé lorsque ce contact est plus épais (cf. section III.1.2.2). Cette diffusion des espèces minimise l'effet de la préparation de surface sur la valeur de la résistance de contact. Enfin, la couche d'ITO semble homogène exceptée sur les derniers nanomètres avant la recharge où l'oxygène a totalement migré jusqu'au titane pour former un oxyde  $TiO_x$  (effet de pompage du titane). Cet oxyde de titane augmente la résistance d'accès et donc la résistivité du contact. Cependant, il n'a pas d'impact sur les performances du dispositif ni sur sa résistance série.



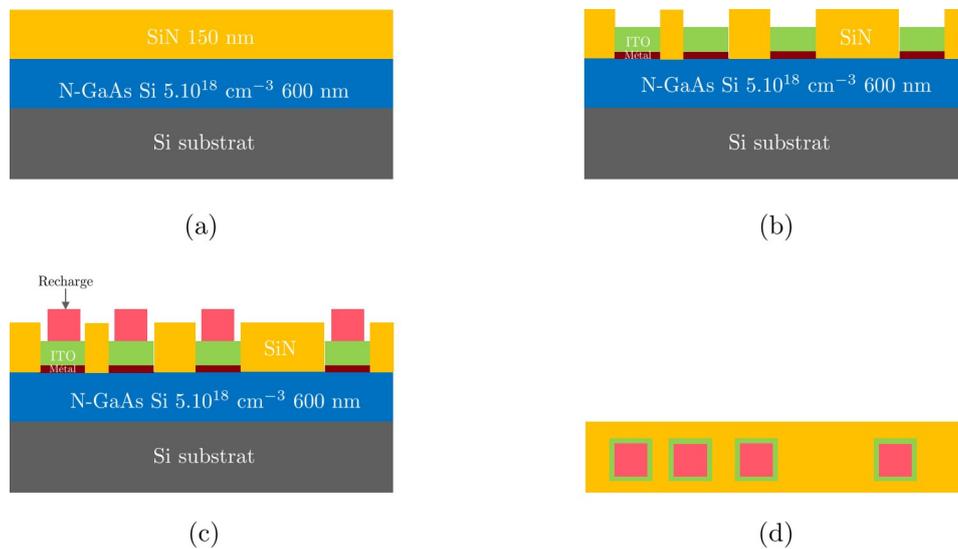
**Figure III.27:** Images STEM-EDX du contact NiGeAu/ITO. Les éléments détectés par EDX sont : Au, Ga, In, O, Pt et Ti.

### 3.2 Intégration du contact ITO N-GaAs dans le procédé LED

Le contact ITO sur N-GaAs devient donc déterminant dans le procédé technologique de fabrication des LEDs NID. Par conséquent, ce contact a mérité une attention particulière pour qu'il soit réalisé judicieusement lors des étapes de fabrication des LEDs. Le premier point abordé dans cette réflexion concerne l'état de surface au moment de la réalisation du contact. Le second est la gestion des recuits par rapport aux différentes températures de recuit pour les contacts N et P. L'impact de ces paramètres est évalué dans cette section.

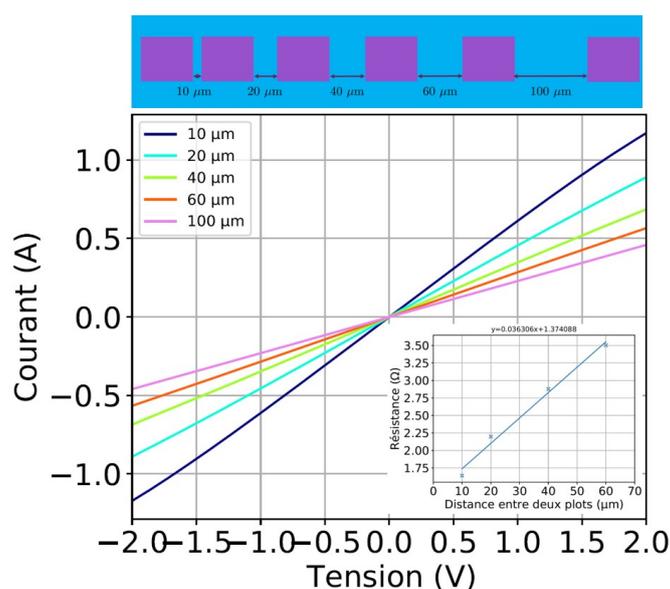
#### i Étude de la passivation avant le dépôt du contact

Dans la séquence de fabrication précédemment décrite en section III.1.1, l'intégration du contact ITO se réalise après le dépôt et la gravure de la passivation SiN (cf. figure III.1(f)). Cette couche peut altérer la surface sur laquelle se fait le contact et impacter les performances de ce dernier. Un essai de réalisation de contact après un dépôt puis gravure de passivation est fait en utilisant les masques avec les motifs TLM. Les étapes technologiques requises sont illustrées dans la figure III.28.



**Figure III.28:** Schéma des étapes technologiques pour réaliser les motifs TLM pour le contact ITO sur N-GaAs avec une passivation SiN : (a) dépôt de la passivation SiN, (b) gravure du SiN, dépôt de l'alliage NiGeAu, de l'ITO et recuit du contact et (c) dépôt de la recharge Ti/Pt/Au.

D'abord, une couche de passivation, à base de SiN, d'environ 100 nm est déposée par dépôt PECVD (cf. figure III.28(a)). Cette couche est localement ouverte par une gravure ICP à base de  $\text{SF}_6$  à travers un masque de résine. Puis le contact NiGeAu/ITO est déposé et recuit, comme le montre la figure III.28(b). Enfin, la recharge est déposée par pulvérisation (cf. III.28(c)). Des mesures I(V) sur les motifs TLM sont ensuite faites. Les courbes I(V) sont tracées sur la figure III.29.



**Figure III.29:** Courbes  $I(V)$  de motifs TLM sur l'échantillon avec un dépôt de contact après une ouverture de passivation. La résistivité extraite de ce contact est de  $6,9.10^{-5} \Omega.cm^2$ .

Elles montrent un contact ohmique quelle que soit la distance entre les plots de contacts. La résistivité de contact extraite vaut  $6,9.10^{-5} \Omega.cm^2$ . Elle est un peu plus élevée que celle obtenue sans passivation (cf. tableaux III.3 et III.4), mais reste du même ordre de grandeur pour les contacts sur N-GaAs réalisés au laboratoire. Par conséquent, la surface GaAs des LEDs n'est pas détériorée par le dépôt et le retrait du SiN de passivation et l'ITO reste compatible avec un contact ohmique sur ces surfaces.

## ii Étude des recuits sur le contact

L'autre point critique est la gestion des différents recuits des contacts N et P. L'impact des différents recuits sur les caractéristiques du contact ITO est étudié. Pour rappel, le contact P est recuit à  $395^\circ C$  pendant 15 s et le contact N métal et l'ITO sont recuits à  $420^\circ C$  pendant 15 s. Les différentes variantes de recuits que subissent les échantillons N-GaAs au cours des étapes technologiques présentées en figure III.22, sont :

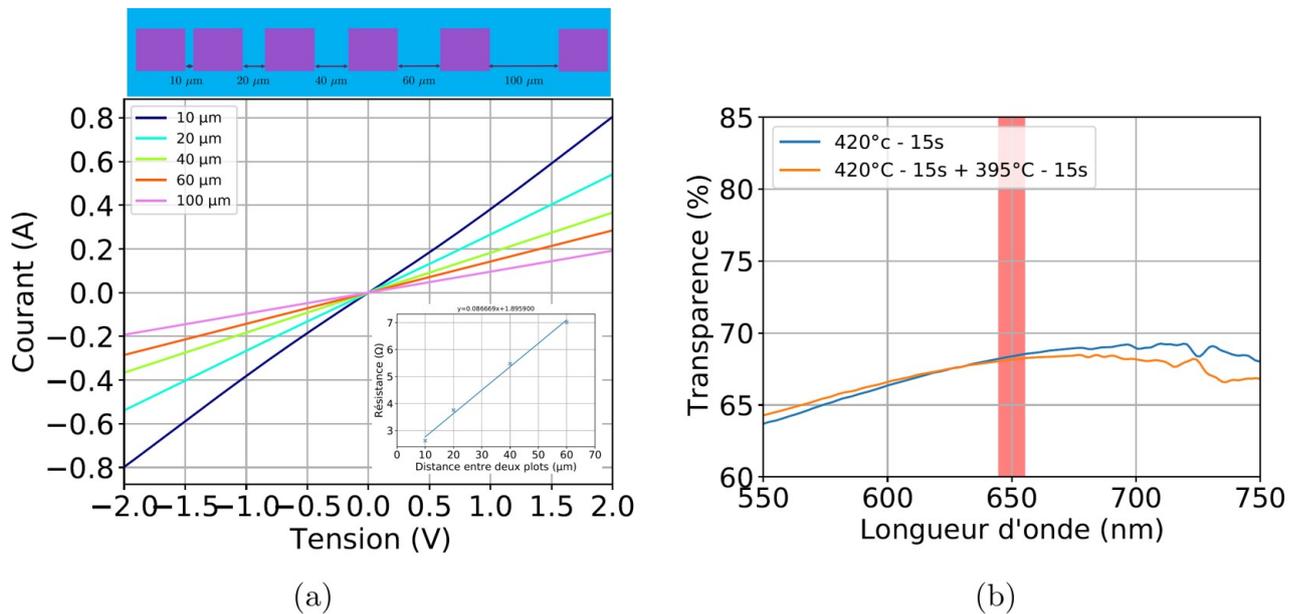
- un recuit à  $420$  pendant 15 s qui sert de référence (recuit contact N) ;
- un recuit à  $420$  pendant 15 s puis à  $395^\circ C$  pendant 15 s (recuit contact N puis contact P) ;

Les résultats sont regroupés dans le tableau III.5.

Le recuit N de l'alliage de TiPt sur P-GaAs entraîne la formation d'un contact Schottky. Les trois contacts réalisés sur N-GaAs sont ohmiques avec une résistivité moyenne de  $2.10^{-5} \Omega.cm^2$ , proche des valeurs du contact ITO développé précédemment (cf. tableaux III.3 et III.4 ). La figure III.30(a) montre un exemple de courbes  $I(V)$  pour les motifs TLM de l'échantillon recuit à  $420^\circ C$  pendant 15 s puis  $395^\circ C$  pendant 15 s.

Contact	Recuit T(°C) / temps(s) sous N <sub>2</sub>	$\rho_c$ ( $\Omega.cm^2$ )	R <sup>2</sup>
N-métal/ITO	420/15	$2,1.10^{-5}$	0,99
	420+395 / 15	$2,1.10^{-5}$	
	395/15	$1,9.10^{-5}$	

**Tableau III.5:** Tableau récapitulatif de l'influence des différents recuits utilisés lors des procédés technologiques LEDs sur des contacts NiGeAu/ITO et Ti/Pt.



**Figure III.30:** Courbes (a)  $I(V)$  de motifs TLM sur l'échantillon ayant été recuit à 420°C pendant 15 s et (b) de transparence pour les échantillons recuits à 420°C pendant 15 s et 420°C pendant 15 s puis 395°C pendant 15 s. La résistivité extraite de ce contact est de  $2,1.10^{-5} \Omega.cm^2$ .

Idéalement, la combinaison du recuit N puis du recuit P permet de garder chacun des recuits caractéristiques des contacts. Pour vérifier cela, un dépôt de NiGeAu/ITO sur saphir est réalisé suivi d'un recuit à 420°C puis à 395°C. La mesure de transparence de cet échantillon est tracée en figure III.30(b) et comparée à la transparence d'un échantillon recuit uniquement à 420°C. La transparence a la même valeur de 68 % avec un unique recuit à 420°C ou un recuit à 420°C puis à 395°C. Le deuxième recuit à 395°C, qui est réalisé plus tard dans le procédé technologique ne dégrade pas les propriétés de l'ITO ce qui rend ce contact totalement compatible avec le procédé LED utilisé.

### iii Bilan

Une solution de réalisation de contact ITO a été mise au point en ajoutant une fine couche métallique de NiGeAu avant le dépôt de l'ITO ce qui permet d'obtenir un contact ohmique avec une résistivité de  $1.10^{-5} \Omega.cm^2$ . Cependant, cela entraîne une diminution de la transparence par rapport à un contact ITO seul. Ensuite l'intégration du contact NiGeAu/ITO dans un procédé

LED a permis de montrer que l'état de surface de la couche de N-GaAs a peu d'influence sur la qualité du contact puisqu'un contact ohmique a également été obtenu après ouverture de la passivation par gravure  $\text{SF}_6$ . Enfin, une combinaison de recuits à  $420^\circ\text{C}$  puis à  $395^\circ\text{C}$ , sans modifier la résistivité et la transparence du contact NiGeAu/ITO, permet de s'affranchir des problématiques de budget thermique par rapport aux différentes températures de recuit N et P. Malheureusement, le contact ITO n'a pas pu être intégré dans les procédés technologiques pour réaliser les LEDs en raison des problématiques équipements qui n'ont pas pu être résolues pour la fabrication finale des LEDs.

## 4 Conclusions du chapitre 3

L'intégration des LEDs a été étudiée dans ce chapitre. Deux jeux de masques, avec six niveaux de lithographie, ont été développés pour réaliser ces dispositifs .

Les LEDs AlGaAs ont été élaborées avec une première version de masque. Différentes tailles de LEDs sont disponibles allant de  $5\ \mu\text{m}$  à  $100\ \mu\text{m}$ . La gravure des mesas des LEDs et la résistivité des contacts ont été étudiées pour chaque empilement.

Suite aux résultats des LEDs AlGaAs (section IV.2), le masque a été modifié afin de s'affranchir du problème de l'injection du courant sur le contact supérieur, et afin de pouvoir qualifier les deux contacts P et N par TLM. Une comparaison entre les deux contacts sera développée dans la section IV.3 pour une taille de LED donnée.

De plus, un contact à base d'ITO a été développé. Une couche d'ITO seul sur une couche N-GaAs possède une transparence de 98 % mais induit un contact Schottky . L'intégration d'une fine couche métallique, inférieure à 10 nm, à base de NiGeAu, entre le N-GaAs et l'ITO, a été nécessaire pour obtenir un contact ohmique. Sa résistivité vaut  $1.10^{-5}\ \Omega.\text{cm}^2$  avec une transparence de 68 %. La résistivité obtenue est comparable à celle de contact métallique sur N-GaAs mais entraîne la diminution de 31 % de la transparence du contact par rapport à une couche d'ITO seul . Des mesures EDX ont été faites. Une diffusion de l'alliage NiGeAu dans les premiers nanomètres de GaAs est observée et peut expliquer les valeurs de résistivité mesurées. Un oxyde  $\text{TiO}_x$  s'est également formé et augmente la résistance d'accès du contact sans dégrader à priori les performances des LEDs.

Les contraintes du procédé technologique pour réaliser les LEDs ont donc été prises en compte afin d'intégrer les étapes du contact ITO. Des essais ont permis de montrer que le dépôt et le retrait de la passivation n'ont pas d'impact sur la surface N-GaAs et sur le comportement ohmique du contact ITO réalisé après. Ensuite, les différentes températures de recuit du contact P et du contact ITO ont dues être prises en compte et étudiées. Pour cela, un test de combinaison de recuit a été fait et a montré qu'effectuer le recuit de l'ITO à  $420^\circ\text{C}$  pendant 15 s puis celui du contact P à  $395^\circ\text{C}$  pendant 15 s ne modifie pas les caractéristiques du contact ITO puisqu'une résistivité à  $2,1.10^{-5}\ \Omega.\text{cm}^2$  a été mesurée. La valeur de transparence n'a pas changé non plus. Cela indique donc que ce contact est totalement compatible avec les étapes technologiques pour réaliser les LEDs.

Une étude complémentaire sur l'ITO recuit à la température du contact métallique est envisageable. De plus une fois intégré dans le procédé LED, il serait également intéressant de pouvoir

comparer l'impact du contact ITO sur les propriétés électro-optiques des LEDs par rapport aux contacts en anneaux et en croix.

Dans le prochain chapitre, les caractérisations électro-optiques des différents empilements LEDs seront discutées.



## Chapitre IV

# Étude des propriétés électro-optiques des LEDs

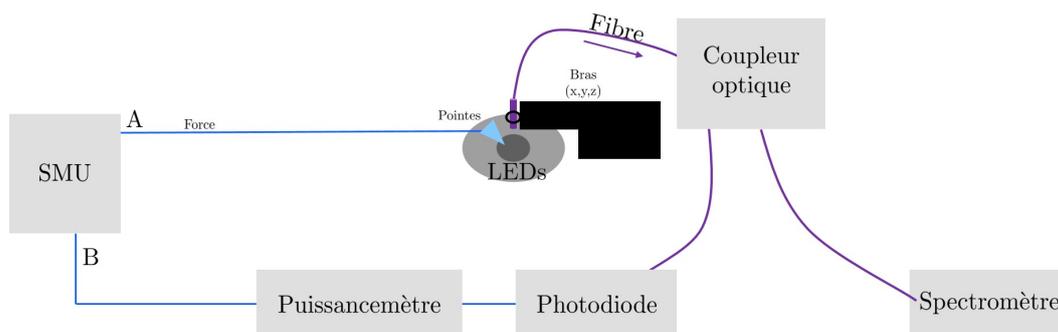
Ce chapitre présente les différents résultats électro-optiques obtenus sur les structures AlGaAs et les structures quaternaires B et C développées à l'aide de simulations au chapitre II et élaborées en terme de procédé de fabrication au chapitre III. Des caractérisations électriques sont envisagées pour évaluer le comportement des jonctions. Puis, les paramètres optiques tels que la puissance optique, l'EQE, le paramètre S, le spectre d'électroluminescence, l'extraction seront extraits par mesures IVL. Afin de mieux comprendre ces caractérisations, des simulations numériques basées sur la méthode des matrices de transfert avec des termes sources en milieu stratifié seront effectuées.

Dans ce chapitre 4, tout d'abord, le banc de mesure utilisé pour réaliser toutes les caractérisations électro-optiques est décrit. Ensuite, une étude complète des dispositifs ternaires AlGaAs est présentée. Puis, les résultats des structures B et C seront étudiés et comparés. Les performances pour une taille de LEDs donnée entre les structures AlGaAs, B et C seront ensuite confrontées. Enfin, l'analyse des performances expérimentales des LEDs est renforcée par des résultats de simulations qui apportent de nombreuses réponses complémentaires.

### 1 Description du banc de mesure électro-optique

Pour rappel, les LEDs AlGaAs, B et C seront étudiées à travers des caractérisations électro-optiques. Pour cela un banc de mesure électro-optique IVL et d'électroluminescence est utilisé. Toutes les mesures ont été effectuées au niveau du wafer en utilisant une station de mesure compatible de 100 à 300 mm (FormFactor CM300). Les micro-LEDs sont polarisées par deux microsondes connectées à une source d'alimentation de courant continu (Keisight B2902A). Ensuite, la puissance optique est mesurée à travers une fibre optique de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre avec une ouverture numérique de 0,39 et placée à 50  $\mu\text{m}$  au-dessus de la micro-LED étudiée. La fibre optique collecte la lumière émise dans un angle défini défini par l'ouverture numérique de la fibre : 0,39 correspondant à un demi angle de  $20^\circ$ , et un cœur de 200  $\mu\text{m}$ . Elle est placée à une distance qui fait que la collection est limitée par la fibre, et donc ne dépend pas de la hauteur. Elle est donc dépendante du diagramme d'émission de la LED.

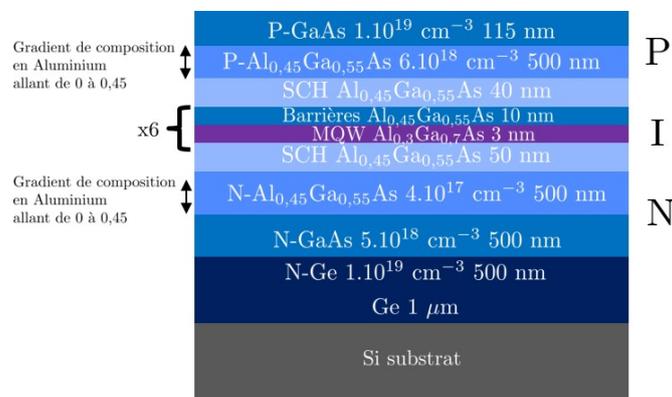
Cette dernière est connectée à un coupleur 50/50 (Thorlabs TT200R5F2B) dont les deux sorties sont connectées à un spectromètre (Ocean optics QEPro) et à une photodiode calibrée Newport (818-SL) contrôlée par un puissance-mètre (Newport 2936). Les caractérisations ont toutes été réalisées à 300 K et dans l'obscurité. L'erreur de mesure du spectromètre est évaluée à 2 nm, et pour les mesures IVL, l'erreur est estimée à au moins 20 %. Le banc de mesure est présenté en figure IV.1.



**Figure IV.1:** (a) Schéma de la configuration des mesures et (b) photo du banc de test utilisé.

## 2 Études des propriétés des LEDs ternaires AlGaAs

La structure entièrement à base d'alliages ternaires AlGaAs est rappelée en figure IV.2.

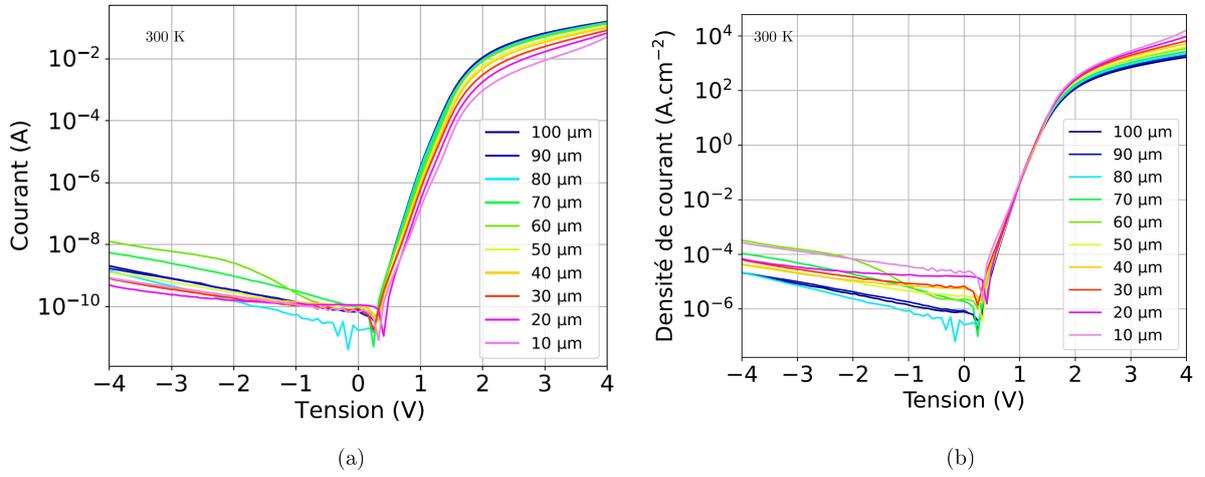


**Figure IV.2:** Schéma de l'empilement de la structure AlGaAs caractérisée.

### 2.1 Caractérisations électriques des LEDs

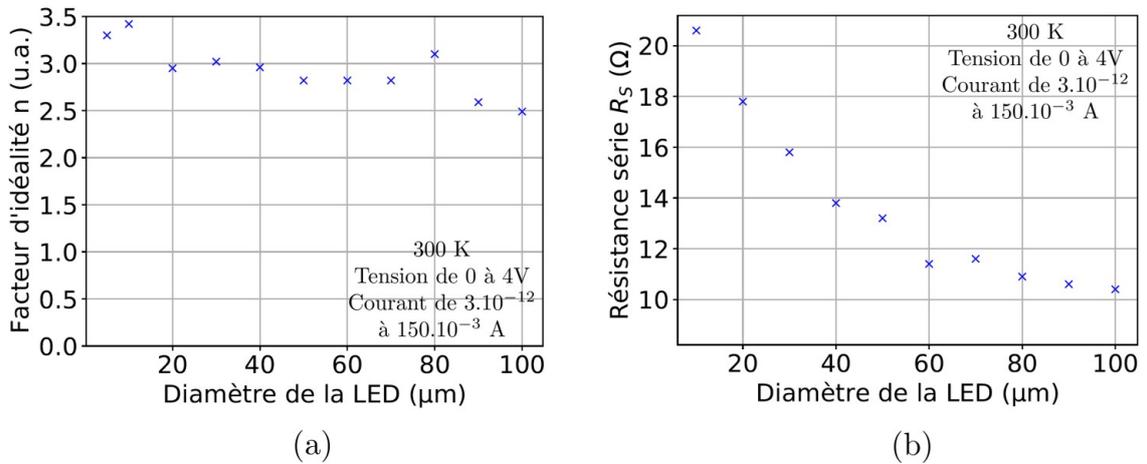
Dans un premier temps, les propriétés électriques des LEDs AlGaAs sont étudiées. Les courbes  $I(V)$  sont reportées en figure IV.3(a). Elles présentent toutes un comportement caractéristique d'une diode et une plus forte résistance est présente dans les LEDs de petites tailles puisqu'elles possèdent un courant moins important que les LEDs de grandes tailles pour une tension donnée [142]. Les densités de courant correspondant aux LEDs (courbes en figure IV.3(b)) montrent que les LEDs de plus petites ont une plus forte densité de courant que celles de grandes tailles traduisant ainsi une plus forte diffusion des porteurs pour les LEDs de petites tailles [142]. Cette analyse est en accord avec les observations réalisées sur les LEDs sur la figure

III.10. En revanche, le comportement des différentes LEDs en polarisation inverse est considéré comme légèrement erratique (aucune tendance ne se dégage). Certaines variations présentes à basses tensions (de 0 V à 0,5 V) proviennent d'un courant résiduel du SMU. Pour des plus grandes tensions négatives, les courants de fuites varient de  $10^{-8}$  A à  $10^{-10}$  A. Cependant ces variations de courant, selon la taille de la LED, peuvent provenir autant des porteurs minoritaires à travers la jonction PIN que des fuites à l'interface de la passivation. En effet, comme décrit au chapitre précédent en section III.1.2.4, la passivation de SiN n'a pas été optimisée ce qui peut expliquer ces comportements non linéaires suivant la taille des LEDs [136]. Il serait intéressant d'étudier différents traitements chimiques et dépôts de passivation comme cela a été fait pour les  $\mu$ LEDs bleues [137].



**Figure IV.3:** Courbes des LEDs AlGaAs allant de 10 à 100  $\mu\text{m}$  : (a)  $I(V)$  et (b)  $J(V)$ .

De ces courbes, le facteur d'idéalité  $n$  et la résistance série  $R_s$  (explicités en section I.2.1) peuvent être extraits et sont présentés en figure IV.4.



**Figure IV.4:** Courbes des différents paramètres extraits des courbes  $I(V)$  pour les LEDs allant de 10 à 100  $\mu\text{m}$ . (a) Facteur d'idéalité  $n$  et (b) résistance série  $R_s$ .

La valeur du facteur d'idéalité (cf. figure IV.4(a)), retranscrit le mécanisme de recombinaisons majoritaire et se situe entre 2,5 et 3,4. Il est stable quelle que soit la taille de la LED (pas de

corrélation). Les recombinaisons, dans le cas de ces LEDs, ne dépendent pas des effets de bord qui, eux, varient essentiellement par rapport à la surface exposée. Dans notre cas, le phénomène de recombinaisons est "vertical" parce qu'il est relié à la structure LED. Cela traduit qu'un effet tunnel des porteurs assisté par les défauts est prédominant [34, 37, 38]. Pour rappel, la densité de dislocations dans l'empilement est d'environ  $3.10^7 \text{ cm}^{-2}$ . Ce qui explique ces valeurs plus élevées du facteur d'idéalité [36] en comparaison avec les dispositifs obtenus par homoépitaxie comme cela peut être le cas dans la littérature [35].

Ensuite, la résistance série  $R_S$  (extraite par régression linéaire de la courbe  $V(J)$  de chaque LED), représentée en figure IV.4(b), décroît lorsque la taille du dispositif augmente. Dans notre cas, comme la mobilité théorique dans le N-GaAs est supérieure d'un ordre de grandeur à celle du P-GaAs, la résistance totale du dispositif provient d'une part de la couche P-GaAs (résistance qui est prédominante devant celle de la couche N-GaAs et celle intrinsèque AlGaAs) et d'autre part du contact P métal (c'est-à-dire de la résistance spécifique de contact). Elle dépend également de la dimension de la LED vu que  $R_S$  est inversement proportionnelle au diamètre de la LED selon :  $R_S = \frac{\rho d}{\pi D^2}$ .

Ainsi, les mesures  $I(V)$  ont montré que les LEDs possèdent des caractéristiques de diodes en courant direct mais avec un comportement partiellement erratique en inverse. Ceci peut être attribué à la passivation en SiN non optimisée pour les tailles de dispositifs. De plus, les paramètres  $I(V)$  extraits des courbes courant-tension montrent que les défauts d'épitaxie ont un impact sur la qualité de la diode [57]. Wang et son équipe ont comparé trois LEDs réalisées sur trois substrats différents (Ge, GOI et Ge/Si commercial) présentant de ce fait des densités de défauts différentes (le GOI a une densité de défauts de  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  et le Ge/Si de  $10^7 \text{ cm}^{-2}$ ). Cet ordre de grandeur de différence de densité de dislocations apparaît dans les valeurs de facteur d'idéalité puisque l'échantillon sur GOI a un facteur d'idéalité de 1,3 (proche de celui réalisé sur Ge) et celui sur Ge/Si a une valeur de facteur d'idéalité de 1,49 montrant ainsi l'impact de la plus forte densité de défauts.

## 2.2 Caractérisations optiques des LEDs

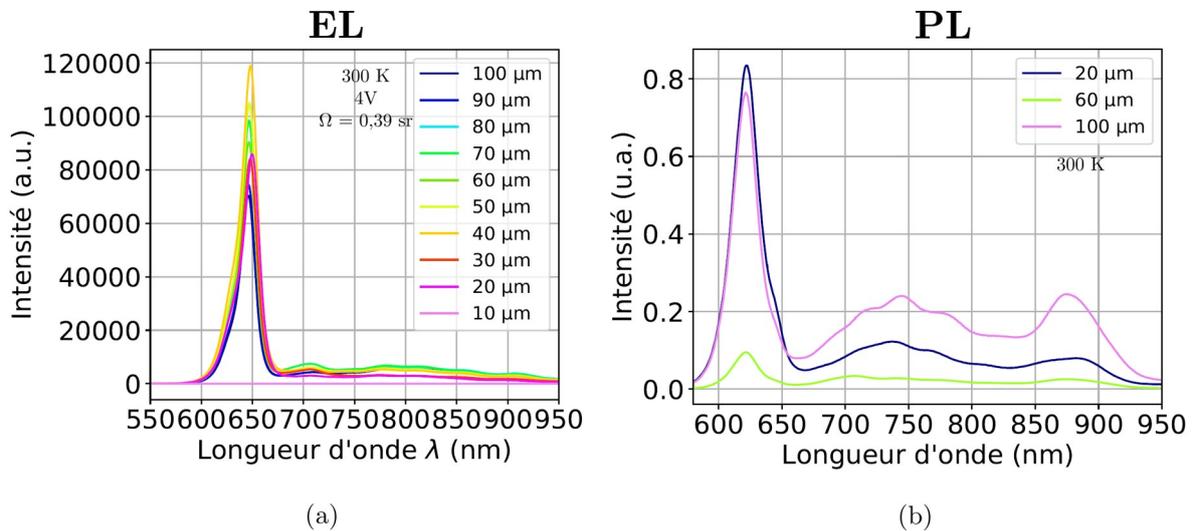
L'émission des LEDs, paramètre essentiel qui a été optimisé en simulation au chapitre II, est d'abord étudiée. Ensuite les performances électro-optiques telles que l'EQE et la luminance sont présentées et commentées permettant ainsi de d'analyser l'impact de cette nouvelle voie d'intégration sur silicium.

### 2.2.1 Propriétés d'émission des LEDs et chromaticité

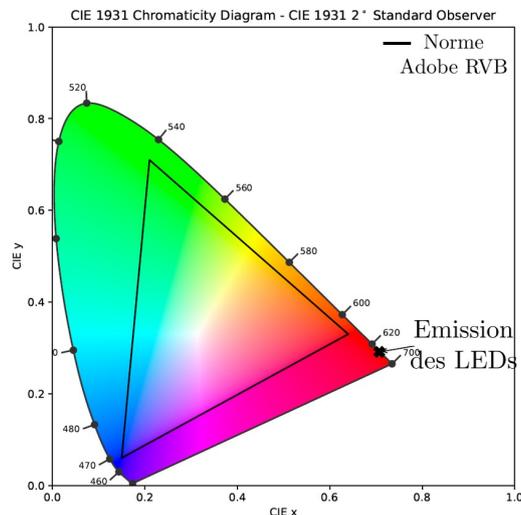
Les spectres d'électroluminescence des LEDs, présentés en figure IV.5(a), montrent une émission à 649 nm avec une largeur à mi-hauteur d'environ 24 nm pour chaque taille de LEDs. L'émission est très proche de celle obtenue en simulation (à 653 nm, cf. section II.3.1). Cependant en comparaison avec le spectre de PL (cf. figure II.9), il y a un décalage de 27 nm entre l'émission de la PL et de l'EL qui est dû au fait que les mécanismes de recombinaisons ne sont pas les mêmes. Il faut ajouter à cela que l'EL entraîne un auto-échauffement de la structure comme expliqué en section II.2. De plus, le pic à 700 nm en PL attribué aux niveaux de défauts

profonds liés à la présence de carbone n'est pas présent sur le spectre d'EL montrant ainsi que les défauts profonds associés à la présence de carbone ne semblent pas provenir de la zone active. Ce qui est confirmé par les mesures SIMS réalisées avec un niveau de carbone supérieur d'un ordre de grandeur dans les zone dopés P et N des LEDs (cf figure II.10).

Des mesures de PL sur des LEDs ont été faites et leurs spectres sont représentés en figure IV.5(b). Trois pics sont présents : un à 623 nm, le plus intense, un autre très large autour de 750 nm et un pic à 875 nm. Le pic à 623 nm correspond à l'émission des puits quantiques : il est plus intense que sur la mesure de PL réalisée lors de la caractérisation de la structure au chapitre II (cf. figure II.9). Le domaine de pics à 750 nm peut être attribué à la présence d'impuretés comme le carbone dans les couches [106]. Enfin, le pic à 875 nm est attribué à l'émission du GaAs. Ces deux derniers pics sont révélés uniquement en PL parce qu'ils sont pompés également durant l'excitation.



**Figure IV.5:** Spectres des LEDs AlGaAs : (a) EL pour des LEDs de 10 à 100  $\mu\text{m}$  et (b) PL pour des LEDs de 20, 60 et 100  $\mu\text{m}$ .

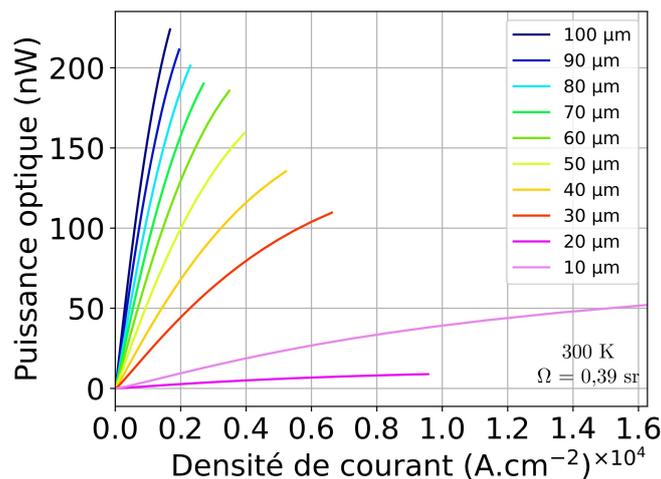


**Figure IV.6:** Position de la LED AlGaAs dans le diagramme de chromaticité.

Par ailleurs, il convient pour les technologies d'affichage comme les écrans, d'étudier la perception que l'utilisateur aura du dispositif émetteur. On parle alors de la chromaticité d'une LED qui est une façon de caractériser la couleur de la lumière perçue comme cela a été fait par Huang et. al. [138]. Il existe différents espaces de couleurs pour caractériser une LED. Celui utilisé ici est le CIE 1931 (plus de détails sur la colorimétrie et le CIE 1931 peuvent être trouvés dans la littérature [45, 139]). Le diagramme de chromaticité CIE 1931 définit la teinte et la saturation de la lumière en se basant sur une paire de coordonnées xy qui spécifient la position de l'émission de la LED comme celui en figure IV.6. Les normes Adobe RGB ont été ajoutées au diagramme. Plus la zone du triangle dans le graphique est grand, plus le nombre de nuances de couleurs pouvant être affichées est grand. Cette caractéristique est essentielle pour les micro-écrans [138]. Dans notre cas, en calculant le point de LEDs rouges dans le triangle, ce dernier est agrandi. C'est un point positif pour l'intégration de ce type d'émetteur rouge dans un micro-écran.

### 2.2.2 Étude des performances optiques des LEDs

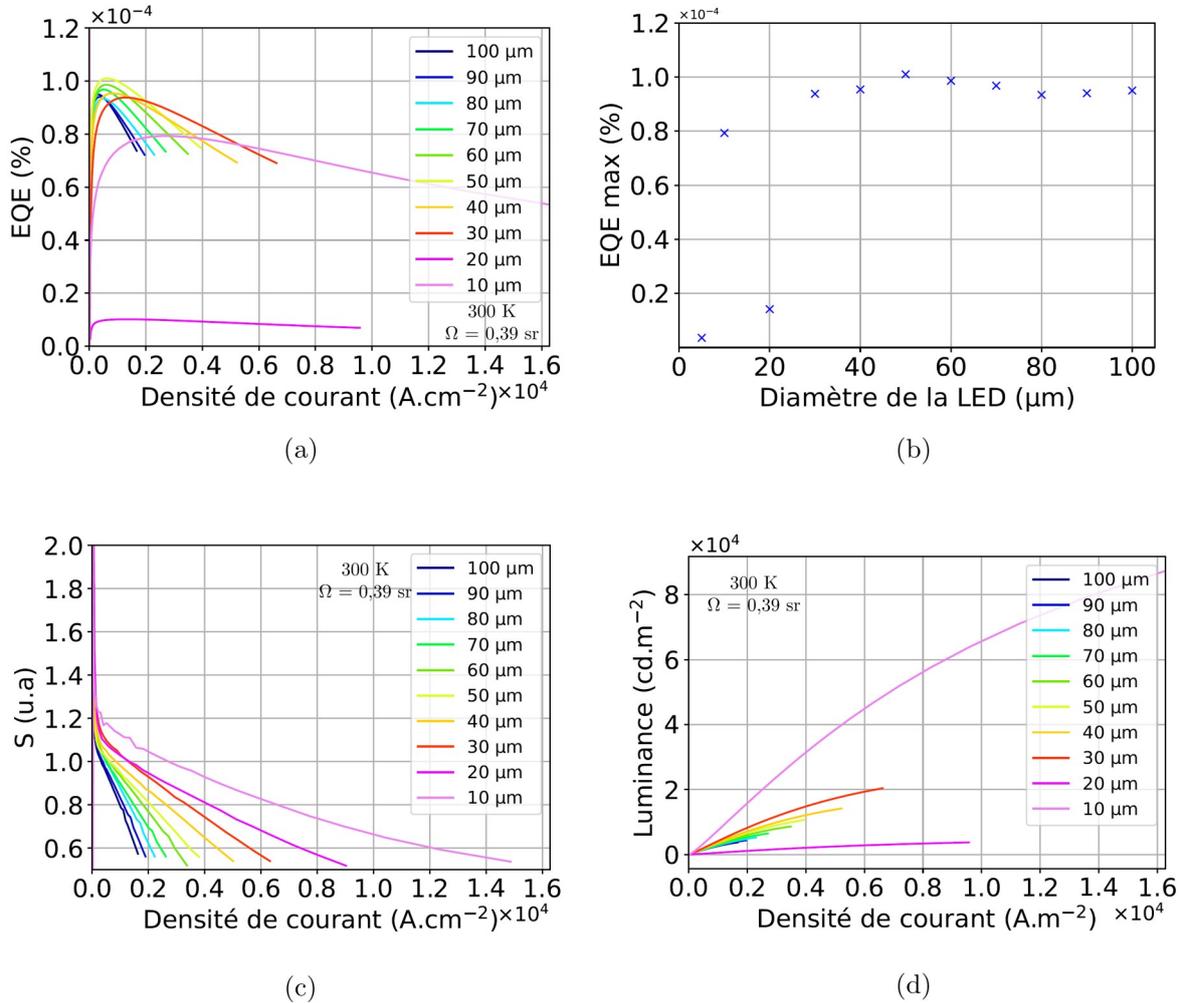
Les performances optiques des LEDs sont obtenues par le traitement des mesures IVL. La puissance optique en fonction de la densité de courant, représentée en figure IV.7, est comprise entre 9 nW et 225 nW ce qui nous situe dans la zone de faible puissance par rapport à l'état de l'art où l'on retrouve des puissances optiques allant de 0,1 nW à 100  $\mu$ W [18, 140]. De plus, les valeurs de puissances optiques sont atteintes pour des densités de courant élevées (quatre ordres de grandeur au dessus de celles de la littérature [18]). En outre, la puissance optique reste plus faible pour les LEDs de petite taille parce qu'elles sont soumises à d'importantes recombinaisons non radiatives de surface ainsi qu'à une résistance élevée.



**Figure IV.7:** Courbes de puissance optique en fonction de la densité de courant pour des LEDs allant de 10 à 100  $\mu$ m.

L'EQE (cf. figure IV.8(a)) est obtenu avec la puissance optique et le courant de la LED (cf. équation 1.6) et correspond au rapport entre un flux de photons et un flux de porteurs. La valeur maximale atteinte est de  $1,2 \cdot 10^{-4}$  % pour une LED de 50  $\mu$ m. Dans ces structures, la diffusion des porteurs sur la totalité de la surface de la LED est une des problématiques majoritaires (cf.

figure III.10). La LED à 50  $\mu\text{m}$  apparaît alors comme un compromis entre le flux de photons généré et la quantité de porteurs atteignant la zone active (cf. figure IV.8(b)).



**Figure IV.8:** Courbes IVL en fonction de la densité de courant pour les LEDs allant de 10 à 100  $\mu\text{m}$  : (a) EQE, (b) maximum d'EQE en fonction de la taille des LEDs, (c) paramètre S et (d) luminance.

Par ailleurs, le maximum d'EQE est fortement dépendant de la taille des LEDs : les LEDs les plus larges atteignent leur maximum d'EQE avec une plus faible densité de courant (par exemple à 360  $\text{A.cm}^{-2}$  et 562,5  $\text{A.cm}^{-2}$  pour les dispositifs de 100  $\mu\text{m}$  et 60  $\mu\text{m}$  respectivement). Ce décalage de maximum d'EQE en fonction de la densité de courant entre les différents diamètres de LEDs peut être la conséquence de deux phénomènes.

Le premier est la variation liée au courant de fuite.

Le second pourrait être dû à une augmentation de la proportion de recombinaisons non radiatives SRH au niveau des défauts des parois latérales puisque la surface est plus exposée [140, 141].

Pour déterminer quel phénomène est impliqué ici, une expérience de surface texturée peut être réalisée comme Lee et al. l'ont fait [140] : ils ont pu attribuer ce décalage de maximum d'EQE aux recombinaisons non radiatives SRH [141].

De plus, il est également important de noter que la chute de l'EQE est aussi dépendante de la

taille de la LED, c'est-à-dire qu'elle est plus rapide pour les LEDs de grandes tailles (de 100  $\mu\text{m}$  par exemple) que pour celles de petites tailles (de 20  $\mu\text{m}$  par exemple). Ce phénomène peut s'expliquer du fait de la meilleure diffusion des porteurs dans les LEDs de petites tailles (cf. figure III.10) [9].

De plus, les courbes du paramètre  $S$  en figure IV.8(c), sont reliées aux variations d'EQE et complètent ainsi l'analyse. En effet, le maximum de l'EQE est atteint lorsque le paramètre  $S$  vaut 1, ce qui correspond à un régime radiatif comme détaillé en section I.2.1. Lorsque l'EQE commence à chuter, une fuite de porteurs des puits quantiques, par débordement, se produit. Sur la figure IV.8(c) ce phénomène est visible lorsque  $S$  est inférieur à 1. Cela traduit une quantité trop importante de porteurs présents dans les puits quantiques par rapport au taux de recombinaisons radiatives, ce qui reflète des recombinaisons non radiatives et un courant de trous.

Enfin, des mesures de luminance ont été extraites des courbes IVL et sont présentées en figure IV.8(d). La luminance s'exprime par :

$$L = \frac{\phi_v}{S\Omega} \quad (4.1)$$

avec  $\phi_v$  le flux lumineux en cd.sr (candela.stéradian),  $S$  la surface de la LED en  $\text{m}^{-2}$  et  $\Omega$  l'angle solide en sr, dans notre cas il vaut 0,39.

Des valeurs de luminance de  $2.10^4 \text{ cd.m}^{-2}$  ont été atteintes, ce qui est proche des luminances des micro-LEDs de l'état de l'art [142]. Cependant dans notre cas, nous avons une densité de courant supérieure de 3 ordres de grandeur à la littérature : l'efficacité de conversion électro-optique est donc très faible. Certaines améliorations discutées en section IV.5 peuvent être mises en œuvre (amélioration de la qualité de l'épitaxie, diminution des recombinaisons non radiatives, ajout d'un réflecteur, texturation de surface, etc.) pour obtenir ce niveau de luminance à une densité de courant plus faible.

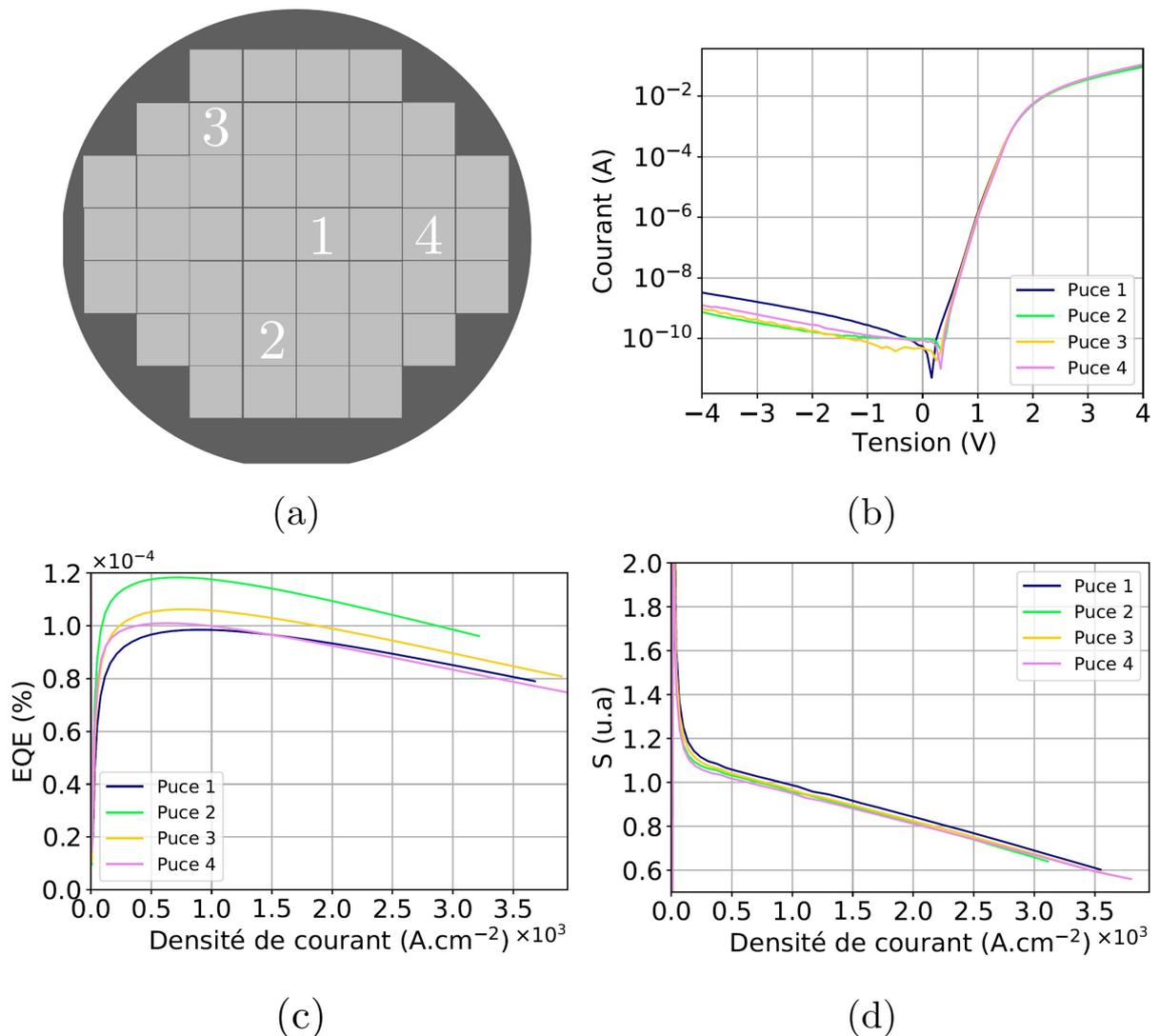
### 2.3 Etude de l'uniformité des performances électro-optiques sur une plaque de 100 mm

Une étude complémentaire d'homogénéité des performances des dispositifs a également été faite pour les différentes tailles de LEDs sur quatre puces représentatives à différents endroits de la plaque de 100 mm, illustrée en figure IV.9(a). Seuls les résultats pour les LEDs de 50  $\mu\text{m}$  sont présentés en figure IV.9 parce que cette taille correspond à la taille moyenne des LEDs traitées. Concernant les courbes  $I(V)$ , le comportement des quatre LEDs est très similaire en régime inverse tout comme en régime direct. Les valeurs de courant à 4 V varient entre 90 mA et 110 mA. Concernant les courbes d'EQE, l'allure pour les quatre LEDs est également très similaire : le maximum évolue entre  $9,9.10^{-5} \%$  et  $1,2.10^{-4} \%$ . Enfin par rapport au paramètre  $S$ , les LEDs de 50  $\mu\text{m}$  sont dans un régime radiatif,  $S=1$ , entre  $0,63.10^3 \text{ A.cm}^{-2}$  à  $0,91.10^3 \text{ A.cm}^{-2}$  ce qui est une gamme assez restreinte.

Les résultats de caractérisations électro-optiques nous permettent de conclure que les per-

performances des LEDs AlGaAs sont faibles par rapport aux LEDs rouges décrites dans l'état de l'art (cf. tableau I.2). Plusieurs causes peuvent expliquer ces résultats en deçà des attentes. Premièrement le fait que la structure n'est pas réalisée sur un substrat III-V mais sur Ge/Si (croissance métamorphique) entraîne l'apparition de nombreux défauts notamment des dislocations ( $10^7 \text{ cm}^{-2}$ ) nuisant grandement aux dispositifs avec l'apparition de nombreux centres de recombinaisons non radiatives. D'autres phénomènes peuvent rentrer en jeu et limiter l'efficacité des LEDs et sont discutés en section IV.5. Ensuite, le fait que la zone active soit à base d'arséniures, au lieu d'alliages à base de quaternaires et de phosphures, limite l'efficacité des LEDs par rapport à celles de l'état de l'art. Le confinement des porteurs est également non optimal, des fuites vers les couches dopées sont possibles.

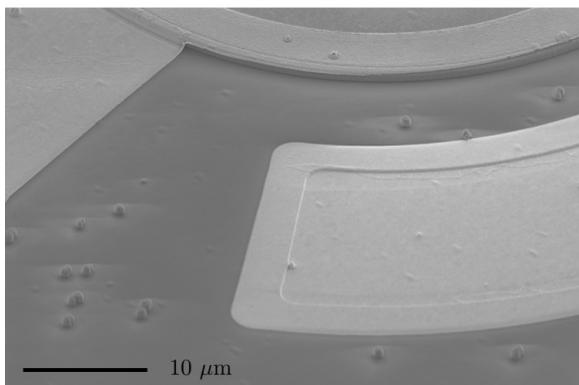
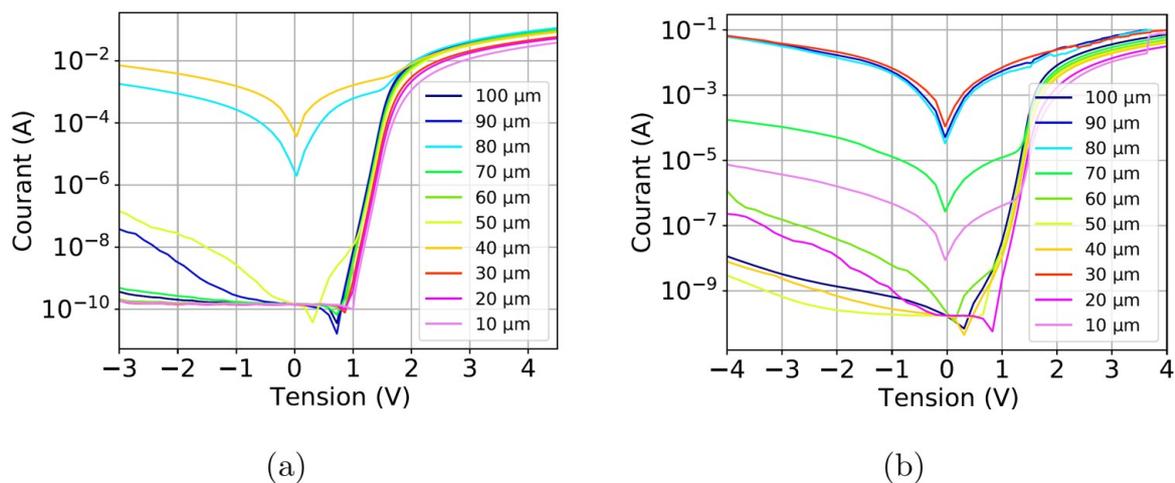
Cependant, les résultats sont très uniformes sur l'ensemble de la plaque traduisant ainsi un procédé robuste et homogène et une croissance homogène et reproductible. Un changement de matériaux de la zone active, intégration d'alliages InGaP et AlGaInP permettrait sûrement, d'améliorer l'efficacité des LEDs.



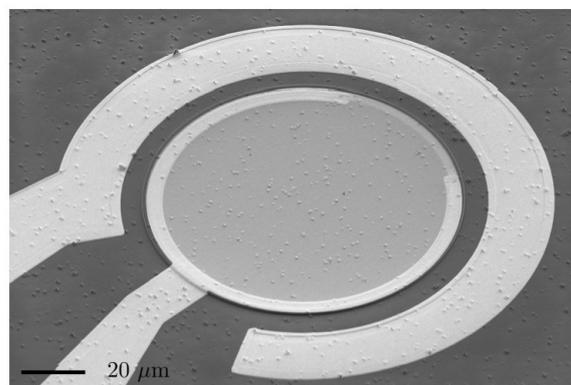
**Figure IV.9:** (a) Schéma d'une plaque avec les quatre zones de LEDs évaluées. Pour des LEDs de  $50 \mu\text{m}$  : (b) courbes  $I(V)$ , (c) EQE et (d) paramètre  $S$ .

### 3 Structures quaternaires B et C sur Ge/Si et Si

Afin de se rapprocher des structures élaborées dans l'état de l'art, deux structures intégrant une zone active à base d'alliages quaternaires et de phosphures ont été développées au chapitre II et élaborées au chapitre III. Leurs caractérisations électro-optiques sont discutées ici. Ces deux structures quaternaires présentent des caractéristiques de diodes. Néanmoins, on notera sur un nombre conséquent de LEDs (entre 20 % et 60 % selon les puces) des court-circuits (cf. figure IV.10(a) pour la structure B et figure IV.10(b) pour la structure C). Ce phénomène apparaît sur toutes les puces mais de manière aléatoire par rapport aux différentes tailles de LEDs impliquées. Cela permet d'en déduire que l'origine de ce phénomène vient sûrement des étapes de fabrication. Des observations au MEB (cf. figures IV.10(c) et (d)) ont été faites à la fin de l'élaboration des LEDs et n'ont pas permis de comprendre la cause de ces court-circuits. L'origine de ce phénomène est un probable défaut de passivation. En effet, il est possible que le dépôt de SiN soit non uniforme sur la totalité de la plaque. Si la couche de passivation est trop faible sur les flancs cela peut entraîner leur non isolation et une fuite des porteurs notamment au niveau de l'épaississement (la recharge) du contact sur le flanc de la LED.



(c)



(d)

**Figure IV.10:** Courbes  $I(V)$  des structures quaternaires (a) B et (b) C. Images MEB des dispositifs des structures (c) B et (d) C.

En raison de nombreux court-circuits dans ces LEDs et afin d'évaluer l'impact de la taille des dispositifs, des mesures ont été faites sur plusieurs puces, et non intra-puces. C'est-à-dire que les résultats des caractérisations sont collectés sur des puces juxtaposées d'une même plaque.

### 3.1 Étude des propriétés des LEDs de la structure B sur Ge/Si et Si

La structure B a été élaborée sur deux substrats de Ge/Si et Si aux chapitres II et III. Plusieurs puces comprenant des tailles de LEDs de 10 à 100  $\mu\text{m}$  ont été caractérisées sur les deux plaques. Pour plus de clarté, l'étude de cette structure se fait en deux parties : la première partie concerne l'étude des propriétés électro-optiques pour trois tailles de LEDs (20, 60 et 100  $\mu\text{m}$ ) sur Ge/Si. Puis dans une deuxième partie, une comparaison entre les résultats sur Ge/Si et Si est faite selon certains paramètres tels que le pic d'émission, le facteur d'idéalité, le courant à 4 V, le pic d'EQE, etc. Pour cette étude, seules les LEDs avec un contact annulaire sont analysées.

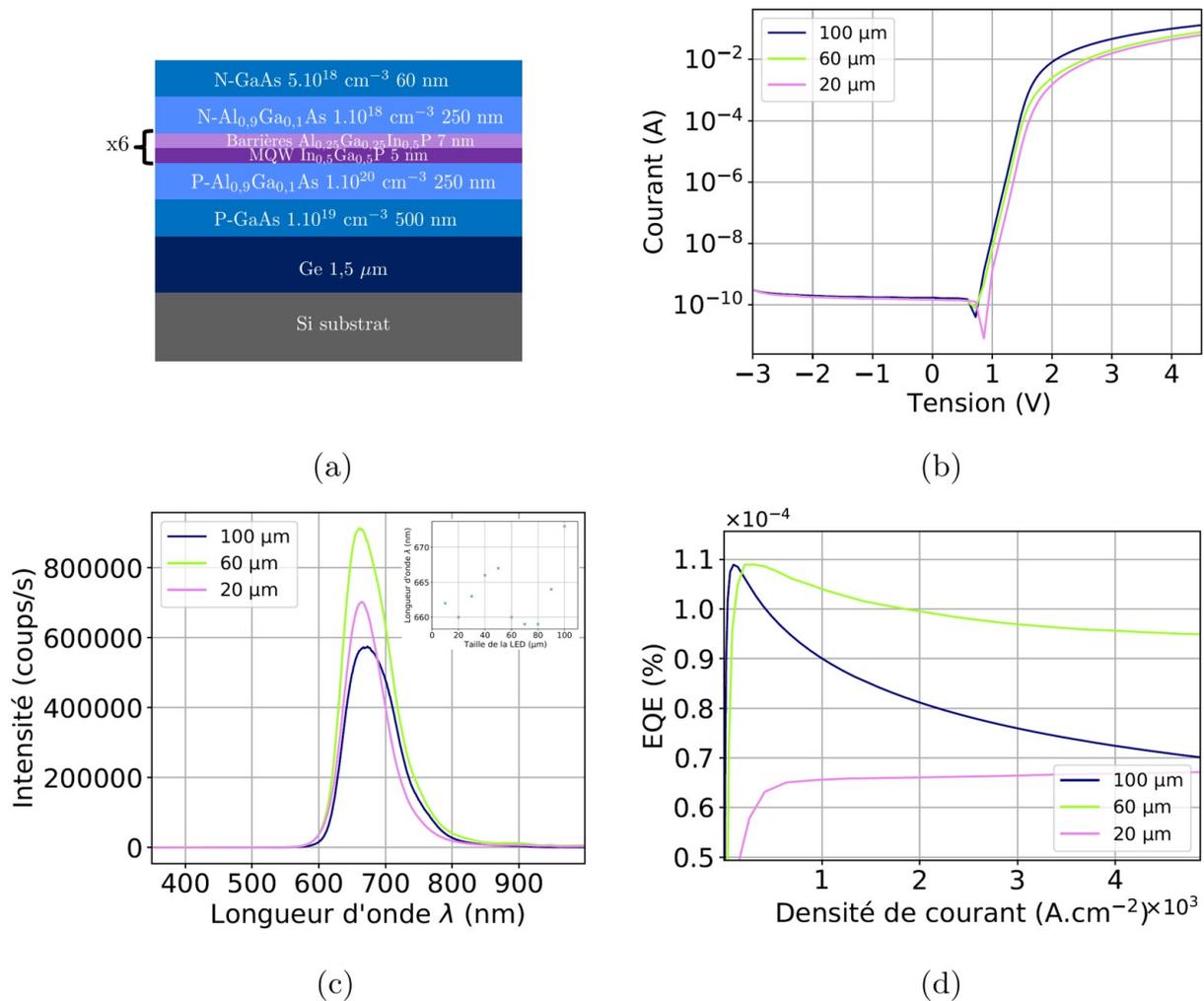
#### 3.1.1 Etude des propriétés électro-optiques des LEDs B sur Ge/Si

La figure IV.11(a) rappelle l'empilement des couches III-V de la structure B. Premièrement les courbes  $I(V)$  des trois tailles de LEDs sur Ge/Si sont reportées en figure IV.11(b) et présentent toutes le comportement caractéristique d'une diode avec un courant de l'ordre du milliampère dès 2,5 V. Le courant de fuite est très faible et de l'ordre de quelques  $10^{-10}$  A à -3 V et s'avère moins dépendant de la taille de la LED que précédemment avec l'empilement ternaire AlGaAs (cf. figure IV.3). Le facteur d'idéalité a également été extrait des courbes ; il varie très peu selon la taille de la LED : sa valeur moyenne est de 1,9. Il traduit donc que le phénomène dominant de recombinaisons est par SRH (cf. section I.2.1). D'autre part, la résistance série a également été extraite et diminue avec l'augmentation de la taille de la LED. Elle décroît de 57  $\Omega$  à 21  $\Omega$  entre la LED de 10  $\mu\text{m}$  et celle de 100  $\mu\text{m}$ .

Les spectres d'électroluminescence sont présentés en figure IV.11(c). Le pic d'émission varie entre 659 nm et 673 nm entre les différentes tailles de LEDs (équivalent à une variation de 1,88 meV à 1,84 meV). En encart de cette figure, l'évolution du pic d'émission de la LED selon sa taille montre que ces variations de pics ne sont pas liées à la taille et proviennent certainement d'une contrainte thermique. De plus, le pic d'EL est décalé de 20 nm vers les plus grandes longueurs d'onde par rapport à celui de PL observé à 645 nm (cf. figure II.41). Ce sont les mêmes phénomènes, explicités en section II.2, qui entraînent ce décalage comme observé pour les LEDs AlGaAs.

Enfin, les performances électro-optiques ont été étudiées. Une puissance optique d'une centaine de nanowatt est également mesurée pour cette structure. Des essais jusqu'à 3595  $\text{A.cm}^{-2}$  de densité de courant, correspondant à 282 mA, ont permis d'augmenter la puissance optique d'une LED de 100  $\mu\text{m}$  à 500 nW (au lieu de 93 nW à 1100  $\text{A.cm}^{-2}$ ). Ainsi, l'EQE a été déduit et est présenté en figure IV.11(d). L'allure des courbes d'EQE est, comme attendu, fortement dépendante de la taille des LEDs : le maximum a lieu à très faible densité de courant pour la LED de 100  $\mu\text{m}$ . La chute de l'EQE selon la taille du dispositif est flagrante pour cette structure car elle n'apparaît que très légèrement sur la LED de 20  $\mu\text{m}$  alors qu'elle est très forte pour

celles de 60 et 100  $\mu\text{m}$ . Pour la LED de 20  $\mu\text{m}$ , le régime radiatif n'est jamais atteint à cause des recombinaisons non radiatives trop importantes. Les fuites ne sont jamais comblées, de ce fait l'EQE ne peut décroître. Cette analyse est renforcée par la courbe du paramètre S, non présentée ici. Pour la LED de 20  $\mu\text{m}$  la valeur de 1 n'est jamais atteinte. Le maximum de l'EQE atteint est de  $1,1 \cdot 10^{-4} \%$  pour les LEDs de 60 et de 100  $\mu\text{m}$ .



**Figure IV.11:** (a) Schéma de l'empilement de la structure B caractérisée. Courbes IVL de LEDs de 20, 60 et 100  $\mu\text{m}$  : (b)  $I(V)$ , (c) spectres d'électroluminescence avec en encart la variation du pic d'émission de la LED selon leur diamètre et (d) EQE.

### 3.1.2 Comparaison avec les structures B sur Ge/Si et sur Si

Cette structure a été réalisée sur Ge/Si et également sur Si. Une comparaison des performances pour les LEDs de 20, 60 et 100  $\mu\text{m}$  en fonction de différents paramètres est faite dans le tableau IV.1.

Tout d'abord, la densité de courant présente à 4 V dans chaque dispositif est similaire sur les différentes tailles de LEDs des deux plaques. Le facteur d'idéalité, extrait des  $I(V)$ , est quant à lui différent selon le substrat. Pour la structure sur Ge/Si, il est autour de 1,9 traduisant ainsi un mécanisme de recombinaisons dominé par les SRH comme expliqué précédemment.

Cependant, pour la structure sur Si, la valeur de  $n$  est au dessus de 2 ce qui correspond à un effet tunnel des porteurs assisté par les défauts. Cela s'explique par la plus forte densité de dislocations présentes dans un empilement sur silicium (cf. figure II.44). La longueur d'onde d'émission est très proche entre les différentes LEDs tout comme la largeur à mi-hauteur. Enfin, le maximum d'EQE et la valeur de la densité de courant lorsque  $S$  vaut 1, c'est-à-dire lorsque le régime radiatif domine, sont comparés. Ces deux paramètres sont très similaires entre Ge/Si et Si sans atteindre de régime radiatif pour les LEDs de 20  $\mu\text{m}$ . Les hypothèses sur les causes de ces résultats similaires sont discutés en section IV.5.

	Taille de LED ( $\mu\text{m}$ )	J à 4 V ( $\text{A.cm}^{-2}$ )	Facteur d'idéalité $n$	Pic d'émission à 4 V (nm)	Largeur à mi-hauteur (nm)	Max EQE ( $10^{-4}$ %)	J à S=1 ( $\text{A.cm}^{-2}$ )
Ge/Si	20	11000	1,90	660	77	0,9	-
	60	2393	1,90	660	91	0,9	$2.10^2$
	100	1099	1,91	673	89	1,1	$1,3.10^2$
Si	20	16000	2,03	660	72	0,9	-
	60	1969	2,04	673	90	0,9	$7,6.10^3$
	100	1355	2,02	680	89	0,8	$5,9.10^2$

**Tableau IV.1:** Tableau récapitulant les paramètres électro-optiques pour des LEDs de 20, 60 et 100  $\mu\text{m}$  pour la structure B sur Ge/Si et Si.

Ainsi, les LEDs de la structure B présentent des résultats électro-optiques similaires sur Ge/Si et Si. Par rapport aux problèmes rencontrés lors de la croissance de la structure sur Ge/Si avec l'apparition des amas (cf. figure II.38) et la similarité des résultats entre les LEDs réalisées sur le même substrat, l'intérêt de la couche de germanium est fortement remis en question pour les prochains développements.

### 3.2 Étude des propriétés des LEDs de la structure C sur Ge/Si

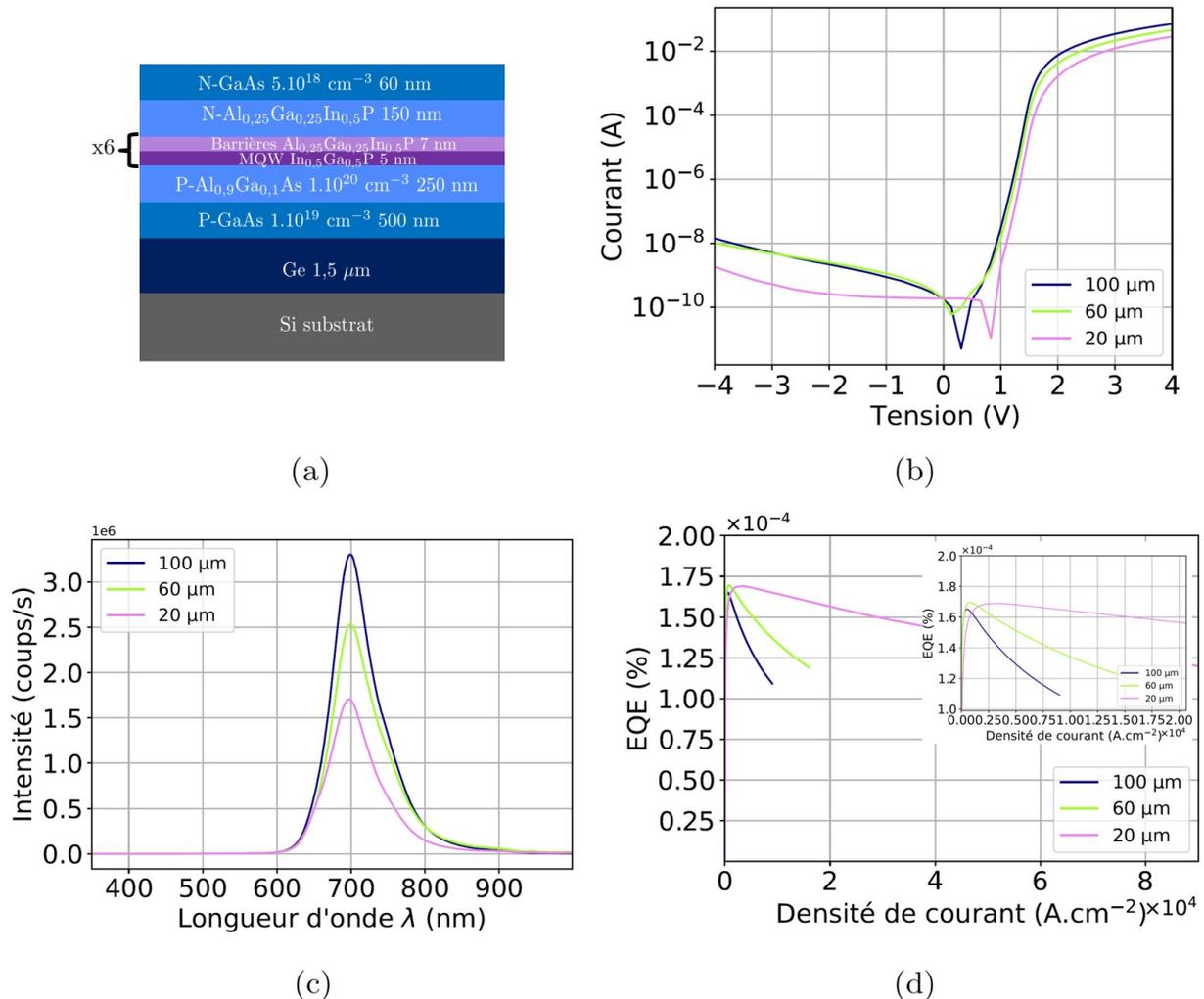
La structure C a également été réalisée sur différents substrats Ge/Si et GaAs. Cependant la plaque GaAs n'a pas pu subir l'entièreté des étapes technologiques. Seules les caractérisations sur Ge/Si sont présentées dans un premier temps. Ensuite, une comparaison entre les deux formes de contacts, annulaire et croix, est faite.

Dans la chronologie de nos développements pour la structure C, nous avons choisi de réaliser la structure C sur Ge/Si.

#### 3.2.1 Etudes des propriétés électro-optiques des LEDs C sur Ge/Si

Tout d'abord, la structure est rappelée en figure IV.12(a). Les trois tailles de LEDs présentent des caractéristiques  $I(V)$  similaires dans le régime direct avec toujours un comportement légèrement erratique en inverse, pouvant provenir des porteurs minoritaires comme des fuites à l'interface de la passivation, mais cela reste acceptable puisque les courants de fuite sont de

l'ordre de  $10^{-8}$  A à -4 V. Le facteur d'idéalité est, comme pour l'empilement B, homogène pour toutes les tailles de LED et autour de 2. Ceci traduit encore une fois un effet tunnel assisté par les défauts. Comme pour les empilements précédents (AlGaAs et B), la résistance série décroît avec l'augmentation de la taille de la LED ce qui s'explique par les mêmes phénomènes qu'à la section IV.2 (résistance dans la couche P-GaAs et augmentation de la proportion des recombinaisons de surface pour les petites LEDs).



**Figure IV.12:** (a) Schéma de l'empilement de la structure C caractérisée. Courbes (b)  $I(V)$ , (c) EL et (d) EQE pour des LEDs de 20, 60 et 100  $\mu\text{m}$ .

Ensuite, les spectres d'EL présentés en figure IV.12(c) ont été étudiés. Le pic d'émission pour les trois LEDs est autour de 698 nm, il est très proche du pic obtenu à 695 nm en PL en figure II.46(a).

Par ailleurs, l'EQE (cf. figure IV.12(d)) et le paramètre S (non présenté) sont analysés. Le maximum d'EQE obtenu est de  $1,7.10^{-4}$  % et le pic semble beaucoup plus proche entre les trois tailles de LEDs que pour l'empilement précédent (cf. figure IV.11(d)). Le régime radiatif, quand S vaut 1, est également atteint pour des densités de courant plus proches entre la LED de 20  $\mu\text{m}$  et celle de 100  $\mu\text{m}$  que pour la structure B. Cela confirme l'analyse réalisée précédemment pour la structure B.

### 3.2.2 Complément d'étude entre les contacts en croix et en anneaux

Un contact en croix, illustré en figure III.11(a), dont les avantages ont été détaillés dans la section III.2.2, est comparé au contact en anneau (cf. figure III.11(b)), utilisé pour toutes les LEDs présentées dans ces travaux de thèse. Comme pour la structure B, cette comparaison est présentée sous forme de tableau (tableau IV.2) pour deux tailles de LEDs de 60 et 100  $\mu\text{m}$ . Tout d'abord, l'ajout d'un contact en croix modifie la surface du contact sur le dispositif mais les mécanismes intrinsèques ne changent pas par rapport à un contact en forme d'anneau. Les valeurs des paramètres électriques n'évoluent donc pas. Le contact en croix devrait amener une excitation en volume plus importante. Cependant, cela n'apparaît pas sur le maximum d'EQE. Cela semble montrer que la diffusion des porteurs n'est pas le problème au premier ordre pour les dispositifs réalisés ici ce qui est en accord avec l'analyse précédente entre les deux substrats.

	Taille de LED ( $\mu\text{m}$ )	J à 4 V ( $\text{A.cm}^{-2}$ )	Facteur d'idéalité n	Pic d'émission à 4 V (nm)	Largeur à mi-hauteur (nm)	Max EQE ( $10^{-4}$ %)	J à S=1 ( $\text{A.cm}^{-2}$ )
Contact anneau	60	1606	2,03	698	74	1,7	$7,8.10^2$
	100	901	2,01	699	67	1,7	$5,5.10^2$
Contact croix	60	1755	2,01	700	68	1,7	$1,3.10^3$
	100	910	1,96	700	64	1,8	$8,1.10^2$

**Tableau IV.2:** Tableau récapitulant les paramètres électro-optiques pour des LEDs C sur Ge/Si de 60 et 100  $\mu\text{m}$  pour les contacts en anneaux et en croix.

## 4 Étude comparative entre les trois structures

Pour conclure, une comparaison entre l'empilement AlGaAs et les structures quaternaires B et C a été faite pour les trois tailles de LEDs de 20, 60 et 100  $\mu\text{m}$ . Premièrement, le comportement électrique est similaire entre les différentes LEDs avec des densités de courant du même ordre de grandeur pour des tailles de LEDs équivalentes. En revanche, une variation du facteur d'idéalité est observée entre la structure AlGaAs, la B et la C. Les structures AlGaAs et C subissent un effet tunnel assisté par les défauts alors que l'empilement B est dominé par un courant de SRH. Il est possible de dire que, d'un point de vue électrique, les empilements quaternaires semblent moins sensibles aux défauts, bien qu'au chapitre II, des densités de dislocations similaires avaient été évaluées par ECCI. Ensuite, concernant le pic d'émission, il varie selon les structures mais il est important de noter que le décalage du pic d'émission entre les tailles de LEDs est moins important dans le cas de l'empilement AlGaAs. De plus, la largeur à mi-hauteur, qui traduit la qualité de la structure, est encore une fois différente entre la structure ternaire et celles quaternaires. Pour la structure AlGaAs, elle est très faibles autour de 20 nm montrant ainsi une bonne qualité de la structure. Tandis que pour les empilements B et C, une largeur à mi-hauteur allant de 67 à 91 nm est observée. Par ailleurs, de plus forts courants sont observés dans les structures quaternaires qui peuvent favoriser le couplage des électrons aux phonons

acoustiques [45, 143]. Ce couplage, traduisant une vibration du réseau cristallin, modifie ainsi la largeur à mi-hauteur de son émission [144]. En outre, les structures quaternaires présentent des couches de confinement avec une énergie de bande interdite de type indirecte et plus faible que les couches de la zone active, cela favorise encore une fois le couplage des électrons avec les phonons acoustiques [45].

Par ailleurs, les maximums d'EQE sont du même ordre de grandeur pour chaque taille de LED pour les trois structures. Le changement de composition de la zone active (passage d'arséniure ternaire au phosphure quaternaire) ne semble pas permettre d'augmenter l'efficacité des LEDs. Les raisons de ce phénomène sont discutées dans la section suivante. Quelle que soit la structure, la densité de courant à laquelle le régime radiatif a lieu est la même pour chaque taille de LED.

	Taille de LED ( $\mu\text{m}$ )	J à 4 V ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Facteur d'idéalité n	Pic d'émission à 4 V (nm)	Largeur à mi-hauteur (nm)	Max EQE ( $10^{-4}$ %)	J à S=1 ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
Structure AlGaAs	20	9567	2,95	649	21	0,1	$1,3\cdot 10^3$
	60	3486	2,82	646	20	1	$6,1\cdot 10^2$
	100	1676	2,49	645	20	1	$3,2\cdot 10^2$
Structure B	20	11000	1,90	660	77	0,9	-
	60	2393	1,90	660	91	0,9	$2\cdot 10^2$
	100	1099	1,91	673	89	1,1	$1,3\cdot 10^2$
Structure C	20	9003	2,03	697	71	1,6	$3,5\cdot 10^3$
	60	1606	2,03	698	74	1,7	$7,8\cdot 10^2$
	100	901	2,01	699	67	1,7	$5,5\cdot 10^2$

**Tableau IV.3:** Tableau récapitulant les paramètres électro-optiques pour des LEDs de 20, 60 et 100  $\mu\text{m}$  pour les structures AlGaAs, B et C sur Ge/Si.

Pour conclure par rapport aux structures B et C, l'intégration de phosphures et quaternaires dans la zone active ne semble pas avoir permis d'améliorer les LEDs notamment l'EQE ou tout au moins les effets de ce changement de zone active ne sont pas perçus. Les causes sont présentées dans la section IV.5. La forte présence de défauts limite toujours les performances optiques des LEDs par rapport à celles présentées dans l'état de l'art. Cependant, à cause d'un problème de procédés technologiques, de nombreuses LEDs présentent des court-circuits rendant une analyse d'homogénéité des performances impossible. Le procédé utilisé doit subir quelques modifications afin de résoudre ces court-circuits.

## 5 Impacts sur les performances des LEDs

Les paramètres optiques (EQE, puissance optique et luminance) obtenus sur les trois structures sont en deçà de l'état de l'art (empilements à base de quaternaires réalisés sur substrat

GaAs [35, 97, 142]). Seule une légère variation de l'EQE entre les trois structures ternaires et quaternaires sur les paramètres électro-optiques a pu être mise en évidence.

Pour rappel, il peut s'exprimer selon :  $EQE = IQE \times I_{diff} \times LEE$  (cf. équation 1.5). L'IQE dépend de la structure élaborée en épitaxie (confinement électrique, zone active, présence de défauts) alors que  $I_{diff}$  représente l'injection des porteurs jusqu'à la zone active [145]. L'efficacité d'extraction de la lumière (LEE de l'anglais *light extraction efficiency*) dépend de l'absorption dans la structure et des modes optiques dans certaines couches.

## 5.1 Influence de l'IQE

Tout d'abord, l'IQE dépend de la composition de la structure (énergie de bande interdite, niveau de dopage) et également de la densité de défauts.

Le dopage des couches de confinement a un fort impact comme Schubert l'a décrit [45] puisque l'efficacité d'une LED évolue comme une gaussienne en fonction du niveau de dopage N ou P. La couche de confinement P de nos structures a un dopage de l'ordre de quelques  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ce qui est très élevé par rapport au niveau de dopage de l'AlInGaP permettant d'obtenir une efficacité lumineuse maximale selon Schubert [45]. Par ailleurs, la couche de confinement N est dopée à quelques  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  pour l'AlGaAs. Ainsi pour cette structure, il est possible de dire que la quantité de trous arrivant dans la zone active est bien supérieure à celle des électrons donc de nombreuses recombinaisons potentielles sont "perdues". De plus, la forte présence de carbone altère fortement l'IQE. Cet élément, s'il se complexe avec de l'aluminium ou du gallium, forme un défaut qui absorbe ensuite les photons émis depuis la zone active.

Les couches de confinement intégrées ici possèdent toutes une énergie de bande interdite inférieure ou égale (selon la structure) à la zone active ce qui ne permet pas un confinement total des porteurs dans la zone active. Cette situation, loin d'être idéale, a été subie parce que les dopages P et N des couches de confinement en AlInP (ayant une énergie de bande interdite plus élevée) n'ont pas pu être développés. La suppression des SCH dans les empilements quaternaires a sûrement amplifié le phénomène de fuite des porteurs vers les couches de confinement.

En passant d'un substrat Ge/Si à Si, la densité de défauts augmente (de  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  à  $10^9 \text{ cm}^{-2}$ ) impactant possiblement une partie de la valeur de l'IQE. Dans les résultats, les valeurs d'EQE maximales n'ont pas évolué. La grande densité de défauts présente sur Ge/Si et Si pourrait avoir masqué l'effet du changement de substrat sur les paramètres électro-optiques étudiés. La couche de germanium n'améliore pas les performances des LEDs et au vu des dernières difficultés d'intégration il est possible de la remplacer par une autre technique (couche tampon en GaAs, épitaxie sélective ou alors couches filtrants les défauts par exemple) ou une combinaison de plusieurs techniques.

Par ailleurs, par rapport aux étapes de fabrication, la gravure des mesas et la passivation sont les étapes critiques à améliorer pour éviter les recombinaisons de surface au niveau des défauts. Une étude sur la passivation, comme cela a été fait pour les LEDs bleues [146] est intéressante notamment par l'utilisation d'un dépôt passivant à base d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  par ALD comme cela a été fait par Wong et son équipe [18]. D'autre part, une gravure ICP à faible dommage utilisé comme celle utilisée par Fan [55] est envisageable. Une dernière approche utilisant des traitements chimiques

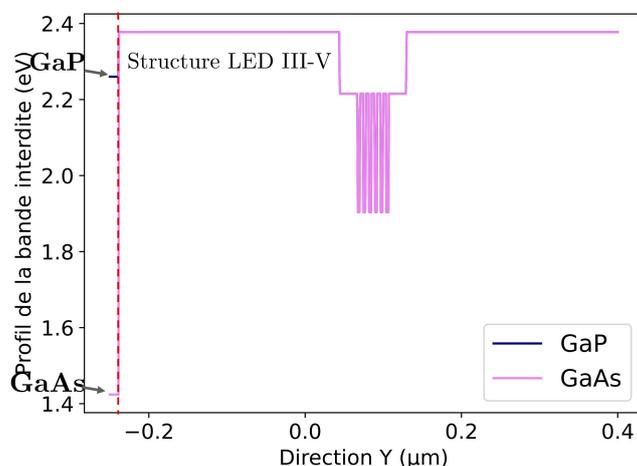
après la gravure pour limiter les liaisons pendantes du III-V au niveau des flancs [42] pourrait être employée.

Au vu des changements dans les empilements réalisés au cours de ces travaux et la réalisation d'une structure sur différents substrats, il est possible d'en déduire que les modifications de la structure LED qui impactent l'IQE n'ont pas d'influence au premier ordre pour améliorer l'EQE puisque l'importante densité de défauts présente masque les autres changements impactant l'IQE. Il est essentiel de trouver des solutions pour la diminuer afin d'augmenter l'IQE et *a fortiori* l'EQE jusqu'à deux ordres de grandeur.

## 5.2 Influence de la diffusion des porteurs ( $I_{diff}$ )

Un contact en croix a été ajouté suite à l'observation d'une non uniformité de l'intensité lumineuse sur la sortie optique des LEDs due à un problème de diffusion sur l'empilement (cf. figure III.10). L'étude de l'impact du contact en croix par rapport à un contact en anneau a été faite en section IV.3.2.2 et aucune différence n'a été observée. La même comparaison a également été faite pour la structure B qui montre la même tendance de résultats : la forme du contact n'a actuellement pas d'impact (pas présenté).

Le contact en croix n'est pas suffisant pour assurer une bonne injection des porteurs et une couche de diffusion en GaP peut être intégrée comme couche de contact. En effet, la barrière à franchir pour les porteurs avec une structure LED à base de matériaux III-V est moins importante en intégrant du GaP qu'avec du GaAs (cf. figure IV.13).



**Figure IV.13:** Profil de la bande interdite d'une structure LED avec en bleu une couche de GaP et en violet une couche de GaAs.

Le GaP est un candidat intéressant pour cela parce qu'il est transparent pour des longueurs d'onde allant du vert au rouge. Il a aussi une bande d'énergie interdite indirecte qui lui permet de moins absorber les longueurs d'ondes au dessus de sa bande d'énergie interdite [45]. De nombreux exemples de LEDs qui intègrent le GaP sont présents dans la littérature [55, 109, 147]. Cependant, le GaP a une différence de paramètre de maille de 3,6 % avec le GaAs ce qui entraîne l'apparition de dislocations lors de son intégration dans un empilement.

Une autre solution est d'intégrer une couche en AlGaAs qui a un paramètre de maille plus proche

du GaAs mais absorbe les photons émis par rapport au GaP. De plus, l'Al est un élément très réactif qui peut engendrer la croissance de couche d'AlGaAs de mauvaise qualité en EPVOM [45]. Un compromis entre les avantages et les inconvénients de chaque couche doit être fait selon l'empilement LED développé.

### 5.3 Impact de l'efficacité d'extraction de la lumière (LEE)

Enfin, la LEE est le dernier paramètre pouvant influencer l'EQE. Pour mieux comprendre les mécanismes d'émission et d'extraction de la lumière dans les LEDs (correspondant à la quantité de photons extrait de la surface de la LED), des simulations numériques ont été réalisées. Elles sont basées sur la méthode des matrices de transfert avec des termes sources comme celles présentes dans la littérature [148–150] et sont présentées dans cette section uniquement pour la structure AlGaAs. La figure IV.14(a) schématise le modèle utilisé pour les LEDs avec les indices de réfraction correspondants pour chaque couche. La région puits/barrières est représentée par un milieu homogène avec un indice de réfraction moyen. La figure IV.14(b) montre l'émission interne des puits par unité d'angle solide en fonction des indices de réfraction effectifs. La lumière émise par les puits quantiques se couple à différents types de modes décrits ci-dessous [151]. Tout d'abord, une fraction de la lumière émise qui se trouve dans le cône d'air (E) pour  $n_{eff}$  inférieur à 1, rayonne directement dans l'air ce qui correspond à environ 2 % de la lumière émise totale. Cependant, une partie de cette lumière est absorbée par la couche P-GaAs (avec un coefficient d'absorption de  $3,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), ce qui entraîne une LEE inférieure à 1 %. Cela s'explique par le fait qu'une grande partie de la lumière émise est guidée à l'intérieur de la structure multicouches.

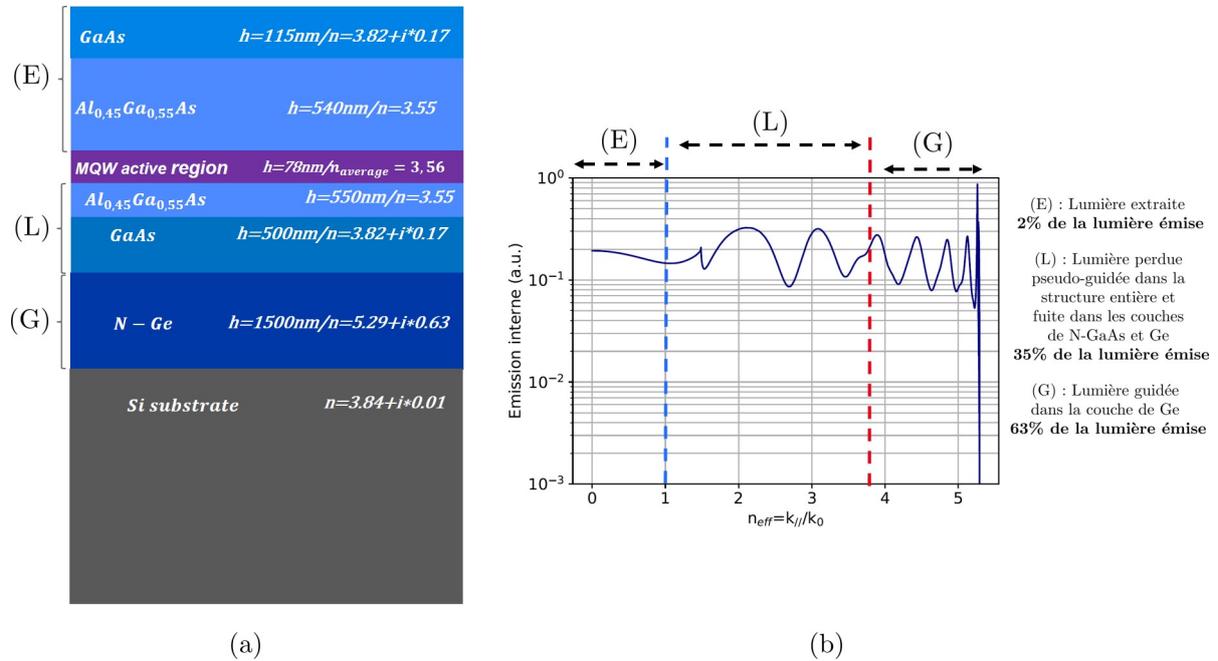
Ensuite, une autre fraction de la lumière émise (symbolisée par (L) sur la IV.14(b)) pour  $n_{eff}$  compris entre 1 et 3,82, est pseudo-guidée dans toute la structure et fuit dans les couches de N-GaAs et de Ge. Cela représente 35 % de la lumière émise totale et correspond aux modes dits de fuite.

Enfin, 63 % des photons émis excitent les modes guidés disponibles (plus de 15 modes) provenant de la couche de Ge, où  $n_{eff}$  supérieur à 3,84 (cf. (G) sur la figure IV.14(b)). Cette couche de Ge étant un guide d'ondes absorbant, cette lumière est également perdue. Cette analyse a été confirmée par l'utilisation d'un solveur de mode.

En résumé, moins de 1 % de la lumière créée dans la zone active est extraite à la surface de la LED.

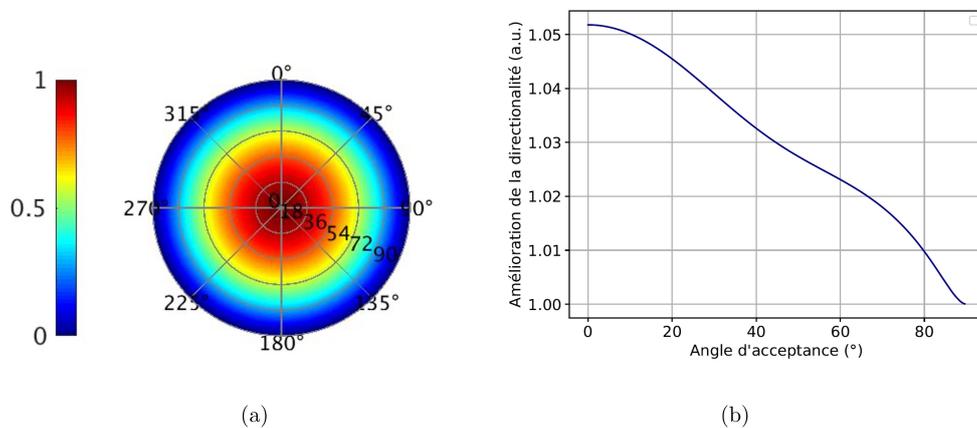
D'après ces analyses, il apparaît que la LEE limite fortement l'EQE des LEDs et que la principale limitation provienne de l'indice de réfraction élevé du Ge et de son absorbance (le Ge absorbe 63 % de la lumière émise). Il existe de nombreux leviers d'amélioration dans la conception des empilements qui peuvent augmenter la LEE et ainsi permettre de gagner au moins un ordre de grandeur dans l'EQE des futures structures. L'utilisation de réflecteurs de Bragg distribués (DBR de l'anglais *distributed bragg reflector*), en AlGaAs/GaAs par exemple [45], au-dessus la couche de N-GaAs peut aider à contourner la perte de lumière dans la couche de Ge, puisque la plupart de la lumière émise vers le bas pourrait être redirigée vers la face supérieure de la LED. En amincissant les couches restantes et en gravant la couche supérieure

absorbante de P-GaAs, une cavité optique plus fine entre le DBR et la face supérieure des LEDs peut également être conçue. Cette cavité supporterait donc moins de modes guidés dans des couches non-absorbantes.



**Figure IV.14:** (a) Schéma du modèle d'empilement utilisé pour les simulations. (b) Émission interne par unité d'angle solide d'un plan dipôle au centre de la région active du MQW en fonction de l'indice de réfraction effectif.

De plus, une analyse par simulation sur la directionnalité de la lumière émise par la face supérieure de la LED a été réalisée. C'est un paramètre clé pour des applications telles que les micro-écrans dont seule une partie des photons émis est collectée par les systèmes optiques dont l'ouverture numérique est limitée [152]. En utilisant le modèle précédent, le diagramme de rayonnement azimuthal de la lumière émise en champ lointain a été obtenu et est présenté en figure IV.15.



**Figure IV.15:** (a) Diagramme d'émission en champ lointain correspondant au modèle de la figure IV.14(a). (b) Gain de la directionnalité par rapport à une émission lambertienne.

La forme du champ lointain présente des anneaux concentriques typiques des surfaces planes. À partir de cette forme, le gain de la directionnalité a été évaluée comme dans les travaux de Bergene et al. [153]. La figure IV.15(b) montre l'amélioration de la directionnalité d'émission en fonction de l'angle d'émission par rapport à une émission lambertienne. Celle-ci est inférieure à 5 % par rapport à une émission lambertienne, ce qui ne convient pas aux applications de micro-affichage nécessitant des formes d'émission plus directionnelles [152].

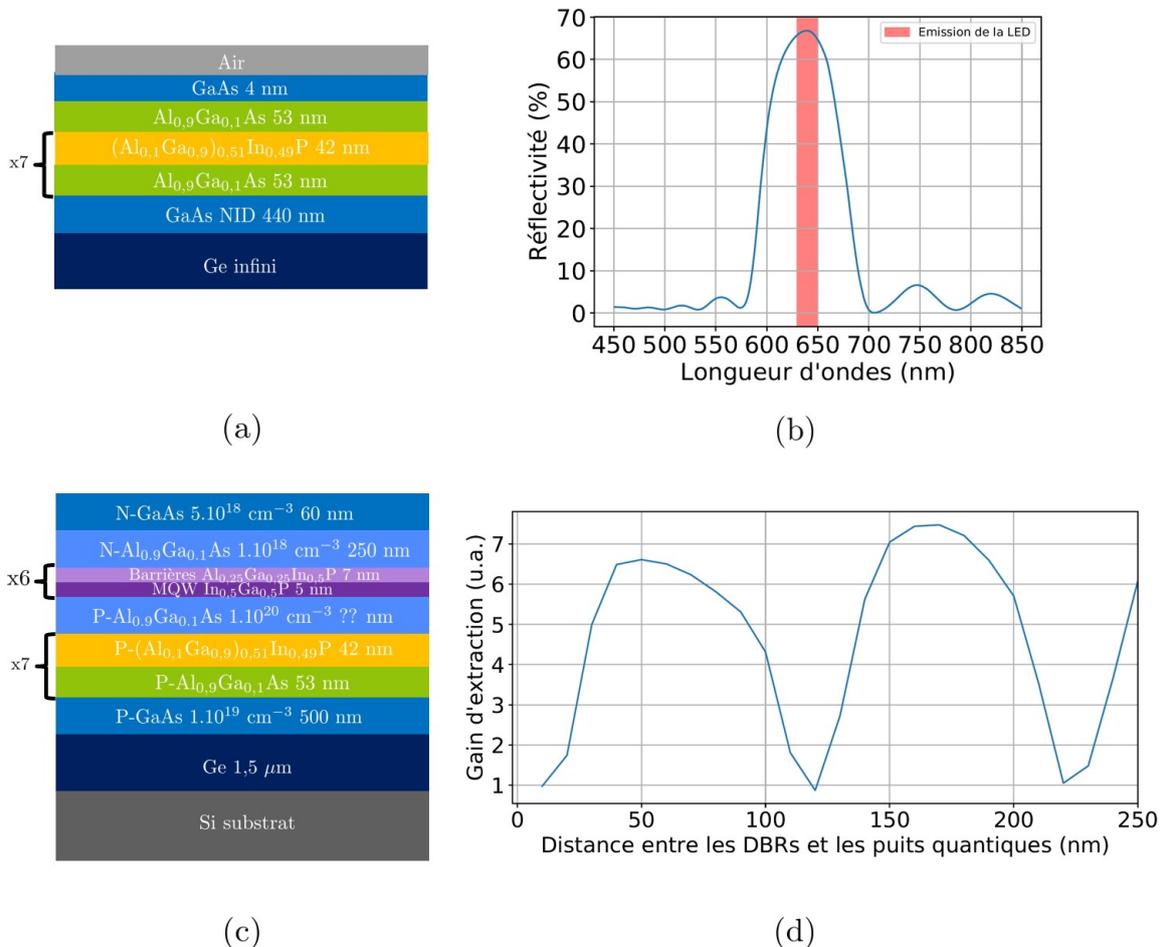
#### 5.4 Intégration de réflecteurs de Bragg distribués

Au vu des résultats des simulations précédentes, l'augmentation de l'extraction apparaît comme un des leviers principaux pour augmenter l'EQE. L'ajout de réflecteurs afin de constituer une cavité résonante dans la LED (RC de l'anglais *resonant cavity*) s'avère comme essentiel. De ce fait, l'intégration de DBRs a été étudiée en parallèle à la réalisation des structures quaternaires. Les DBRs sont une succession de couches de différentes compositions (et donc d'indices de réfraction) avec des épaisseurs bien définies afin de pouvoir réfléchir au maximum les photons émis par la zone active. La longueur d'onde de réflexion des DBRs (qui doit être la même que celle d'émission de la zone active) dépend des indices de réfraction et des épaisseurs des couches. Les paramètres clés pour concevoir des DBRs sont la longueur du chemin optique, l'indice de réfraction de chaque couche et l'accord de maille des DBRs avec la structure [45]. Par ailleurs, la position des DBRs dans la structure LED est cruciale. C'est-à-dire qu'ils peuvent être placés en dessous de la couche de contact inférieure ce qui veut dire que la couche de GaAs absorbe une partie des photons réfléchis (extracavité). L'autre possibilité est qu'ils soient placés au dessus de la couche de contact et, dans ce cas, ils doivent être dopés afin de diffuser les porteurs jusqu'à la zone active (ils sont en intracavité). Dans le cas de cette étude, les DBRs ont été placés au dessus de la couche de contact et sont donc dopés. Pour ces simulations, la longueur d'onde d'émission a été fixée entre 630 nm et 650 nm. Trois couples de compositions ont été choisis pour l'étude :

- $(\text{Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,85})\text{In}_{0,49}\text{P}/\text{Al}_{0,53}\text{In}_{0,47}\text{P}$  (DBRs 1) ;
- $\text{In}_{0,49}\text{Ga}_{0,51}\text{P}/\text{Al}_{0,53}\text{In}_{0,47}\text{P}$  (DBRs 2) ;
- $(\text{Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,85})_{0,51}\text{In}_{0,49}\text{P}/\text{Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}$  (DBRs 3).

La réflectivité de chaque DBRs est simulée avec un empilement similaire à celui schématisé en figure IV.16(a). Les DBRs 1 et 3 ont des réflectivités très proches et élevées au dessus de 70 % dès 8 paires alors que les DBR 2 ont seulement une réflectivité de 40 % pour un même nombre de paires. Les compositions des DBRs 1 et 3 sont donc retenues. La figure IV.16(b) montre la réflectivité obtenue pour 7 paires pour la composition 3 (cf. figure IV.16(a)). Au vu des problématiques de dopage abordées dans le chapitre II, les compositions de DBRs choisies sont celles des DBRs 3. La structure de type RC-LEDs intégrant les DBRs est schématisée en figure IV.16(c). Le chemin optique est un critère essentiel dans la conception d'un réflecteur notamment une fois qu'il est intégré dans une structure. Des simulations numériques ont été réalisées en utilisant l'empilement en figure IV.16(c) afin de déterminer la distance optimale entre la zone active et les DBRs (cf. figure IV.16(d)) [154]. L'extraction en fonction de la distance entre les puits et les DBRs varie comme une fonction périodique où plusieurs distances permettent d'atteindre une extraction maximale. Un gain d'extraction (rapport de l'extraction

des RC-LEDs avec les DBRs développés dans ces travaux avec l'extraction des LEDs présentée en figure IV.14) de 7,5 a été obtenu en plaçant les DBRs à 170 nm de la zone active puisque dans le contact de miniaturisation des dispositifs des empilements épais ne sont pas nécessaires. Il correspond à un compromis entre l'épaisseur de l'épitaxie et le gain d'extraction.



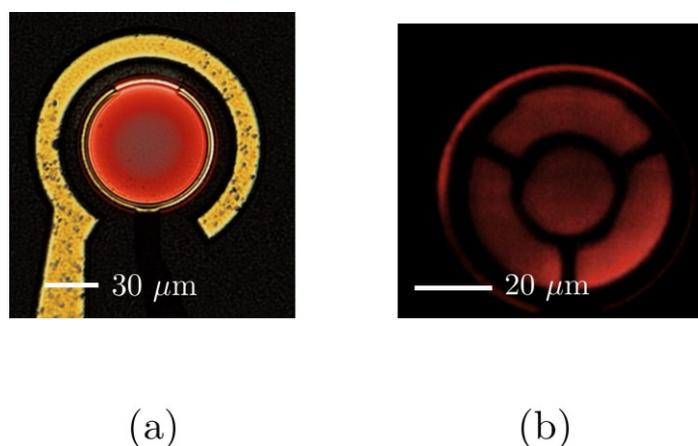
**Figure IV.16:** (a) Schéma de la structure avec DBRs utilisée pour simuler la réflectivité et (b) mesure de la réflectivité des DBRs de type 3. (c) Schéma de l'empilement RC-LED utilisé pour les simulations et (d) gain d'extraction.

Pour conclure, l'ajout de DBRs à base d' $\text{AlGaAs}/\text{AlGaInP}$  permet d'augmenter l'extraction de la LED de 7,5. Le développement des DBRs en épitaxie est actuellement en cours au laboratoire et nécessite d'élaborer d'abord un dispositif LED classique afin de calibrer les DBRs sur la longueur d'onde d'émission des puits puis de recalibrer la longueur d'onde de réflexion des DBRs avant d'effectuer la croissance de la structure RC-LED.

## 6 Conclusion du chapitre 4

Dans ce dernier, les structures développées aux chapitres précédents ont été caractérisées. Les résultats et les analyses qui en découlent ont été présentés. Des LEDs émettant dans le rouge

ont été obtenues à chaque structure pour des tailles de LEDs allant de 10  $\mu\text{m}$  à 100  $\mu\text{m}$ , illustré en figure IV.17.



**Figure IV.17:** Emission (a) des LEDs AlGaAs et (b) des LEDs quaternaire C pompées électriquement.

L'étude complète des performances de la structure AlGaAs a permis de mettre en évidence certains points clés nécessaires à l'optimisation des structures LEDs pour augmenter l'EQE (atteignant au mieux  $1,2 \cdot 10^{-4}$  %). Les LEDs émettent à 649 nm ce qui est très proche des simulations (émission à 650 nm). Ces analyses ont été l'objet d'une présentation sous forme de poster à *Photonics West 2022* et d'une publication dans une revue à comité de lecture [155]. Les structures quaternaires ont des résultats très proches de la structure AlGaAs même si la forme (anneau ou croix) du contact supérieur a été modifiée et que les structures ont été faites sur différents substrats. La densité de défauts joue un rôle déterminant puisqu'en changeant la zone active d'arséniure à phosphore d'éléments III un changement à peine notable a été obtenu. Pour les trois structures, aucune n'a pu être élaborée sur un substrat GaAs de référence. De plus, seules les LEDs de 10 à 100  $\mu\text{m}$  sont caractérisées parce que celles de 5  $\mu\text{m}$  ont des problèmes technologiques très fréquents pour ces dimensions de dispositifs. Des analyses approfondies sur le phénomène de production de photons ont été faites. Ces dernières ont été étudiées grâce à des simulations numériques montrant qu'une partie infime des photons ( $<1$  %) est extrait des LEDs. En effet, plus de 60 % sont absorbés par le germanium et 35 % sont pseudo-guidés dans la structure.

Des nouvelles optimisations sur les empilements sont à venir en prenant en compte les résultats de simulation. Des améliorations d'épitaxie sont également nécessaires pour diminuer la densité de défauts. Certes, avec des performances optimisables, nous avons démontré la possibilité de réaliser des LEDs rouges directement épitaxiées sur silicium 300 mm.



# Conclusion et perspectives

L'ambition de ce travail de thèse a été l'élaboration de LEDs rouges III-V (type GaAs) directement épitaxiées sur silicium.

La réalisation de LEDs rouges est au coeur des problématiques de développements des micro-écrans qui nécessitent des pixels hautement lumineux (correspondant à des LEDs) et de petites tailles, inférieurs à 100  $\mu\text{m}$ . L'intégration de LEDs des trois couleurs primaires est relativement complexe. A l'heure actuelle, deux solutions existent pour réaliser les trois couleurs RVB.

La première consiste en l'élaboration de LEDs à base d'InGaN/GaN sur le même substrat avec une modification de la composition en indium pour faire varier la longueur d'onde d'émission du bleu au rouge. Toutefois, une augmentation de la concentration en indium dans l'InGaN conduit à la formation croissante de défauts. Les LEDs rouges de type GaN présentent des efficacités faibles comparées à celles bleues ou vertes.

La deuxième solution est l'élaboration des LEDs RVB sur des substrats différents. Les LEDs bleues et vertes sont en InGaN et les LEDs rouges sont en AlGaInP et InGaP (alliages plus efficaces). Les LEDs sont ensuite reportées sur un même substrat. De plus, les alliages à base d'arséniures et de phosphures sont très sensibles à la miniaturisation des dispositifs du fait d'une plus grande longueur de diffusion des porteurs entraînant de plus nombreuses recombinaisons non radiatives sur les flancs. Cela diminue considérablement les performances des LEDs rouges. La réalisation de LEDs à plus grande échelle et à bas coût oriente le choix vers un substrat de silicium 300 mm. Cependant, l'hétéroépitaxie de matériaux III-V sur silicium implique l'apparition de nombreux défauts cristallographiques entraînant également la formation de centres de recombinaisons non radiatives diminuant les performances des dispositifs. Afin de limiter cela, plusieurs solutions existent ; celle choisie dans ces travaux intègre une couche tampon de germanium. En effet, cette couche permet de diminuer de deux ordres de grandeur la densité de dislocations et ainsi limite le nombre de défauts optiques.

Une première partie de ces travaux de recherche a porté sur le développement de trois empilements ternaires à base d'arséniures d'éléments III et quaternaires à base de phosphures d'éléments III. Tout d'abord, une structure AlGaAs a été optimisée par simulation d'ingénierie de bande pour obtenir une émission autour de 650 nm.

La zone active en InGaP et AlGaInP a ensuite été développée d'après les données issues de l'état de l'art en termes de composition et d'épaisseur. Par la suite, avec ces points de références, la simulation a permis d'optimiser une structure LED complète. Ainsi trois structures ayant la même zone active en InGaP/AlGaInP ont été faites et sont nommées A, B et C. Seulement deux

ont été choisies afin de poursuivre les développements d'épitaxie notamment pour l'élaboration du dopage des couches de confinement. Celles retenues sont la structure quaternaire B avec des couches de confinement en  $\text{Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}$  et la structure quaternaire C avec des couches de confinement en  $\text{Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}$  et  $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{0,5}\text{P}$ . Le développement du dopage de ces couches a été mesuré via des analyses SIMS et des mesures *Hall*, ECV et  $I(V)$ . L'émission des deux structures a été mesurée par PL et est de 645 nm pour la structure B et 695 nm pour la C.

Suite à cela, une seconde partie de mes recherches a permis de développer la fabrication des LEDs. Pour les trois structures, les mêmes procédés ont été utilisés. La gravure, propre à chaque structure, a été étudiée en amont et des mesures de résistivité de contact ont été réalisées à la fin de chaque procédé technologique. Lors des premiers tests électriques sur ces composants élaborés avec un contact en anneau, un problème de diffusion des porteurs a été mis en évidence sur les LEDs dont le diamètre est supérieur à 40  $\mu\text{m}$ . Un motif en croix a ensuite été ajouté au contact supérieur afin de s'affranchir de ce phénomène pour les LEDs suivantes. Les LEDs quaternaires B et C ont été élaborées avec un motif en croix et un motif en anneau.

Dans un but de miniaturisation des LEDs, un contact semi-transparent à base d'ITO a été développé sur une couche de référence N-GaAs correspondant à la couche de contact supérieure des LEDs. Pour obtenir un contact ohmique, une fine couche métallique est insérée entre le semiconducteur et l'ITO, diminuant la transparence de ce contact de 31 % par rapport à une couche d'ITO seul mais améliorant l'injection de courant. Ensuite, une étude sur la compatibilité du contact avec les étapes de procédés technologiques a été réalisée et a montré que le contact ITO est tout à fait intégrable dans l'élaboration des LEDs. Pour poursuivre l'étude, il serait également intéressant de pouvoir comparer l'impact de ce contact ITO sur les propriétés électro-optiques des LEDs avec les contacts en anneaux et en croix. Malheureusement, des problèmes d'équipements n'ont pas permis de finaliser ces LEDs avec le contact ITO.

Enfin, un dernier axe de recherche s'est porté sur les caractérisations électro-optiques des structures qui ont été élaborées. Une étude complète a été faite sur la structure AlGaAs montrant des résultats en deçà de l'état de l'art avec un EQE maximum obtenu à  $1,2 \cdot 10^{-4}$  %. En revanche, l'émission obtenue par électroluminescence à 649 nm est très proche des simulations établies au chapitre 2.

Les structures quaternaires ont également été caractérisées montrant des résultats très proches des LEDs AlGaAs malgré le changement de zone active, de substrat (Ge/Si et Si) et de contact (en anneau et en croix).

Plusieurs phénomènes peuvent expliquer cette similarité d'EQE obtenus malgré les changements pour optimiser des LEDs. Les modifications censées impacter l'IQE (telles que le changement de zone active et le changement de substrat) n'ont pas permis d'améliorer l'EQE montrant que la densité de défauts est le problème majeur. Cependant, d'autres facteurs sont tout de même à prendre en compte.

Concernant la diffusion des porteurs, l'ajout d'un motif en croix ne semble pas être suffisant pour améliorer la diffusion et donc les performances optiques. Il est possible d'en déduire que les défauts des structures masquent ces changements.

Le dernier paramètre lié à l'EQE est la LEE correspondant au mécanisme d'extraction des LEDs. Pour les trois structures, l'extraction obtenue par simulation est en deçà des attentes et inférieure à 1 %. De plus, des simulations numériques ont montré que la directionnalité des LEDs est similaire à une émission lambertienne, forme non désirée dans le cas d'émetteurs pour les micro-écrans. Pour augmenter l'extraction des LEDs, l'intégration de DBRs peut être une des solutions. Elle a été retenue durant cette thèse et mise en situation par simulation pour des véhicules de tests dédiés. L'intégration au dessus de la couche de contact inférieure de sept paires de DBRs  $(\text{Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,85})\text{In}_{0,49}\text{P}/\text{Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}$  permettrait ainsi d'augmenter l'extraction des LEDs d'un facteur de 7,5. Les DBRs sont en cours de développement en terme de croissance. Ils pourront être intégrés aux LEDs pour constituer des futurs dispositifs de type RC-LEDs.

Ces élaborations ont permis de démontrer la faisabilité d'émetteurs rouges dans une voie d'intégration technologique sur silicium. L'hétéroépitaxie de matériaux III-V sur silicium a fait ses preuves puisqu'elle est totalement compatible pour l'émission de LEDs rouges et reproductible sur des substrats de 300 mm. L'intégration a été réalisée sur des substrats 100 mm provenant de celui de 300 mm afin d'accélérer les étapes de fabrication sans impacter la preuve de concept.

Ces travaux de thèse ont également permis de mettre en évidence les différents verrous technologiques nécessaires pour obtenir des LEDs épitaxiées directement sur silicium dont l'efficacité peut être proche de celles de l'état de l'art. De nombreuses pistes restent encore à explorer. Différentes voies apparaissent pour améliorer les performances des LEDs rouges sur silicium.

Tout d'abord, un travail sur la réduction des défauts doit être à l'étude. Cela peut être fait avec différentes solutions : l'intégration d'une couche tampon très épaisse (quelques micromètres), l'intégration de couches contraintes filtrant les dislocations ou encore l'épitaxie sélective. Une combinaison de plusieurs de ces techniques est également intéressante afin de minimiser l'apparition de dislocations. La structure LED doit également être optimisée pour se rapprocher des structures de l'état de l'art. En effet, les empilements développés durant ces travaux ont permis de se rapprocher de ceux de la littérature mais pas dans leur totalité, notamment pour la composition et le dopage des couches de confinement et des SCH. Le développement d'une couche d'AlGaInP pour les SCH avec un dopage intrinsèque proche de  $1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ainsi que des couches de confinement en AlInP dopées P et N autour de  $3.10^{18} \text{ cm}^{-3}$  doit être fait comme cela avait été simulé avec la structure quaternaire A. Toutes ces modifications peuvent permettre d'espérer une augmentation d'EQE jusqu'à deux ordres de grandeur.

Ensuite, la gravure et la passivation des flancs des LEDs doivent être améliorées pour limiter la présence de défauts sur les flancs qui sont les challenges lors de la miniaturisation des LEDs à base d'InGaP/AlGaInP. Ils possèdent des grandes longueurs de diffusion des porteurs favorisant les recombinaisons non radiatives sur les flancs. Pour cela, une étude de chimie de nettoyage des flancs après la gravure plasma couplée à une étude d'analyse de surface (de spectroscopie de rayons X) en fonction des gaz utilisés pendant la gravure plasma pourrait être nécessaire.

De plus, le développement d'une passivation à base d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est pertinent pour limiter les re-

combinaisons non radiatives en surface puisque son intégration dans des micro-LEDs a déjà fait ses preuves conduisant à une multiplication de l'EQE allant jusqu'à 2,5 [18, 42, 55, 146]. Ces étapes sont très dépendantes de la taille des LEDs étudiées et de leur intégration (unitaire ou matrice). Les tailles de LEDs visées sont inférieures ou égales à 10  $\mu\text{m}$  montrant l'importance du travail sur les flancs des LEDs.

Concernant la diffusion des porteurs jusqu'à la zone active, l'ajout d'une couche de GaP à la place de la couche de contact de GaAs serait un véritable atout puisqu'il est déjà très utilisé comme couche de diffusion et est transparent dans le rouge.

La première amélioration de la LEE passe par l'ajout de DBRs afin de rediriger une majorité de photons vers le haut de la LED au lieu d'être absorbés par la couche de germanium, entraînant ainsi un gain d'extraction d'un facteur 7,5 et un EQE qui peut être multiplié par environ 10.

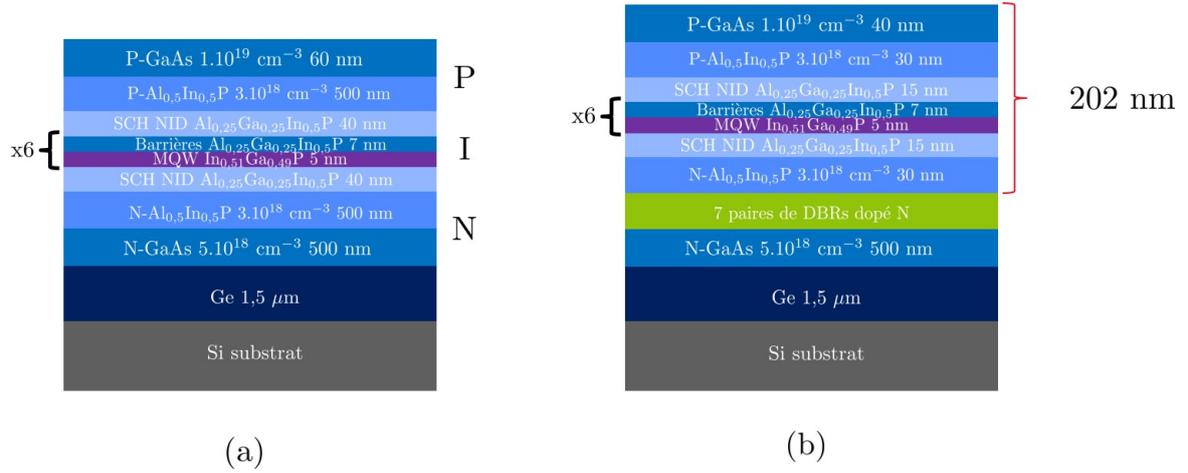
En outre, la mise en place d'une fine cavité pour constituer une LED à micro-cavité (MC-LED de l'anglais *micro-cavity*) serait une solution avantageuse pour les LEDs de petites tailles ( $\leq 10 \mu\text{m}$ ). Une MC-LED est une RC-LED très fine. Pour qu'une cavité résonante soit dans le régime de la "micro-cavité", la longueur effective de la cavité doit être suffisamment courte pour permettre à un seul mode de se trouver dans le cône d'extraction du dispositif [156]. Une LED fonctionnant dans le régime de micro-cavité présente une amélioration supplémentaire de l'efficacité d'extraction [156]. La longueur de la cavité,  $L_c$ , doit suivre la relation suivante [156, 157] :

$$L_c = \frac{\lambda}{n} \tag{C.1}$$

avec  $\lambda$  la longueur d'onde d'émission de la LED et  $n$  l'indice de réfraction moyen de la LED. Ainsi la longueur de la cavité entre les DBRs et le haut de la structure doit être de la valeur de  $L_c$  ou un multiple de cette longueur. Si nous prenons par exemple le cas de l'empilement A en figure C.1(a), l'émission simulée est obtenue à 636 nm en prenant comme indice de réfraction moyen 3,44. Ainsi, la longueur de la cavité obtenue est de 202 nm, comme schématisé en figure C.1(b). A titre de comparaison, la LED illustrée en figure C.1(a) fait 1212 nm d'épaisseur.

Les simulations d'émission interne de ces deux empilements ont montré des LEE voisines de 1,6 % pour la structure LED et de 1,7 % pour la structure MC-LED. Cependant, le nombre de modes a drastiquement diminué dans la configuration MC-LED. En effet la structure LED a plus de 10 modes guidés. En revanche, la MC-LED présente un seul mode guidé permettant ainsi de contrôler plus facilement la directionnalité et l'extraction des photons [152, 156].

La MC-LED est donc un vrai atout pour augmenter l'extraction de la LED et *in-fine* son EQE.



**Figure C.1:** Schéma des structures (a) LED et (b) MC-LED.

Enfin, la texturation de surface apparaît également comme une solution pertinente pour augmenter considérablement la valeur de la LEE et la directionnalité d'émission comme l'a démontré A. Ndiaye dans ses travaux de thèse [158, 159] (5 fois plus directionnelle par rapport à une émission lambertienne et un gain d'extraction de 45 % à l'aide cristaux photoniques). Ceci est un critère clé pour l'application aux micro-écrans. En combinant, la technologie de MC-LED avec la texturation de surface, il serait possible d'avoir une amélioration de l'extraction de la lumière supérieure à 45 %.

La figure C.2 résume les différentes pistes d'améliorations décrites ci-dessus. Tous les leviers d'améliorations définis ainsi que ce travail de thèse pourront permettre l'intégration de LEDs rouges directement épitaxiées sur silicium pour les micro-écrans à bas coût et à grande échelle.

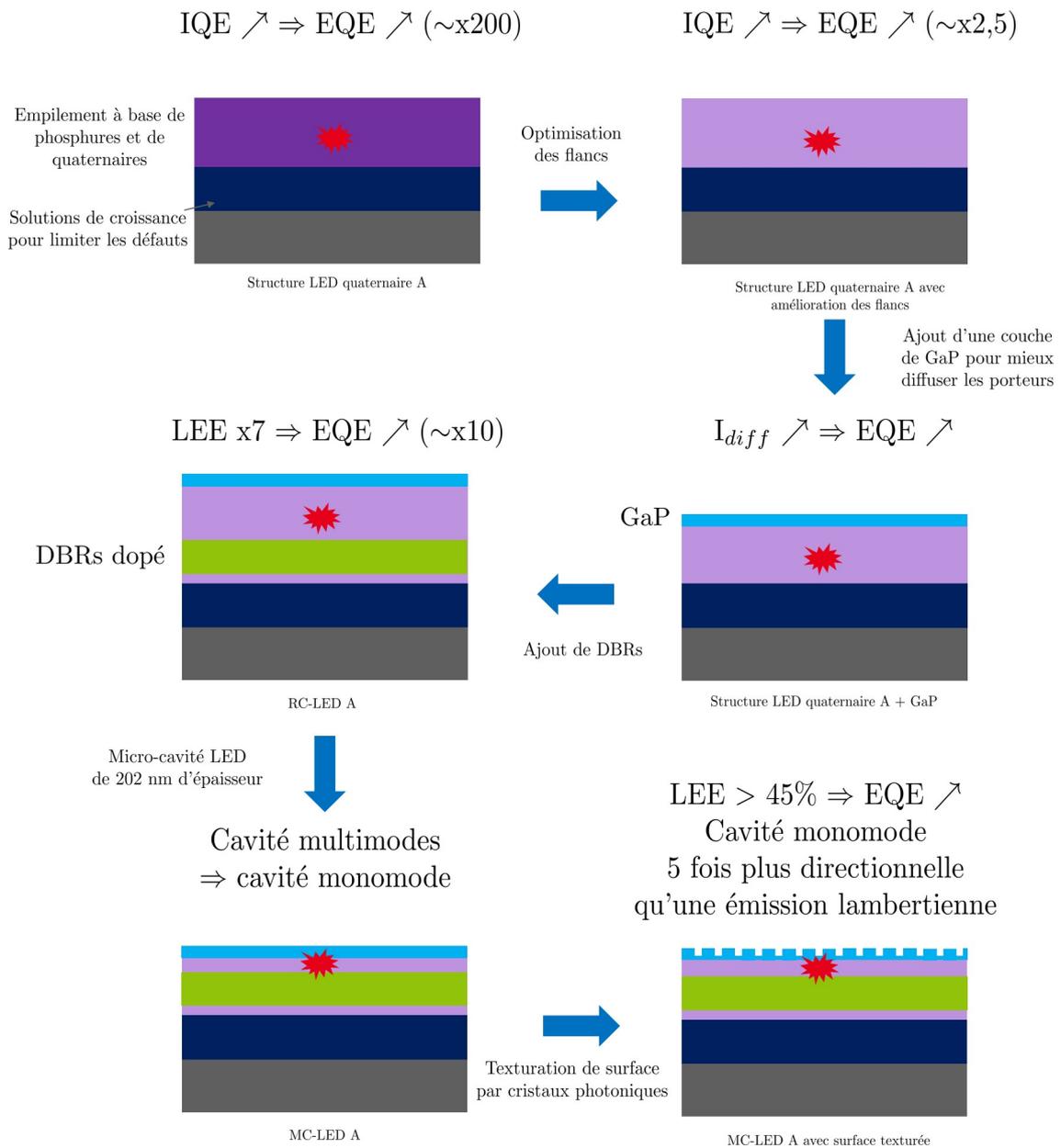
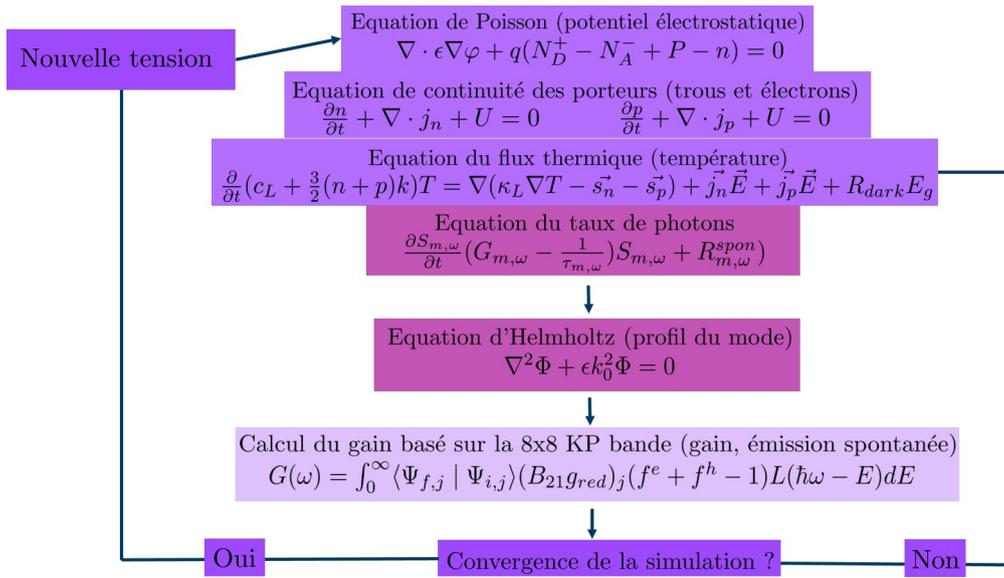


Figure C.2: Résumé des améliorations nécessaires pour augmenter l'efficacité des LEDs.

# Annexes

## 1 Résolution des équations dans Rsoft-Lasermod

Les simulations d'ingénierie de bande, réalisées dans le logiciel *Rsoft-LaserMod*, ont permis de définir les structures LEDs développées durant ces travaux de thèse. En effet pour chaque tension (V) dans la structure, les équations sont résolues pour en déduire les paramètres de la LED. La figure A.1 résume les différentes équations résolues pour chaque tension.



**Figure A.1:** Schéma de la résolution successive des différentes équations pour une simulation avec *LaserMod* [46].

Dans un premier temps, les modélisations de transport électro-thermiques sont résolues en utilisant les équations suivantes : l'équation de Poisson (potentiel électrostatique), les équations de continuité des porteurs (trous et électrons) et l'équation du flux thermique (température). Puis, le logiciel *LaserMod* passe à la résolution d'équations optiques : l'équation du taux de photons et l'équation de Helmholtz (profil du mode). Ensuite, en utilisant le modèle KP à bande 8x8, il calcule le gain. Si la simulation converge, la tension change et la simulation démarre à nouveau. Cependant, si le calcul du gain ne converge pas, les simulations se bouclent à nouveau, jusqu'à ce qu'elles convergent et passe à la tension suivante.

Afin d'en déduire les paramètres (l'électroluminescence, le profil de la bande interdite, la distribution des charges, la position du niveau de Fermi et la courbe I(V)) étudiés pour valider

chaque structure, il est nécessaire de résoudre des équations supplémentaires par rapport à celles présentées sur la figure A.1. La densité des porteurs est obtenue en résolvant les équations de continuité des porteurs et l'équation de Schrödinger [160, 161]. Ensuite, la courbe  $I(V)$  peut être déduite en utilisant l'équation de la densité de porteurs et celle de la densité de courant. De plus, le modèle 8x8 KP est utilisé pour obtenir la structure de bande afin d'en déduire le spectre d'EL (le gain est calculé grâce au modèle ce qui permet d'obtenir le spectre EL du dispositif cf. figure A.1), la position du niveau de Fermi, et le profil de la bande interdite à travers le dispositif simulé (modèle utilisé à 0 V).

## 2 Descriptif du bâti EPVOM

Le bâti EPVOM de croissance de matériaux III-V utilisé est un "Lennon" 300 mm d'*Applied Materials*. Il est composé de sept parties comme le montre la figure A.2.



**Figure A.2:** Photographie des différentes chambres du bâti EPVOM, adaptée de [83].

Le bâti est composé de :

- deux SAS de transfert de plaques ;
- d'une chambre de transfert entre les différentes chambres ;
- d'une chambre de pré-nettoyage SiCoNi ;
- d'un réacteur d'épitaxie ;
- d'un tableau de gaz composé des différents bulleurs associés à chaque précurseurs ;
- d'une valise Pfeiffer permettant le transport sous vide d'une plaque vers d'autres équipements ;

En premier lieu, les plaques contenues dans une boîte étanche appelée capsule avec une ouverture frontale (FOUP de l'anglais *Front Opening Unified Pod*), sont introduites dans la chambre transfert puis dans la chambre SiCoNi pour nettoyer la surface de la plaque. Par la suite, elles sont transférées dans la chambre d'épitaxie avant de revenir dans la chambre de transfert et d'être transférées dans le *FOUP* une fois l'épitaxie terminée.

### 2.1 Chambre de pré-nettoyage, SiCoNi<sup>TM</sup>

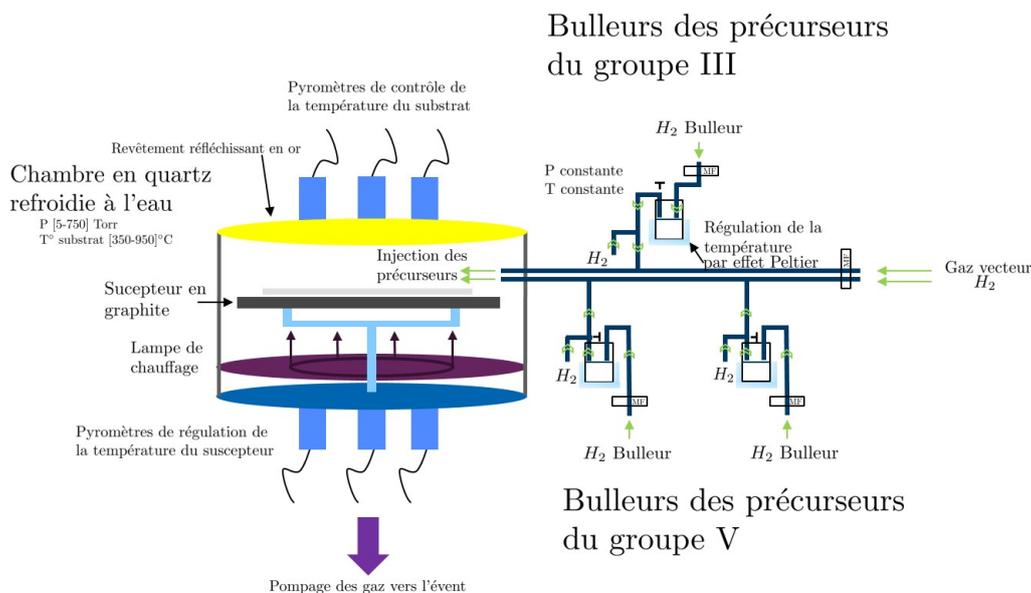
Les plaques de silicium ne sont pas stockées dans un environnement neutre en salle blanche, une couche fine d'oxyde natif (1 nm de  $SiO_2$ ) se forme à la surface du silicium. Cette couche va empêcher aux matériaux à épitaxier de croître correctement sur le substrat de silicium. Pour l'enlever, la méthode très utilisée en microélectronique est un bain dans une solution à base d'acide fluorhydrique (HF) dilué dans de l'eau ultra-pure qui va dissoudre cette couche de  $SiO_2$ . Ces solutions sont celles usuellement utilisées.

Dans le bâti EPVOM, une chambre de pré-nettoyage textitin-situ de SiCoNi<sup>TM</sup> permettant de désoxyder le silicium ainsi que le germanium en voie sèche a été ajoutée au bâti ce qui permet

de désoxyder la plaque sans qu'elle change d'environnement avant la croissance (*nettoyage in-situ*). Le bâti d'épitaxie a été conçu spécifiquement pour de la croissance de matériaux III-V sur silicium. Cela le distingue des autres bâtis des équipementiers Aixtron ou Veeco qui utilisent d'autres techniques (comme la gravure HF) non rattachées à l'équipement pour nettoyer la surface du silicium. Dans cette chambre SiCoNi<sup>TM</sup>, un plasma déporté, alimenté par un mélange  $NH_3/NF_3$ , sert de source à un mélange réactif  $NH_4F$  et/ou  $NH_4HF_2$  qui, en rentrant en contact avec le  $SiO_2$  natif du substrat le consomme, pour former un produit  $((NH_4F)_2SiF_6)$  à la surface du substrat. Ce composé possède la particularité de se sublimer autour de  $100^\circ C$ . Il est donc ensuite éliminé par un chauffage modéré ( $100^\circ C$ ) du substrat. Comme ce procédé se fait à basse température cela ne modifie pas les motifs (pour l'épitaxie sélective), éventuellement présents, sur les substrats avant la croissance. Cette chambre additionnelle permet à l'EPVOM d'être intégrable complètement dans la technologie capacité métal-oxyde-semiconducteur (CMOS de l'anglais *capacitance metal-oxide-semiconductor*).

## 2.2 Principe de fonctionnement

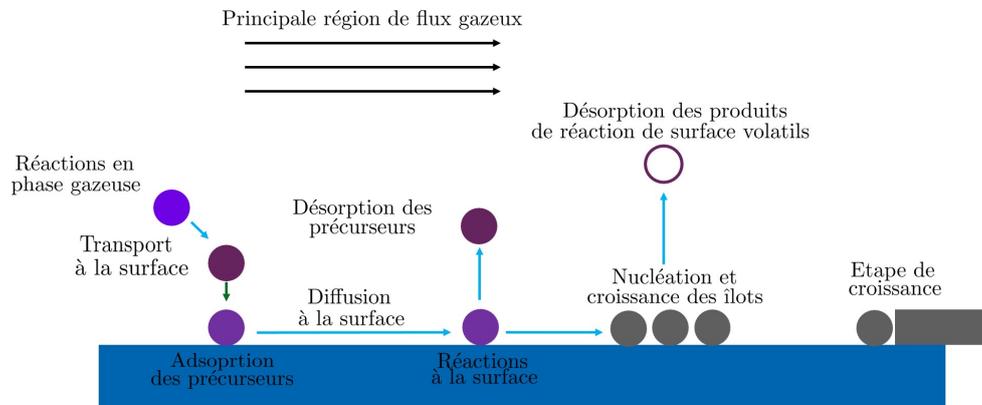
En EPVOM, les précurseurs, stockés sous forme liquide ou solide à une pression et température d'équilibre, sont amenés dans la chambre d'épitaxie via des bulleurs par le gaz vecteur, comme le montre la figure A.3. La quantité de précurseurs est contrôlée par le flux du gaz vecteur entrant dans le bulleur mais dépend également de la température et de la pression de celui-ci. Les organo-métalliques sont introduits dans la chambre par un flux laminaire horizontal au-dessus du substrat, comme illustré par la figure A.3. Les gaz sont ensuite évacués par l'évent. Le substrat, en rotation, est chauffé et balayé par ce gaz.



**Figure A.3:** Schéma de principe de la chambre de dépôt EPVOM et de l'injection des précurseurs grâce aux bulleurs, adapté de [162].

La croissance, illustrée par la figure A.4, a lieu en plusieurs étapes. D'abord, les précurseurs sont transportés par  $H_2$  jusqu'à la surface du substrat (qui est en rotation). Ils sont ensuite

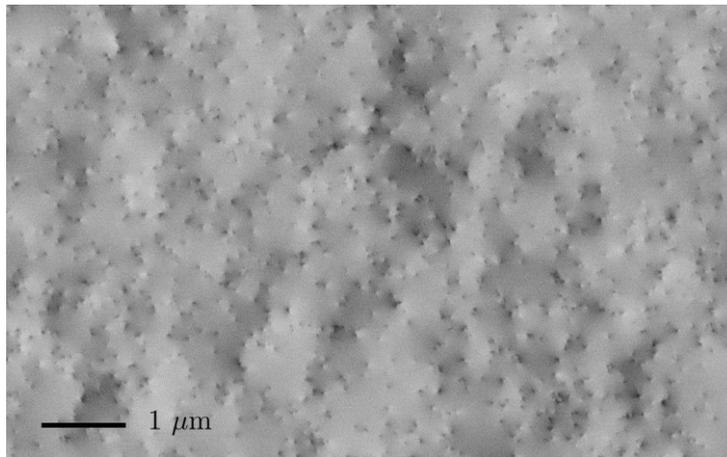
adsorbés et diffusent à la surface. Les produits résiduels se désorbent après lors de la nucléation de la couche.



**Figure A.4:** Principe de la croissance EPVOM, adapté de [162].

### 3 Microscopie électronique à balayage avec une imagerie de contraste par canalisation d'électrons

L'imagerie de contraste par canalisation d'électrons est une technique de diffraction (ECCI) dans le MEB qui est couramment utilisée pour l'étude de défauts dans les matériaux tels que les dislocations et les fautes d'empilement par exemple. Le principal avantage de cette technique, par rapport au TEM, est qu'elle est non destructive. Pour réaliser ces observations, il est nécessaire d'avoir un BSD monté sur une pièce polaire annulaire [163]. Des images de contraste de canalisation d'électrons sont obtenues lorsque l'échantillon est positionné de manière à diffracter les électrons incidents. Ainsi, un changement de paramètre de maille ou d'orientation cristalline est révélé par un changement de contraste dans l'image MEB obtenue. Des petites variations dans la contrainte et l'orientation, comme des marches atomiques, peuvent être détectées de même que des dislocations ou des fautes d'empilement [164, 165], comme le montre la figure A.5.



**Figure A.5:** Image ECCI d'une couche de GaAs crue sur silicium. Les points de contrastes noir et blanc correspondent aux dislocations et les lignes représentent des fautes d'empilement.

Les conditions d'observations utilisées pour toutes les caractérisations ECCI de cette thèse sont 30 kV de tension d'accélération avec un courant associé de 1 nA, la distance de travail est de 8 mm avec un inclinaison de  $-0,5^\circ$ .

# Liste des figures

<b>Figure 1:</b>	Schéma d'intégration de la méthode <i>pick and place</i> des LEDs rouges, vertes et bleues. Les matériaux qui peuvent être utilisés pour chaque couleur sont précisés. . . . .	3
<b>Figure 2:</b>	Schéma d'intégration des matériaux III-V. . . . .	4
<b>Figure I.1:</b>	Schéma des différentes solutions pour obtenir un micro-écran avec les trois couleurs d'émission sur une unique plaque : (a) l'intégration de couches de conversion de couleurs, (b) la méthode de transfert de LEDs et (c) l'intégration monolithique. . . . .	7
<b>Figure I.2:</b>	Schéma d'une jonction PN : (a) en polarisation inverse et (b) en polarisation directe, adapté de [32]. . . . .	9
<b>Figure I.3:</b>	Schéma de confinement des différentes structures : (a) jonction PN, (b) double hétérostructure et (c) hétérostructure de puits quantiques, adapté de [41]. . . . .	10
<b>Figure I.4:</b>	Schéma d'une jonction PIN dans une LED. . . . .	12
<b>Figure I.5:</b>	Schéma du déroulement d'une simulation avec LaserMod, adapté de [46]. . . . .	14
<b>Figure I.6:</b>	Efficacité reportée en fonction de la longueur pour les LEDs à base de nitrures et de phosphures [17]. . . . .	15
<b>Figure I.7:</b>	(a) Courbes de l'EQE en fonction de la densité de courant pour des LEDs de $100 \times 100$ et $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ . (b) Spectre d'électroluminescence d'une structure de LED rouge à base d'AlGaInP/InGaP de $100 \mu\text{m}$ de diamètre émettant à 630 nm. L'encart présente des images des LEDs de différentes tailles qui émettent [18]. . . . .	16
<b>Figure I.8:</b>	Spectres d'électroluminescence avec un courant d'injection de 20 mA de LEDs rouges à base d'AlGaInP/InGaP réalisées sur trois substrats différents [57]. . . . .	17
<b>Figure I.9:</b>	(a) Image MEB de la morphologie de surface de la LED. (b) Spectres d'électroluminescence d'une structure de LED rouge à base d'InGaP de $5 \mu\text{m}$ de diamètre émettant à 653 nm pour différents courants d'injection. Les courants d'injection varient entre $20 \text{ A.cm}^{-2}$ à $200 \text{ A.cm}^{-2}$ [25, 58]. . . . .	18

<b>Figure I.10:</b>	Spectres d'électroluminescence d'une structure de LED rouge à base d'InGaN de 10 $\mu\text{m}$ de diamètre émettant à 625 nm pour différents courants d'injection. L'encart présente une image en microscopie électronique à balayage en vue plane de la structure [60]. . . . .	19
<b>Figure I.11:</b>	Meilleure efficacité en fonction de la longueur pour les LEDs à base de (a) phosphures [55] et (b) de nitrures [66]. . . . .	19
<b>Figure I.12:</b>	Intégration de matériaux III-V sur silicium par la méthode de collage : (a) collage de l'empilement III-V sur le substrat silicium, (b) retrait du substrat III-V et (c) poursuite des étapes technologiques pour réaliser le dispositif [67]. . . . .	20
<b>Figure I.13:</b>	Evolution du marché mondial pour les demandes en (a) GaAs, (b) InP et (c) GaN [68–70]. . . . .	21
<b>Figure I.14:</b>	Carte de l'origine des matériaux et minéraux critiques [71]. . . . .	21
<b>Figure I.15:</b>	Observation en STEM de dislocations présentes dans des couches épitaxiées AlGaAs/GaAs sur Si (001). . . . .	24
<b>Figure I.16:</b>	Schéma décrivant l'apparition de parois d'antiphase lors de la croissance de GaP sur silicium. Ce modèle reste valable pour la croissance de GaAs [84]. . . . .	25
<b>Figure I.17:</b>	(a) Coefficient d'expansion thermique du Si, Ge et GaAs en fonction de la température. (b) Fissures dues aux différents coefficients d'expansion thermique sur un empilement de GaAs [24]. . . . .	26
<b>Figure I.18:</b>	Schéma d'une séquence d'empilement sans (gauche) et avec (droite) une faute d'empilement [87]. . . . .	27
<b>Figure I.19:</b>	Synthèse du plan de thèse. . . . .	28
<b>Figure II.1:</b>	Graphique de la densité de dislocations dans une couche de GaAs en fonction de l'épaisseur totale de Ge sur Si [91]. . . . .	30
<b>Figure II.2:</b>	Images AFM de la couche de germanium (a) au centre et (b) au bord d'une plaque de silicium 300 mm. . . . .	31
<b>Figure II.3:</b>	Image MEB ECCI de la couche de germanium, les dislocations sont entourées en rouge et les fautes d'empilement en rose. . . . .	32
<b>Figure II.4:</b>	Images AFM de la couche de GaAs sur Ge au centre (a) et au bord (b) d'une plaque de silicium 300 mm. . . . .	32
<b>Figure II.5:</b>	Image MEB ECCI de la couche GaAs épitaxiée sur la couche de germanium, les dislocations sont entourées en rouge et les fautes d'empilement en rose. . . . .	33
<b>Figure II.6:</b>	Schéma d'itération du développement d'un empilement LED. . . . .	34
<b>Figure II.7:</b>	Structure développée lors de la thèse [83]. . . . .	36
<b>Figure II.8:</b>	(a) Empilement AlGaAs optimisé par simulation. (b) Spectre d'électroluminescence simulée de l'empilement présenté en (a) avec N la densité de porteurs injectés. . . . .	37
<b>Figure II.9:</b>	Spectres de PL de l'empilement AlGaAs épitaxiés sur Ge/Si. . . . .	37

<b>Figure II.10:</b>	Analyse SIMS de l'empilement AlGaAs. . . . .	38
<b>Figure II.11:</b>	Images AFM réalisées sur l'empilement AlGaAs au centre et au bord de la plaque 300 mm. . . . .	39
<b>Figure II.12:</b>	Image MEB ECCI de l'empilement AlGaAs, les dislocations sont entourées en rouge et les fautes d'empilement en rose. . . . .	39
<b>Figure II.13:</b>	(a) Image STEM de l'empilement AlGaAs et (b) image TEM des puits quantiques. . . . .	40
<b>Figure II.14:</b>	Schéma explicitant dans quelle section les couches formant l'empilement sont étudiées. . . . .	40
<b>Figure II.15:</b>	Schéma d'empilement de la zone active composée du quaternaire AlGaInP et du ternaire InGaP. . . . .	41
<b>Figure II.16:</b>	(a) Évolution du pic de PL en fonction de la position des mesures et (b) positions des différentes mesures sur la plaque de silicium 300 mm. . . . .	41
<b>Figure II.17:</b>	Simulation de l'évolution du pic d'émission de PL en fonction de : (a) la composition en indium de l'InGaP et (b) l'épaisseur des puits InGaP. . . . .	42
<b>Figure II.18:</b>	(a) Image AFM réalisée sur l'empilement précédent et (b) image STEM de la zone active AlGaInP/InGaP. . . . .	42
<b>Figure II.19:</b>	Schémas d'empilement et son spectre d'EL associé pour (a) $\text{In}_{0,55}\text{Ga}_{0,45}\text{P}$ et (b) $\text{In}_{0,51}\text{Ga}_{0,49}\text{P}$ avec N la densité de porteurs injectés. . . . .	43
<b>Figure II.20:</b>	(a) Schéma de l'empilement utilisé pour les simulations des profils de bande pour déterminer la composition de la couche de confinement. Profils de bande interdite à 2 V de (b) $\text{Al}_{0,45}\text{Ga}_{0,55}\text{As}$ , (c) AlAs, et (d) $\text{Al}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}$ . . . . .	45
<b>Figure II.21:</b>	Schéma de l'empilement utilisé pour déterminer l'épaisseur de la couche de confinement d' $\text{Al}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}$ par simulation. . . . .	45
<b>Figure II.22:</b>	Schéma de l'empilement utilisé pour déterminer le dopage de la couche de confinement de 500 nm d' $\text{Al}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}$ par simulations. . . . .	46
<b>Figure II.23:</b>	Structure LED A développée par simulations. . . . .	48
<b>Figure II.24:</b>	Résultats de simulation de la structure LED de la figure II.23 : (a) spectre d'électroluminescence avec N la densité de porteurs injectés, (b) courbe I(V), (c) profil de la bande interdite, (d) niveau de Fermi des puits quantiques à 2 V, (e) densité de trous à 2 V et (f) densité d'électrons à 2 V. . . . .	48
<b>Figure II.25:</b>	Variante structure LED B avec des couches de confinement en $\text{Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}$ . . . . .	49
<b>Figure II.26:</b>	Résultats de simulation de la structure LED de la figure II.25 : (a) spectre d'électroluminescence avec N la densité de porteurs injectés, (b) courbe I(V), (c) profil de la bande interdite, (d) niveau de Fermi des puits quantiques à 2 V, (e) densité de trous à 2 V et (f) densité d'électrons à 2 V. . . . .	50
<b>Figure II.27:</b>	Variante structure LED C avec des couches de confinement en P- $\text{Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{As}$ et N- $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{0,5}\text{P}$ . . . . .	51

<b>Figure II.28:</b>	Résultats de simulation de la structure LED de la figure II.27 : (a) spectre d'électroluminescence avec $N$ la densité de porteurs injectés, (b) courbe $I(V)$ , (c) profil de la bande interdite, (d) niveau de Fermi des puits quantiques à 2 V, (e) densité de trous à 2 V et (f) densité d'électrons à 2 V. . . . .	51
<b>Figure II.29:</b>	(a) Structure utilisée pour déterminer le dopage de la couche $N$ - $Al_{0,9}Ga_{0,1}As$ et (b) mesure SIMS de cette structure. . . . .	53
<b>Figure II.30:</b>	(a) Configuration du réseau dopé utilisé pour les simulations et mesures électriques. Simulation de la densité (b) d'électrons et (c) de trous. (d) Courbe $I(V)$ mesurée de la structure (a). . . . .	53
<b>Figure II.31:</b>	(a) Structure utilisée à base d' $Al_{0,9}Ga_{0,1}As$ avec un gradient de ratio $V/III$ et (b) mesure SIMS de cette structure. . . . .	55
<b>Figure II.32:</b>	Empilements étudiés pour (a) dopage $P$ - $Al_{0,9}Ga_{0,1}As$ et (b) NID $Al_{0,9}Ga_{0,1}As$ . . . . .	55
<b>Figure II.33:</b>	Schéma récapitulatif du développement du dopage des couches $N$ , $P$ et intrinsèque de l' $Al_{0,9}Ga_{0,1}As$ . . . . .	56
<b>Figure II.34:</b>	(a) Schéma d'intégration utilisé et (b) mesure $I(V)$ associée. . . . .	56
<b>Figure II.35:</b>	Schéma récapitulatif du développement du dopage des couches $N$ , $P$ et intrinsèque de l' $Al_{0,9}Ga_{0,1}As$ et $N$ de l' $Al_{0,25}Ga_{0,25}In_{0,5}P$ . . . . .	57
<b>Figure II.36:</b>	(a) Empilement étudié et (b) mesure SIMS effectuée sur cet empilement. . . . .	58
<b>Figure II.37:</b>	Schéma récapitulatif des structures $B$ et $C$ . . . . .	58
<b>Figure II.38:</b>	Images MEB (a) et (b) des amas de croissance présents sur les structures élaborées sur $Ge/Si$ , (c) sur $GaAs$ et (d) sur $Si$ . . . . .	59
<b>Figure II.39:</b>	Image TEM d'un amas de croissance sur la structure LED. . . . .	60
<b>Figure II.40:</b>	Structure LED quaternaire $B$ avec des couches de confinement en $Al_{0,9}Ga_{0,1}As$ . . . . .	60
<b>Figure II.41:</b>	Spectres de PL : (a) de la structure $B$ et (b) de la zone active $InGaP/AlGaInP$ schématisée en figure II.15. . . . .	61
<b>Figure II.42:</b>	Images TEM (a) de l'empilement quaternaire $B$ et (b) des puits quantiques sur $Ge/Si$ . (c) Images TEM de l'empilement $B$ sur $Si$ . . . . .	61
<b>Figure II.43:</b>	Images AFM réalisées sur l'empilement quaternaire $B$ : (a) $Ge/Si$ et (b) sur $Si$ . . . . .	62
<b>Figure II.44:</b>	Image MEB ECCI de l'empilement quaternaire $B$ , les dislocations sont entourées en rouge et les fautes d'empilements en rose. (a) Structure sur $Ge/Si$ et (b) structure sur $Si$ . . . . .	62
<b>Figure II.45:</b>	Structure LED quaternaire $C$ avec des couches de confinement en $P$ - $Al_{0,9}Ga_{0,1}As$ et $N$ - $Al_{0,25}Ga_{0,25}In_{0,5}P$ . . . . .	63
<b>Figure II.46:</b>	(a) Spectres de PL de l'empilement de la zone active $InGaP/AlGaInP$ et (b) positions des différentes mesures. . . . .	63
<b>Figure II.47:</b>	Images TEM : (a) de l'empilement quaternaire et $AlGaAs/AlGaInP$ et (b) des puits quantiques. . . . .	64

<b>Figure II.48:</b>	Images AFM réalisées sur l'empilement quaternaire C : (a) sur Ge/Si et (b) sur GaAs. . . . .	64
<b>Figure II.49:</b>	Structures (a) ternaire d'AlGaAs, (b) quaternaire B et (c) quaternaire C. . . . .	65
<b>Figure III.1:</b>	Schéma représentant une coupe transversale de toutes les étapes technologiques nécessaires pour la réalisation de LEDs : (a) empilement III-V de départ, (b) dépôt du contact P en anneau, (c) dépôt d'un masque dur pour préparer la gravure des mesas, (d) gravure des mesas, (e) encapsulation de la structure, (f) ouverture des vias, (g) dépôt du contact N en anneau et (h) dépôt de la recharge et recuit. . . . .	68
<b>Figure III.2:</b>	Cellule unitaire du masque utilisé. Les zones entourées correspondent aux différentes zones d'intérêts : (a) LEDs unitaires, (b) LEDs matrice et (c) TLM. . . . .	69
<b>Figure III.3:</b>	Schéma de la réalisation d'un contact en utilisant la technique de décolage résine avec du LOR. (a) Dépôt du LOR et recuit, (b) dépôt de la résine négative et recuit, (c) insolation de la résine, (d) recuit d'inversion de la résine négative puis développement avec sur-gravure de la couche LOR pour accentuer un profil en casquette, (e) dépôt du contact métallique et (f) retrait du film métallique et de l'ensemble résine-LOR. . . . .	70
<b>Figure III.4:</b>	Schémas des différents contacts selon les empilements : (a) empilement AlGaAs et (b) empilement quaternaire. . . . .	71
<b>Figure III.5:</b>	Exemple de profil de la DFA. . . . .	72
<b>Figure III.6:</b>	Structures LEDs réalisées : (a) structure AlGaAs, (b) structure quaternaire B et (c) structure quaternaire C. . . . .	73
<b>Figure III.7:</b>	(a) Schéma de la structure AlGaAs sur Ge/Si et (b) image MEB des flancs de LED après retrait du masque dur. . . . .	74
<b>Figure III.8:</b>	(a) Image MEB des motifs TLM-N et (b) vue en coupe des TLM. . . . .	74
<b>Figure III.9:</b>	(a) Courbes I(V) d'une bande TLM avec une résistivité extraite de $1,2 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ et (b) tableau récapitulant les valeurs de résistivité du contact N-GaAs sur la plaque. . . . .	75
<b>Figure III.10:</b>	LEDs AlGaAs sous une tension de 1,8 V avec différents diamètres : (a) $20 \mu\text{m}$ , (b) $70 \mu\text{m}$ et (c) $100 \mu\text{m}$ . . . . .	75
<b>Figure III.11:</b>	LEDs de tailles variables avec différents contacts supérieurs : (a) contact métallique en croix et (b) contact métallique en anneau. . . . .	76
<b>Figure III.12:</b>	(a) Schéma de la structure quaternaire B. Images MEB des flancs de LEDs avant retrait du masque dur sur (b) et (c) Ge/Si et (d) Si. . . . .	77
<b>Figure III.13:</b>	(a) Image MEB d'une bande TLM du contact N et (b) courbes I(V) d'une bande TLM avec une résistivité extraite de $4,2 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ sur Ge/Si. . . . .	78

<b>Figure III.14:</b>	(a) Image MEB d'une bande TLM du contact P et (b) courbes I(V) d'une bande TLM sur Ge/Si. . . . .	78
<b>Figure III.15:</b>	(a) Schéma de la structure quaternaire C. Images MEB des flancs de LEDs avant retrait du masque dur sur (b) Ge/Si et (c) et (d) GaAs.	79
<b>Figure III.16:</b>	(a) Image MEB d'une bande TLM du contact N et (b) courbes I(V) d'une bande TLM avec une résistivité extraite de $2,4.10^{-5} \Omega.cm^2$ sur Ge/Si. . . . .	80
<b>Figure III.17:</b>	(a) Image MEB d'une bande TLM du contact P et (b) courbes I(V) d'une bande TLM sur Ge/Si. . . . .	80
<b>Figure III.18:</b>	LED structure C sur Ge/Si sous une tension de 1,8 V pour trois diamètres différents : (a) $5 \mu m$ , (b) $40 \mu m$ et (c) $100 \mu m$ . . . . .	81
<b>Figure III.19:</b>	Schéma de l'empilement utilisé pour développer le contact ITO. . .	82
<b>Figure III.20:</b>	Schéma des étapes technologiques pour réaliser les motifs TLM pour le contact ITO sur N-GaAs : (a) dépôt de l'ITO et recuit du contact, (b) dépôt de la recharge Ti/Pt/Au et (c) gravure des mesas. . . . .	83
<b>Figure III.21:</b>	Courbes (a) I(V) du TLM ITO sur N-GaAs et (b) de transparence de l'ITO sur saphir. L'ITO a une épaisseur de 100 nm et est recuit à $420^\circ C$ pendant 15 s. . . . .	83
<b>Figure III.22:</b>	Schéma des étapes technologiques pour réaliser les motifs TLM pour le contact ITO sur N-GaAs : (a) dépôt de l'alliage NiGeAu, l'ITO et recuit du contact, (b) dépôt de la recharge Ti/Pt/Au et (c) gravure des mesas. . . . .	84
<b>Figure III.23:</b>	Courbes I(V) de motifs TLM sur l'échantillon ayant subi une préparation de surface de HCl 10 %. Le contact est composé de NiGeAu et d'ITO et il est recuit à $420^\circ C$ pendant 15 s. La résistivité extraite de ce contact est de $2,2.10^{-5} \Omega.cm^2$ . . . . .	85
<b>Figure III.24:</b>	Courbes I(V) de motifs TLM sur l'échantillon ayant été recuit à $420^\circ C$ pendant 15 s. La résistivité extraite de ce contact est de $1,2.10^{-5} \Omega.cm^2$ . . . . .	86
<b>Figure III.25:</b>	Courbes de transparence pour différentes durées et températures de recuit pour un contact de NiGeAu/ITO et pour une couche d'ITO seule recuit à $420^\circ C$ pendant 15 s. . . . .	87
<b>Figure III.26:</b>	Images STEM-EDX du contact NiGeAu/ITO/recharge. Les éléments détectés par EDX sont : Au, Pt et Ti. . . . .	88
<b>Figure III.27:</b>	Images STEM-EDX du contact NiGeAu/ITO. Les éléments détectés par EDX sont : Au, Ga, In, O, Pt et Ti. . . . .	88
<b>Figure III.28:</b>	Schéma des étapes technologiques pour réaliser les motifs TLM pour le contact ITO sur N-GaAs avec une passivation SiN : (a) dépôt de la passivation SiN, (b) gravure du SiN, dépôt de l'alliage NiGeAu, de l'ITO et recuit du contact et (c) dépôt de la recharge Ti/Pt/Au.	89

<b>Figure III.29:</b>	Courbes I(V) de motifs TLM sur l'échantillon avec un dépôt de contact après une ouverture de passivation. La résistivité extraite de ce contact est de $6,9.10^{-5} \Omega.cm^2$ . . . . .	90
<b>Figure III.30:</b>	Courbes (a) I(V) de motifs TLM sur l'échantillon ayant été recuit à $420^\circ C$ pendant 15 s et (b) de transparence pour les échantillons recuits à $420^\circ C$ pendant 15 s et $420^\circ C$ pendant 15 s puis $395^\circ C$ pendant 15 s. La résistivité extraite de ce contact est de $2,1.10^{-5} \Omega.cm^2$ . . . . .	91
<b>Figure IV.1:</b>	(a) Schéma de la configuration des mesures et (b) photo du banc de test utilisé. . . . .	96
<b>Figure IV.2:</b>	Schéma de l'empilement de la structure AlGaAs caractérisée. . . . .	96
<b>Figure IV.3:</b>	Courbes des LEDs AlGaAs allant de 10 à 100 $\mu m$ : (a) I(V) et (b) J(V). . . . .	97
<b>Figure IV.4:</b>	Courbes des différents paramètres extraits des courbes I(V) pour les LEDs allant de 10 à 100 $\mu m$ . (a) Facteur d'idéalité n et (b) résistance série $R_S$ . . . . .	97
<b>Figure IV.5:</b>	Spectres des LEDs AlGaAs : (a) EL pour des LEDs de 10 à 100 $\mu m$ et (b) PL pour des LEDs de 20, 60 et 100 $\mu m$ . . . . .	99
<b>Figure IV.6:</b>	Position de la LED AlGaAs dans le diagramme de chromaticité. . . . .	99
<b>Figure IV.7:</b>	Courbes de puissance optique en fonction de la densité de courant pour des LEDs allant de 10 à 100 $\mu m$ . . . . .	100
<b>Figure IV.8:</b>	Courbes IVL en fonction de la densité de courant pour les LEDs allant de 10 à 100 $\mu m$ : (a) EQE, (b) maximum d'EQE en fonction de la taille des LEDs, (c) paramètre S et (d) luminance. . . . .	101
<b>Figure IV.9:</b>	(a) Schéma d'une plaque avec les quatre zones de LEDs évaluées. Pour des LEDs de 50 $\mu m$ : (b) courbes I(V), (c) EQE et (d) paramètre S. . . . .	103
<b>Figure IV.10:</b>	Courbes I(V) des structures quaternaires (a) B et (b) C. Images MEB des dispositifs des structures (c) B et (d) C. . . . .	104
<b>Figure IV.11:</b>	(a) Schéma de l'empilement de la structure B caractérisée. Courbes IVL de LEDs de 20, 60 et 100 $\mu m$ : (b) I(V), (c) spectres d'électroluminescence avec en encart la variation du pic d'émission de la LED selon leur diamètre et (d) EQE. . . . .	106
<b>Figure IV.12:</b>	(a) Schéma de l'empilement de la structure C caractérisée. Courbes (b) I(V), (c) EL et (d) EQE pour des LEDs de 20, 60 et 100 $\mu m$ . . . . .	108
<b>Figure IV.13:</b>	Profil de la bande interdite d'une structure LED avec en bleu une couche de GaP et en violet une couche de GaAs. . . . .	112
<b>Figure IV.14:</b>	(a) Schéma du modèle d'empilement utilisé pour les simulations. (b) Émission interne par unité d'angle solide d'un plan dipôle au centre de la région active du MQW en fonction de l'indice de réfraction effectif. . . . .	114

<b>Figure IV.15:</b>	(a) Diagramme d'émission en champ lointain correspondant au modèle de la figure IV.14(a). (b) Gain de la directionnalité par rapport à une émission lambertienne. . . . .	114
<b>Figure IV.16:</b>	(a) Schéma de la structure avec DBRs utilisée pour simuler la réflectivité et (b) mesure de la réflectivité des DBRs de type 3. (c) Schéma de l'empilement RC-LED utilisé pour les simulations et (d) gain d'extraction. . . . .	116
<b>Figure IV.17:</b>	Emission (a) des LEDs AlGaAs et (b) des LEDs quaternaire C pompées électriquement. . . . .	117
<b>Figure C.1:</b>	Schéma des structures (a) LED et (b) MC-LED. . . . .	123
<b>Figure C.2:</b>	Résumé des améliorations nécessaires pour augmenter l'efficacité des LEDs. . . . .	124
<b>Figure A.1:</b>	Schéma de la résolution successive des différentes équations pour une simulation avec <i>LaserMod</i> [46]. . . . .	125
<b>Figure A.2:</b>	Photographie des différentes chambres du bâti EPVOM, adaptée de [83]. . . . .	127
<b>Figure A.3:</b>	Schéma de principe de la chambre de dépôt EPVOM et de l'injection des précurseurs grâce aux <i>bulleurs</i> , adapté de [162]. . . . .	128
<b>Figure A.4:</b>	Principe de la croissance EPVOM, adapté de [162]. . . . .	129
<b>Figure A.5:</b>	Image ECCI d'une couche de GaAs crue sur silicium. Les points de contrastes noir et blanc correspondent aux dislocations et les lignes représentent des fautes d'empilement. . . . .	130

# Liste des tableaux

Tableau I.1	Tableau récapitulant les caractéristiques des LCD, OLEDs et micro-LEDs. Informations issues de [26, 27, 30]. . . . .	6
Tableau I.2	Tableau récapitulant les caractéristiques des LEDs rouges à base d'AlGaAs et d'AlGaInP/InGaP. Valeurs issues de Shea et al. [52], Steranka et al. [53], Göhler et al. [54], Wong et al. [18], Oh et al. [35], Fan et al. [55], Modak et al. [56] et Wang et al. [57]. . . . .	15
Tableau I.3	Tableau récapitulant les caractéristiques de LEDs rouges à base d'InGaN de la littérature. Valeurs issues de Chan et al. [25, 58], Pasayat et al. [59], Dusaigne et al. [60], Hwang et al. [61], Li et al. [62, 63], Iida et al. [64] et Zhuang et al. [65]. . . . .	18
Tableau II.1	Tableau récapitulant les caractéristiques types résultantes de l'épitaxie de GaAs sur germanium et sur silicium, ainsi que celle du Ge sur Si. Valeurs issues de [24, 80]. . . . .	30
Tableau II.2	Tableau récapitulant les densités de dislocations observées lors de l'épitaxie de GaAs sur un substrat GaAs, sur une couche de 1,5 $\mu\text{m}$ de germanium sur silicium et sur un substrat de silicium. Valeurs issues de [24, 80]. . . . .	30
Tableau II.3	Tableau récapitulant les écarts entre le niveau de Fermi des électrons avec la bande de conduction et le niveau de Fermi des trous avec la bande de valence pour les différents dopages à 2 V. . . . .	47
Tableau III.1	Tableau récapitulant les résistivités des contacts N au bord et au centre de la plaque sur Ge/Si. . . . .	77
Tableau III.2	Tableau récapitulant les résistivités des contacts N au bord et au centre de la plaque sur Ge/Si. . . . .	79
Tableau III.3	Tableau récapitulant l'influence des paramètres des différentes préparations de surface sur un contact NiGeAu/ITO recuit à 420°C pendant 15 s. . . . .	85
Tableau III.4	Tableau récapitulant l'influence des différents paramètres de recuit sur un contact NiGeAu/ITO. . . . .	86
Tableau III.5	Tableau récapitulant l'influence des différents recuits utilisés lors des procédés technologiques LEDs sur des contacts NiGeAu/ITO et Ti/Pt. . . . .	91
Tableau IV.1	Tableau récapitulant les paramètres électro-optiques pour des LEDs de 20, 60 et 100 $\mu\text{m}$ pour la structure B sur Ge/Si et Si. . . . .	107

Tableau IV.2 Tableau récapitulant les paramètres électro-optiques pour des LEDs C sur Ge/Si de 60 et 100 $\mu\text{m}$ pour les contacts en anneaux et en croix. . . . .	109
Tableau IV.3 Tableau récapitulant les paramètres électro-optiques pour des LEDs de 20, 60 et 100 $\mu\text{m}$ pour les structures AlGaAs, B et C sur Ge/Si. . . . .	110

# Bibliographie

- [1] G. Zissis and P. Bertoldi. Status of LED-Lighting world market in 2017, October 2018.
- [2] Tingzhu Wu, Chin-Wei Sher, Yue Lin, Chun-Fu Lee, Shijie Liang, Yijun Lu, Sung-Wen Huang Chen, Weijie Guo, Hao-Chung Kuo, and Zhong Chen. Mini-LED and Micro-LED : Promising Candidates for the Next Generation Display Technology. *Applied Sciences*, 8(9) :1557, September 2018.
- [3] Yuge Huang, En-Lin Hsiang, Ming-Yang Deng, and Shin-Tson Wu. Mini-LED, Micro-LED and OLED displays : Present status and future perspectives. *Light Sci Appl*, 9(1) :105, June 2020.
- [4] Yuge Huang, Guanjun Tan, Fangwang Gou, Ming-Chun Li, Seok-Lyul Lee, and Shin-Tson Wu. Prospects and challenges of mini-LED and micro-LED displays. *Journal of the Society for Information Display*, 27(7) :387–401, 2019.
- [5] Zhaoxia Bi, Zhen Chen, Fariba Danesh, and Lars Samuelson. Chapter Seven - From nanoLEDs to the realization of RGB-emitting microLEDs. In Hongxing Jiang and Jingyu Lin, editors, *Semiconductors and Semimetals*, volume 106 of *Micro LEDs*, pages 223–251. Elsevier, January 2021.
- [6] Eric Virey and Nicolas Baron. 45-1 : Status and Prospects of microLED Displays. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 49 :593–596, May 2018.
- [7] B. Damilano and B. Gil. Yellow–red emission from (Ga,In)N heterostructures. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 48(40) :403001, September 2015.
- [8] F. K. Yam and Z. Hassan. InGaN : An overview of the growth kinetics, physical properties and emission mechanisms. *Superlattices and Microstructures*, 43(1) :1–23, January 2008.
- [9] David Hwang, Asad Mughal, Christopher D. Pynn, Shuji Nakamura, and Steven P. DenBaars. Sustained high external quantum efficiency in ultrasmall blue III–nitride micro-LEDs. *Appl. Phys. Express*, 10(3) :032101, February 2017.
- [10] Zhe Zhuang, Daisuke Iida, and Kazuhiro Ohkawa. Investigation of InGaN-based red/green micro-light-emitting diodes. *Opt. Lett., OL*, 46(8) :1912–1915, April 2021.
- [11] Philip Chan, Steven P. DenBaars, and Shuji Nakamura. Growth of highly relaxed InGaN pseudo-substrates over full 2-in. wafers. *Appl. Phys. Lett.*, 119(13) :131106, September 2021.
- [12] Etienne Quesnel, Alexandre Lagrange, Margaux Vigier, Marianne Consonni, Myriam Tournaire, Valentin Le Marchand, Aurélien Suhm, Patrick Demars, Jean-Christophe Pillet, Badhise Ben Bakir, Nicolas Olivier, Eric Feltin, Jean Michel Lamy, Michele D’Amico, Edgar Cao, Gunther Haas, Laurent Charrier, and Philippe Coni. Dimensioning a full color

- LED microdisplay for augmented reality headset in a very bright environment. *Journal of the Society for Information Display*, 29(1) :3–16, 2021.
- [13] Julian Osinski and Peter Palomaki. 4-5 : Quantum Dot Design Criteria for Color Conversion in MicroLED Displays. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 50(1) :34–37, 2019.
- [14] Fangwang Gou, En-Lin Hsiang, Guanjun Tan, Yi-Fen Lan, Cheng-Yeh Tsai, and Shintson Wu. Tripling the Optical Efficiency of Color-Converted Micro-LED Displays with Funnel-Tube Array. *Crystals*, 9(1) :39, January 2019.
- [15] Huang-Yu Lin, Chin-Wei Sher, Dan-Hua Hsieh, Xin-Yin Chen, Huang-Ming Philip Chen, Teng-Ming Chen, Kei-May Lau, Chyong-Hua Chen, Chien-Chung Lin, and Hao-Chung Kuo. Optical cross-talk reduction in a quantum-dot-based full-color micro-light-emitting-diode display by a lithographic-fabricated photoresist mold. *Photon. Res., PRJ*, 5(5) :411–416, October 2017.
- [16] Markus Broell, Petrus Sundgren, Andreas Rudolph, Wolfgang Schmid, Anton Vogl, and Martin Behringer. New developments on high-efficiency infrared and InGaAlP light-emitting diodes at OSRAM Opto Semiconductors. In *Light-Emitting Diodes : Materials, Devices, and Applications for Solid State Lighting XVIII*, volume 9003, pages 42–47. SPIE, February 2014.
- [17] Matthias Auf der Maur, Alessandro Pecchia, Gabriele Penazzi, Walter Rodrigues, and Aldo Di Carlo. Efficiency Drop in Green InGaN/GaN Light Emitting Diodes : The Role of Random Alloy Fluctuations. *Phys. Rev. Lett.*, 116(2) :027401, January 2016.
- [18] Matthew S. Wong, Jared A. Kearns, Changmin Lee, Jordan M. Smith, Cheyenne Lynsky, Guillaume Lheureux, Hyoshik Choi, Jinwan Kim, Chaehon Kim, Shuji Nakamura, Shuji Nakamura, James S. Speck, Steven P. DenBaars, and Steven P. DenBaars. Improved performance of AlGaInP red micro-light-emitting diodes with sidewall treatments. *Opt. Express, OE*, 28(4) :5787–5793, February 2020.
- [19] G. Roelkens, L. Liu, D. Liang, R. Jones, A. Fang, B. Koch, and J. Bowers. III-V/silicon photonics for on-chip and intra-chip optical interconnects. *Laser & Photonics Reviews*, 4(6) :751–779, 2010.
- [20] M. Martin, D. Caliste, R. Cipro, R. Alcotte, J. Moeyaert, S. David, F. Bassani, T. Cerba, Y. Bogumilowicz, E. Sanchez, Z. Ye, X. Y. Bao, J. B. Pin, T. Baron, and P. Pochet. Toward the III–V/Si co-integration by controlling the biatomic steps on hydrogenated Si(001). *Appl. Phys. Lett.*, 109(25) :253103, December 2016.
- [21] Zizhuo Liu, Constanze Hantschmann, Mingchu Tang, Ying Lu, Jae-Seong Park, Mengya Liao, Shujie Pan, Ana Sanchez, Richard Beanland, Mickael Martin, Thierry Baron, Siming Chen, Alwyn Seeds, Richard Penty, Ian White, and Huiyun Liu. Origin of Defect Tolerance in InAs/GaAs Quantum Dot Lasers Grown on Silicon. *Journal of Lightwave Technology*, 38(2) :240–248, January 2020.
- [22] G. Wang, R. Loo, E. Simoen, L. Souriau, M. Caymax, M. M. Heyns, and B. Blanpain. A model of threading dislocation density in strain-relaxed Ge and GaAs epitaxial films on Si (100). *Appl. Phys. Lett.*, 94(10) :102115, March 2009.

- 
- [23] R. Alcotte, M. Martin, J. Moeyaert, R. Cipro, S. David, F. Bassani, F. Ducroquet, Y. Bogumilowicz, E. Sanchez, Z. Ye, X. Y. Bao, J. B. Pin, and T. Baron. Epitaxial growth of antiphase boundary free GaAs layer on 300 mm Si(001) substrate by metalorganic chemical vapour deposition with high mobility. *APL Materials*, 4(4) :046101, April 2016.
- [24] V. K. Yang, M. Groenert, C. W. Leitz, A. J. Pitera, M. T. Currie, and E. A. Fitzgerald. Crack formation in GaAs heteroepitaxial films on Si and SiGe virtual substrates. *Journal of Applied Physics*, 93(7) :3859–3865, March 2003.
- [25] Philip Chan, Vincent Rienzi, Norleakvisoth Lim, Hsun-Ming Chang, Michael Gordon, Steven P. DenBaars, and Shuji Nakamura. Demonstration of relaxed InGaN-based red LEDs grown with high active region temperature. *Appl. Phys. Express*, 14(10) :101002, September 2021.
- [26] Michael R. Krames, Oleg B. Shchekin, Regina Mueller-Mach, Gerd O. Mueller, Ling Zhou, Gerard Harbers, and M. George Craford. Status and Future of High-Power Light-Emitting Diodes for Solid-State Lighting. *Journal of Display Technology*, 3(2) :160–175, June 2007.
- [27] Amalkumar Ghosh, Evan P. Donoghue, Ilyas Khayrullin, Tariq Ali, Lhor Wacyk, Kerry Tice, Fridrich Vazan, Olivier Prache, Qi Wang, Laurie Sziklas, David Fellowes, and Russell Draper. Ultra-High-Brightness 2K x 2K Full-Color OLED Microdisplay Using Direct Patterning of OLED Emitters. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 48(1) :226–229, 2017.
- [28] Jacob Day, J. Li, D. Y. C. Lie, Charles Bradford, J. Y. Lin, and H. X. Jiang. III-Nitride full-scale high-resolution microdisplays. *Appl. Phys. Lett.*, 99(3) :031116, July 2011.
- [29] H. X. Jiang and J. Y. Lin. Nitride micro-LEDs and beyond - a decade progress review. *Opt. Express, OE*, 21(103) :A475–A484, May 2013.
- [30] Zhen Chen, Shuke Yan, and Cameron Danesh. Topical Review MicroLED technologies and applications : Characteristics, fabrication, progress, and challenges. *Journal of Physics D Applied Physics*, January 2021.
- [31] Matthew S. Wong, David Hwang, Abdullah I. Alhassan, Changmin Lee, Ryan Ley, Shuji Nakamura, and Steven P. DenBaars. High efficiency of III-nitride micro-light-emitting diodes by sidewall passivation using atomic layer deposition. *Opt. Express, OE*, 26(16) :21324–21331, August 2018.
- [32] Physique des semi-conducteurs : Fondamentaux - Densité de courant. [http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI\\_fr\\_M05\\_C02/co/Contenu\\_06.html](http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M05_C02/co/Contenu_06.html).
- [33] Chih-tang Sah, Robert N. Noyce, and William Shockley. Carrier Generation and Recombination in P-N Junctions and P-N Junction Characteristics. *Proceedings of the IRE*, 45(9) :1228–1243, September 1957.
- [34] Abu Bashar Mohammad Hamidul Islam, Tae Kyoung Kim, Dong-Soo Shin, Jong-In Shim, and Joon Seop Kwak. Generation of sidewall defects in InGaN/GaN blue micro-LEDs under forward-current stress. *Appl. Phys. Lett.*, 121(1) :013501, July 2022.
- [35] Jeong-Tak Oh, Sang-Youl Lee, Yong-Tae Moon, Ji Hyung Moon, Sunwoo Park, Ki Yong Hong, Ki Young Song, Chanhyoung Oh, Jong-In Shim, Hwan-Hee Jeong, June-O. Song, Hiroshi Amano, and Tae-Yeon Seong. Light output performance of red AlGaInP-based

- light emitting diodes with different chip geometries and structures. *Opt. Express, OE*, 26(9) :11194–11200, April 2018.
- [36] Il-Gyun Choi, Dong-Pyo Han, Joosun Yun, Kyu Sang Kim, Dong-Soo Shin, and Jong-In Shim. Investigation of Dominant Nonradiative Mechanisms as a Function of Current in InGaN/GaN Light-Emitting Diodes. *Appl. Phys. Express*, 6(5) :052105, May 2013.
- [37] Dong-Pyo Han, Dong-Guang Zheng, Chan-Hyoung Oh, Hyunsung Kim, Jong-In Shim, Dong-Soo Shin, and Kyu-Sang Kim. Nonradiative recombination mechanisms in InGaN/GaN-based light-emitting diodes investigated by temperature-dependent measurements. *Appl. Phys. Lett.*, 104(15) :151108, April 2014.
- [38] Dong-Pyo Han, Chan-Hyoung Oh, Dong-Guang Zheng, Hyunsung Kim, Jong-In Shim, Kyu-Sang Kim, and Dong-Soo Shin. Analysis of nonradiative recombination mechanisms and their impacts on the device performance of InGaN/GaN light-emitting diodes. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 54(2S) :02BA01, December 2014.
- [39] Zheng Gong, Shirong Jin, Yujie Chen, Jonathan McKendry, David Massoubre, Ian. M. Watson, Erdan 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(1) :013103, January 2010.
- [40] F. Calle, E. Monroy, F. J. Sánchez, E. Muñoz, B. Beaumont, S. Haffouz, M. Leroux, and Pierre Gibart. Analysis of the Visible and UV Electroluminescence in Homojunction GaN LED's. *Materials Research Society Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, 3 :e24, 1998/ed.
- [41] Jian-Jang Huang, Hao-Chung Kuo, and Shyh-Chiang Shen. *Nitride Semiconductor Light-Emitting Diodes (LEDs) : Materials, Technologies, and Applications*. Woodhead Publishing, October 2017.
- [42] Younes Boussadi. *Corrélation de Mesures Électro-Optiques En Température Dans Les Micro-Structures LED à Puits Quantiques Pour Applications Micro-Écrans*. These de doctorat, Lyon, March 2022.
- [43] M. C. Wang, K. Kash, C. E. Zah, R. Bhat, and S. L. Chuang. Measurement of nonradiative Auger and radiative recombination rates in strained-layer quantum-well systems. *Appl. Phys. Lett.*, 62(2) :166–168, January 1993.
- [44] S. W. Corzine, R. H. Yan, and L. A. Coldren. Theoretical gain in strained InGaAs/AlGaAs quantum wells including valence-band mixing effects. *Appl. Phys. Lett.*, 57(26) :2835–2837, December 1990.
- [45] E. Fred Schubert. *Light-Emitting Diodes*. Cambridge University Press, New York, second edition, 2006.
- [46] Rsoft. Design tools for active and passive devices, circuits, systems, and networks,, September 2005.
- [47] History of LED technology. <https://www.lpenergy.it/en/blog/17-blog/186-history-of-led-technology>.
- [48] Ming-Jong Tsai and Chen H. Wu. NEW DEVICE FOR HIGH BRIGHTNESS AlGaAs RED LED. In *Institute of Physics Conference Series*, number 74, 1985.

- 
- [49] J. P. André, E. Augarde, E. Dupont-Nivet, J. N. Patillon, P. Riglet, N. Mariel, D. Moroni, and A. Valster. III–V alloys and their potential for visible emitter applications. *Progress in Crystal Growth and Characterization*, 19(1) :97–105, January 1989.
- [50] J. Heikenfeld, M. Garter, D. S. Lee, R. Birkhahn, and A. J. Steckl. Red light emission by photoluminescence and electroluminescence from Eu-doped GaN. *Appl. Phys. Lett.*, 75(9) :1189–1191, August 1999.
- [51] Benjamin Samuel. *Pseudo substrat InGaN relaxé pour émission à grande longueur d’onde*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes [2020-....], March 2021.
- [52] J. S. Shea, B. T. You, J. Y. Kao, J. R. Deng, Y. S. Chang, and T. P. Chen. Large area epitaxial method for high brightness 655 nm AlGaAs double heterostructure red LEDs. *Journal of Crystal Growth*, 128(1) :533–537, March 1993.
- [53] F.M. Steranka, D.C. Defever, Camras, S.L. Rudaz, D.K.M. Elfresh, L.W. Cook, W.L. Snyder, and M.G. Craford. Temperature-dependent minority-carrier lifetime measurements of red AlGaAs light emitting diodes. *Journal of Electronic Materials*, 24(10) :1407–1412, 1995.
- [54] Tino Göhler, Andreas Hille, Stefan Grafström, Reiner Windisch, Jürgen Moosburger, and Lukas M. Eng. Enhancing the light emission of AlGaAs-based LEDs through single gold nanoparticles. *J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB*, 28(4) :851–855, April 2011.
- [55] Kaili Fan, Jin Tao, Yongzhou Zhao, Panyuan Li, Wenchao Sun, Licai Zhu, Jinguang Lv, Yuxin Qin, Qiang Wang, Jingqiu Liang, and Weibiao Wang. Size effects of AlGaInP red vertical micro-LEDs on silicon substrate. *Results in Physics*, 36 :105449, May 2022.
- [56] P. Modak, M. D’Hondt, D. Delbeke, I. Moerman, P. Van Daele, R. Baets, P. Demeester, and P. Mijlemans. AlGaInP microcavity light-emitting diodes at 650 nm on Ge substrates. *IEEE Photonics Technology Letters*, 12(8) :957–959, August 2000.
- [57] Y. Wang, B. Wang, W.A. Sasangka, S. Bao, Y. Zhang, H.V. Demir, J. Michel, K.E.K. Lee, S.F. Yoon, E.A. Fitzgerald, C.S. Tan, and K.H. Lee. High-performance AlGaInP light-emitting diodes integrated on silicon through a superior quality germanium-on-insulator. *Photonics Research*, 6(4) :290–295, 2018.
- [58] Steve Denbaars, Matt Wong, Panpan Li, Hongjian Li, Jordan Smith, Ryan White, Jake Ewing, Pavel Shapturenka, Michael Gordon, Cheyenne Lynsky, James Speck, and Shuji Nakamura. III-nitride-based RGB microLEDs for AR/VR applications. In *Light-Emitting Devices, Materials, and Applications XXVI*, volume PC12022, page PC1202201. SPIE, March 2022.
- [59] Shubhra S. Pasayat, Chirag Gupta, Matthew S. Wong, Ryan Ley, Michael J. Gordon, Steven P. DenBaars, Shuji Nakamura, Stacia Keller, and Umesh K. Mishra. Demonstration of ultra-small ( $\lesssim 10 \mu\text{m}$ ) 632 nm red InGaN micro-LEDs with useful on-wafer external quantum efficiency ( $> 0.2\%$ ) for mini-displays. *Appl. Phys. Express*, 14(1) :011004, December 2020.
- [60] A. Dussaigne, F. Barbier, B. Damilano, S. Chenot, A. Grenier, A. M. Papon, B. Samuel, B. Ben Bakir, D. Vaufrey, J. C. Pillet, A. Gasse, O. Ledoux, M. Rozhavskaia, and D. Sotta. Full InGaN red light emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, 128(13) :135704, October 2020.

- [61] Jong-Il Hwang, Rei Hashimoto, Shinji Saito, and Shinya Nunoue. Development of InGaN-based red LED grown on (0001) polar surface. *Appl. Phys. Express*, 7(7) :071003, June 2014.
- [62] P. Li, H. Li, Y. Yang, H. Zhang, P. Shapturenka, M. Wong, C. Lynsky, M. Iza, M.J. Gordon, J.S. Speck, S. Nakamura, and S.P. Denbaars. Demonstration of ultra-small  $5 \times 5 \mu\text{m}$  InGaN amber micro-light-emitting diodes with an external quantum efficiency over 2%. *Applied Physics Letters*, 120(4), 2022.
- [63] Panpan Li, Hongjian Li, Haojun Zhang, Yunxuan Yang, Matthew S. Wong, Cheyenne Lynsky, Mike Iza, Michael J. Gordon, James S. Speck, Shuji Nakamura, and Steven P. DenBaars. Red InGaN micro-light-emitting diodes ( $>620 \text{ nm}$ ) with a peak external quantum efficiency of 4.5% using an epitaxial tunnel junction contact. *Appl. Phys. Lett.*, 120(12) :121102, March 2022.
- [64] Daisuke Iida, Zhe Zhuang, Pavel Kirilenko, Martin Velazquez-Rizo, Mohammed A. Najmi, and Kazuhiro Ohkawa. 633-nm InGaN-based red LEDs grown on thick underlying GaN layers with reduced in-plane residual stress. *Appl. Phys. Lett.*, 116(16) :162101, April 2020.
- [65] Zhe Zhuang, Daisuke Iida, Martin Velazquez-Rizo, and Kazuhiro Ohkawa. 630-nm red InGaN micro-light-emitting diodes ( $<20 \text{ Mm} \times 20 \text{ Mm}$ ) exceeding  $1 \text{ mW/mm}^2$  for full-color micro-displays. *Photon. Res., PRJ*, 9(9) :1796–1802, September 2021.
- [66] Zhaojun Liu, Chun-Ho Lin, Byung-Ryool Hyun, Chin-Wei Sher, Zhijian Lv, Bingqing Luo, Fulong Jiang, Tom Wu, Chih-Hsiang Ho, Hao-Chung Kuo, and Jr-Hau He. Micro-light-emitting diodes with quantum dots in display technology. *Light : Science & Applications*, 9 :83, May 2020.
- [67] Md Jubayer Shawon Shawon and Feng Li. A Review of the Building Blocks of Silicon Photonics : From Fabrication Perspective. *Semiconductor Science and Information Devices*, 1(1), October 2019.
- [68] Yole Développement. GaAs WAFER AND EPIWAFER MARKET : RF, PHOTONICS, LED, DISPLAY AND PV APPLICATIONS 2020. Technical Report Report No. : Ref. YDR20083, Yole, June 2020.
- [69] Yole Développement. InP WAFER AND EPIWAFER MARKET - PHOTONIC AND RF APPLICATIONS 2019. (Market & Technology report), Yole, January 2019.
- [70] Grand View Research. Gallium Nitride Semiconductor Devices Market Report, 2028. Available from : <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/gan-gallium-nitride-semiconductor-devices-market>, July 2021.
- [71] FRAME – FORECASTING AND ASSESSING EUROPE’S STRATEGIC RAW MATERIALS NEEDS.
- [72] Matériaux – EcoInfo.
- [73] Pauline Hauchecorne. *Dispositifs Optoélectroniques Avec Des Teneurs En In et Ga Réduites*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, May 2022.
- [74] Claire Besancon. *Intégration Hybride de Sources Laser III-V Sur Si Par Collage Direct et Recroissance Pour Les Télécommunications à Haut Débit*. These de doctorat, Université Grenoble Alpes, September 2020.
- [75] P Eaton and P West. *Atomic Force Microscopy*. Oxford University Press, New-York, 2010.

- 
- [76] Khan Maaz. *The Transmission Electron Microscope : Theory and Applications*. BoD – Books on Demand, September 2015.
- [77] V. G. Tsirelson and R. P. Ozerov. *Electron Density and Bonding in Crystals : Principles, Theory and X-Ray Diffraction Experiments in Solid State Physics and Chemistry*. CRC Press, November 2020.
- [78] D. J. Stirling and B. W. Straughan. A review of etching and defect characterisation of gallium arsenide substrate material. *Thin Solid Films*, 31(1) :139–170, January 1976.
- [79] Justin C. Norman, Daehwan Jung, Yating Wan, and John E. Bowers. Perspective : The future of quantum dot photonic integrated circuits. *APL Photonics*, 3(3) :030901, March 2018.
- [80] Andrew Lee, Qi Jiang, Mingchu Tang, Alwyn Seeds, and Huiyun Liu. Continuous-wave InAs/GaAs quantum-dot laser diodes monolithically grown on Si substrate with low threshold current densities. *Opt. Express, OE*, 20(20) :22181–22187, September 2012.
- [81] Bei Shi, Si Zhu, Qiang Li, Yating Wan, Evelyn L. Hu, and Kei May Lau. Continuous-Wave Optically Pumped 1.55 Mm InAs/InAlGaAs Quantum Dot Microdisk Lasers Epitaxially Grown on Silicon. *ACS Photonics*, 4(2) :204–210, February 2017.
- [82] W. Guo, L. Date, V. Pena, X. Bao, C. Merckling, N. Waldron, N. Collaert, M. Caymax, E. Sanchez, E. Vancoille, K. Barla, A. Thean, P. Eyben, and W. Vandervorst. Selective metal-organic chemical vapor deposition growth of high quality GaAs on Si(001). *Appl. Phys. Lett.*, 105(6) :062101, August 2014.
- [83] Marie-Léonor Touraton. *Épitaxie Directe de Semiconducteurs III-V Sur Substrat de Silicium Pour Dispositifs Photoniques*. These de doctorat, Université Grenoble Alpes, June 2020.
- [84] Bernardette Kunert. Integration and application of epitaxial systems : III/V on silicon for optoelectronics, 2015.
- [85] Masahiro Akiyama, Yoshihiro Kawarada, Takashi Ueda, Seiji Nishi, and Katsuzo Kaminiishi. Growth of high quality GaAs layers on Si substrates by MOCVD. *Journal of Crystal Growth*, 77(1) :490–497, September 1986.
- [86] Masahiro Akiyama, Yoshihiro Kawarada, and Katsuzo Kaminiishi. Growth of GaAs on Si by MOVCD. *Journal of Crystal Growth*, 68(1) :21–26, September 1984.
- [87] 5.3.3 Stacking Faults. [https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/iss/kap\\_5/backbone/r5\\_3\\_3.html](https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/iss/kap_5/backbone/r5_3_3.html).
- [88] F. Ernst and P. Pirouz. Formation of planar defects in the epitaxial growth of GaP on Si substrate by metal organic chemical-vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 64(9) :4526–4530, November 1988.
- [89] G. A. Devenyi, S. Y. Woo, S. Ghanad-Tavakoli, R. A. Hughes, R. N. Kleiman, G. A. Botton, and J. S. Preston. The role of vicinal silicon surfaces in the formation of epitaxial twins during the growth of III-V thin films. *Journal of Applied Physics*, 110(12) :124316, December 2011.
- [90] Yaser M. Haddara, Peter Ashburn, and Darren M. Bagnall. Silicon-Germanium : Properties, Growth and Applications. In Safa Kasap and Peter Capper, editors, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Springer Handbooks, pages 1–1. Springer International Publishing, Cham, 2017.

- [91] Y. Bogumilowicz, J. M. Hartmann, N. Rochat, A. Salaun, M. Martin, F. Bassani, T. Baron, S. David, X. Y. Bao, and E. Sanchez. Threading dislocations in GaAs epitaxial layers on various thickness Ge buffers on 300mm Si substrates. *Journal of Crystal Growth*, 453 :180–187, November 2016.
- [92] Jean-Michel Hartmann. Epitaxy of Ge Layers on Blanket and Patterned Si(001) for Nanoelectronics and Optoelectronics. In *Photonics and Electronics with Germanium*, chapter 3, pages 49–76. John Wiley & Sons, Ltd, 2015.
- [93] J. M. Hartmann, A. Abbadie, J. P. Barnes, J. M. Fédéli, T. Billon, and L. Vivien. Impact of the H<sub>2</sub> anneal on the structural and optical properties of thin and thick Ge layers on Si ; Low temperature surface passivation of Ge by Si. *Journal of Crystal Growth*, 312(4) :532–541, February 2010.
- [94] J. M. Hartmann and J. Aubin. Assessment of the growth/etch back technique for the production of Ge strain-relaxed buffers on Si. *Journal of Crystal Growth*, 488 :43–50, April 2018.
- [95] Yue Wang, Bing Wang, Desmond Fu Shen Eow, Jurgen Michel, Kenneth Eng Kian Lee, Soon Fatt Yoon, Eugene A. Fitzgerald, Chuan Seng Tan, and Kwang Hong Lee. Performance of AlGaInP LEDs on silicon substrates through low threading dislocation density (TDD) germanium buffer layer. *Semicond. Sci. Technol.*, 33(10) :104004, September 2018.
- [96] Kwang Hong Lee, Adam Jandl, Yew Heng Tan, Eugene A. Fitzgerald, and Chuan Seng Tan. Growth and characterization of germanium epitaxial film on silicon (001) with germane precursor in metal organic chemical vapour deposition (MOCVD) chamber. *AIP Advances*, 3(9) :092123, September 2013.
- [97] Kwang Hong Lee, Yew Heng Tan, Adam Jandl, Eugene A. Fitzgerald, and Chuan Seng Tan. Comparative Studies of the Growth and Characterization of Germanium Epitaxial Film on Silicon (001) with 0° and 6° Offcut. *Journal of Elec Materi*, 42(6) :1133–1139, June 2013.
- [98] H. Mehdi, M. Martin, S. David, J. M. Hartmann, J. Moeyaert, M. L. Touraton, C. Jany, L. Viro, J. Da Fonseca, J. Coignus, D. Blachier, and T. Baron. Monolithic integration of GaAs p-i-n photodetectors grown on 300 mm silicon wafers. *AIP Advances*, 10(12) :125204, December 2020.
- [99] Yann Bogumilowicz, Jean-Michel Hartmann, R. Cipro, Reynald Alcotte, Mickael Martin, Franck Bassani, Jeremy Moeyaert, T. Baron, J. Pin, X. Bao, Zhiyuan Ye, and E. Sanchez. Anti-phase boundaries-Free GaAs epilayers on “quasi-nominal” Ge-buffered silicon substrates. *Applied Physics Letters*, 107 :212105, November 2015.
- [100] Reynald Alcotte. *Épitaxie en phase vapeur aux organométalliques de semiconducteurs III-As sur substrat silicium et formation de contacts ohmiques pour les applications photoniques et RF sur silicium*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, February 2018.
- [101] J.-J. Hsiao, Y.-J. Huang, H.-I. Chen, J.-A. Jiang, J.-C. Wang, Y.F. Wu, and T.-E. Nee. Intensive measures of luminescence in GaN/InGaN heterostructures. *PLoS ONE*, 14(9), 2019.
- [102] Tatsuya Shigehiro, Shigeyuki Yagi, Takeshi Maeda, Hiroyuki Nakazumi, Hideki Fujiwara, and Yoshiaki Sakurai. Photo- and Electroluminescence from 2-(Dibenzo[b,d]furan-4-

- yl)pyridine-Based Heteroleptic Cyclometalated Platinum(II) Complexes : Excimer Formation Drastically Facilitated by an Aromatic Diketonate Ancillary Ligand. *J. Phys. Chem. C*, 117(1) :532–542, January 2013.
- [103] Hong Xu, Yanfang Lv, Wenqing Zhu, Feng Xu, Li Long, Fangfang Yu, Zixing Wang, and Bin Wei. Difference between photoluminescence and electroluminescence of excimer-based platinum [1, 3-difluoro-4,6-di(2-pyridinyl) benzene]chloride. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 44(41) :415102, September 2011.
- [104] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, and Franck Laloë. *Mécanique quantique*. Masson, 1973.
- [105] B. El Filali, J. A. Jaramillo Gomez, T. V. Torchynska, J. L. Casas Espinola, and L. Shcherbyna. Band-edge emission, defects, morphology and structure of in-doped ZnO nanocrystal films. *Optical Materials*, 89 :322–328, March 2019.
- [106] Y. T. Oh, S. K. Kim, S. C. Byun, T. W. Kang, C. Y. Hong, J. J. Lee, H. K. Lee, and T. W. Kim. The injected carbon impurities in intermixed GaAs/AlAs multiple quantum wells during thermal treatment. *Journal of Crystal Growth*, 150 :256–260, May 1995.
- [107] K. Streubel, N. Linder, R. Wirth, and A. Jaeger. High brightness AlGaInP light-emitting diodes. *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics*, 8(2) :321–332, 2002.
- [108] Peian Li, Xu Zhang, Wing Cheung Chong, and Kei May Lau. Monolithic Thin Film Red LED Active-Matrix Micro-Display by Flip-Chip Technology. *IEEE Photonics Technology Letters*, 33(12) :603–606, June 2021.
- [109] R. Horng, H. Chien, K. Chen, W. Tseng, Y. Tsai, and F. Tarntair. Development and Fabrication of AlGaInP-Based Flip-Chip Micro-LEDs. *IEEE Journal of the Electron Devices Society*, 6 :475–479, 2018.
- [110] Da-Hoon Lee, Tae-Yeon Seong, and Hiroshi Amano. Stable electrical performance of AlGaInP-based red micro-light emitting diode by controlling interfacial morphologies of metal contacts. *Journal of Alloys and Compounds*, 872 :159629, August 2021.
- [111] Glew R. W. H<sub>2</sub>Se DOPING OF MOCVD GROWN GaAs AND GaAlAs. *Journal de Physique*, 43(12) :C5–281, 1982.
- [112] J. van Deelen, G. J. Bauhuis, J. J. Schermer, and P. K. Larsen. Parameter study of intrinsic carbon doping of Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As by MOCVD. *Journal of Crystal Growth*, 271(3) :376–384, November 2004.
- [113] T. F. Kuech and J. M. Redwing. Carbon doping in metalorganic vapor phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 145(1) :382–389, December 1994.
- [114] J. van Deelen, G. J. Bauhuis, J. J. Schermer, and P. K. Larsen. Influence of growth parameters on the composition and impurity levels of intrinsically carbon doped Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As. *Journal of Crystal Growth*, 284(1) :28–38, October 2005.
- [115] Yongqin Yu, Xiaoyang Zhang, Baibiao Huang, Duxiang Wang, Jiyong Wei, Hailong Zhou, Jiaoqing Pan, Yun Qi, Wenlan Chen, Xiaoyan Qin, and Zhongxiang Ren. Strain effect and characteristics of GaInP/AlGaInP strain-compensated multiple quantum wells. *Materials Science and Engineering : B*, 97(3) :211–216, February 2003.
- [116] Sophie Barbet. *Étude Par Microscopie à Champ Proche de Matériaux III-N Pour Émetteurs Électroniques Planaires*. These de doctorat, Lille 1, March 2008.

- [117] J. R. Waldrop. Schottky-barrier height of ideal metal contacts to GaAs. *Appl. Phys. Lett.*, 44(10) :1002–1004, May 1984.
- [118] S. Perfetti, R. Carluccio, C. Lanzieri, A. Cetronio, and C. Coluzza. Metal on GaAs : From Schottky barriers to ohmic contacts. *Applied Surface Science*, 56-58(PART 1) :335–340, 1992.
- [119] G. Stareev. Formation of extremely low resistance Ti/Pt/Au ohmic contacts to p-GaAs. *Appl. Phys. Lett.*, 62(22) :2801–2803, May 1993.
- [120] Tao Lin, Jia-nan Xie, Shao-huan Ning, Qing-min Li, and Bo Li. Study on the p-type ohmic contact in GaAs-based laser diode. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 124 :105622, March 2021.
- [121] H. A. Hoff, G. L. Waytena, C. L. Vold, J. S. Suehle, I. P. Isaacson, M. L. Rebbert, D. I. Ma, and K. Harris. Ohmic contacts to semiconducting diamond using a Ti/Pt/Au trilayer metallization scheme. *Diamond and Related Materials*, 5(12) :1450–1456, December 1996.
- [122] C. Gatzert, A. W. Blakers, Prakash N. K. Deenapanray, D. Macdonald, and F. D. Auret. Investigation of reactive ion etching of dielectrics and Si in CHF<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> or CHF<sub>3</sub>/Ar for photovoltaic applications. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 24(5) :1857–1865, September 2006.
- [123] B. D. Pant and U. S. Tandon. Etching of Silicon Nitride in CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub>, SiF<sub>4</sub>, and SF<sub>6</sub> Reactive Plasma : A Comparative Study. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 19(4) :545–563, December 1999.
- [124] C. Reyes-Betanzo, S. A. Moshkalyov, J. W. Swart, and A. C. S. Ramos. Silicon nitride etching in high- and low-density plasmas using SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 21(2) :461–469, March 2003.
- [125] S. J. Pearton and F. Ren. Science of dry etching of III-V materials. *J Mater Sci : Mater Electron*, 5(1) :1–12, February 1994.
- [126] Younes Boussadi, Névine Rochat, Jean-Paul Barnes, Badhise Ben Bakir, Philippe Ferrandis, Bruno Masenelli, and Christophe Licitra. Investigation of sidewall damage induced by reactive ion etching on AlGaInP MESA for micro-LED application. *Journal of Luminescence*, 234 :117937, June 2021.
- [127] H. Hasegawa, M. Akazawa, A. Domanowska, and B. Adamowicz. Surface passivation of III–V semiconductors for future CMOS devices—Past research, present status and key issues for future. *Applied Surface Science*, 256(19) :5698–5707, July 2010.
- [128] Byung Oh Jung, Wonyong Lee, Jeomoh Kim, Myungshin Choi, Hui-Youn Shin, Minho Joo, Sukkoo Jung, Yoon-Ho Choi, and Moon J. Kim. Enhancement in external quantum efficiency of AlGaInP red  $\mu$ -LED using chemical solution treatment process. *Sci Rep*, 11(1) :4535, February 2021.
- [129] Measuring Metal-Semiconductor Junction Contact Resistance Using the Transmission Line Method (TLM). [https://cleanroom.byu.edu/contact\\_resistance](https://cleanroom.byu.edu/contact_resistance).
- [130] D. W. Kim, Y. J. Sung, J. W. Park, and G. Y. Yeom. A study of transparent indium tin oxide (ITO) contact to p-GaN. *Thin Solid Films*, 398-399 :87–92, November 2001.
- [131] Yalan Hu, Xungang Diao, Cong Wang, Weichang Hao, and Tianmin Wang. Effects of

- heat treatment on properties of ITO films prepared by rf magnetron sputtering. *Vacuum*, 75(2) :183–188, July 2004.
- [132] Sunyoung Sohn and Yoon Soo Han. *Transparent Conductive Oxide (TCO) Films for Organic Light Emissive Devices (OLEDs)*. IntechOpen, July 2011.
- [133] Shabbir Ahsanul Bashar. *Study of Transparent Indium Tin Oxide for Novel Optoelectronic Devices*. Ph.D., University of London, 1998.
- [134] Yuza Shigesato and David C. Paine Haynes. Lattice Defects in O+ Implanted Tin-Doped Indium Oxide Films. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32(9B) :L1352, September 1993.
- [135] Hirokazu Izumi, Frederick O. Adurodiya, Takahiro Kaneyoshi, Tsuguo Ishihara, Hideki Yoshioka, and Muneyuki Motoyama. Electrical and structural properties of indium tin oxide films prepared by pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics*, 91(3) :1213–1218, February 2002.
- [136] Da-Hoon Lee, Jung-Hoon Lee, Jin-Seong Park, Tae-Yeon Seong, and Hiroshi Amano. Improving the Leakage Characteristics and Efficiency of GaN-based Micro-Light-Emitting Diode with Optimized Passivation. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 9(5) :055001, May 2020.
- [137] Corentin Le Maout. *Etude et Optimisation de l'étape de Passivation Des  $\mu$ LED Bleues GaN-InGaN*. These de doctorat, Université Grenoble Alpes, November 2021.
- [138] Yuge Huang, En-Lin Hsiang, Ming-Yang Deng, and Shin-Tson Wu. Mini-LED, Micro-LED and OLED displays : Present status and future perspectives. *Light : Science & Applications*, 9(1) :105, June 2020.
- [139] CIE 1931 color space. *Wikipedia*, November 2022.
- [140] S.-Y. Lee, E. Lee, J.-H. Moon, B. Choi, J.-T. Oh, H.-H. Jeong, T.-Y. Seong, and H. Amano. Damage-Free Plasma Etching to Enhance Performance of AlGaInP-Based Micro-Light Emitting Diode. *IEEE Photonics Technology Letters*, 32(17) :1041–1044, September 2020.
- [141] Pengfei Tian, Jonathan J. D. McKendry, Zheng Gong, Benoit Guilhabert, Ian M. Watson, Erdan Gu, Zhizhong Chen, Guoyi Zhang, and Martin D. Dawson. Size-dependent efficiency and efficiency droop of blue InGaN micro-light emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 101(23) :231110, December 2012.
- [142] Wenya Tian and Junhui Li. Size-dependent optical-electrical characteristics of blue GaN/InGaN micro-light-emitting diodes. *Appl. Opt., AO*, 59(29) :9225–9232, October 2020.
- [143] Erik Stock, Matthias-Rene Dachner, Till Warming, Andrei Schliwa, Anatol Lochmann, Axel Hoffmann, Aleksandr I. Toropov, Askhat K. Bakarov, Ilya A. Derebezov, Marten Richter, Vladimir A. Haisler, Andreas Knorr, and Dieter Bimberg. Acoustic and optical phonon scattering in a single In(Ga)As quantum dot. *Phys. Rev. B*, 83(4) :041304, January 2011.
- [144] V. I. Pipa, N. Z. Vagidov, V. V. Mitin, and M. Stroschio. Electron–acoustic phonon interaction in semiconductor nanostructures : Role of deformation variation of electron effective mass. *Phys. Rev. B*, 64(23) :235322, November 2001.
- [145] Claude Weisbuch. Review—On The Search for Efficient Solid State Light Emitters : Past, Present, Future. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 9(1) :016022, December 2019.

- [146] Corentin Le Maoult. *Etude et Optimisation de l'étape de Passivation Des  $\mu$ LED Bleues GaN-InGaN*. These de doctorat, Université Grenoble Alpes, November 2021.
- [147] Byung Oh Jung, Wonyong Lee, Jeomoh Kim, Myungshin Choi, Hui-Youn Shin, Minho Joo, Sukko Jung, Yoon-Ho Choi, and Moon J. Kim. Enhancement in external quantum efficiency of AlGaInP red  $\mu$ -LED using chemical solution treatment process. *Sci Rep*, 11(1) :4535, February 2021.
- [148] Max Born and Emil Wolf. *Principles of Optics : Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*. Cambridge University Press, Cambridge, seventh edition, 1999.
- [149] H. Benisty, R. Stanley, and M. Mayer. Method of source terms for dipole emission modification in modes of arbitrary planar structures. *J. Opt. Soc. Am. A, JOSAA*, 15(5) :1192–1201, May 1998.
- [150] H. Benisty, H. De Neve, and C. Weisbuch. Impact of planar microcavity effects on light extraction-Part II : Selected exact simulations and role of photon recycling. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 34(9) :1632–1643, September 1998.
- [151] Aurélien David, Tetsuo Fujii, Rajat Sharma, Kelly McGroddy, Shuji Nakamura, Steven P. DenBaars, Evelyn L. Hu, Claude Weisbuch, and Henri Benisty. Photonic-crystal GaN light-emitting diodes with tailored guided modes distribution. *Appl. Phys. Lett.*, 88(6) :061124, February 2006.
- [152] A. Ndiaye, H.S. Nguyen, C. Seassal, E. Drouard, and B. Ben Bakir. Farfield pattern and guided-mode extraction analysis for highly directional emission from photonic-crystal based AlGaInP/InGaP MQW color-converters in thin-film geometry. *AIP Advances*, 12(4), 2022.
- [153] K. Bergenek, Ch. Wiesmann, H. Zull, R. Wirth, P. Sundgren, N. Linder, K. Streubel, and T. F. Krauss. Directional light extraction from thin-film resonant cavity light-emitting diodes with a photonic crystal. *Appl. Phys. Lett.*, 93(23) :231109, December 2008.
- [154] Amade Ndiaye, Christian Seassal, Emmanuel Drouard, and Badhise Ben Bakir. Generalized transfer matrix model for dipole radiation-dynamics modification in layered media : Application to incoherent light-emitting structures in thin film geometry. *Optics Continuum*, October 2022.
- [155] P. Gaillard, A. Ndiaye, B. Ben Bakir, P. Le Maitre, J. Da Fonseca, J. M. Hartmann, M. Martin, J. Moeyaert, H. Mehdi, T. Baron, and C. Jany. III-V Heterostructure grown on 300mm Ge/Si wafer for large-scale fabrication of red  $\mu$ -LEDs. *IEEE Photonics Technology Letters*, 35(2) :101–104, January 2023.
- [156] H. Benisty, H. De Neve, and C. Weisbuch. Impact of planar microcavity effects on light extraction-Part I : Basic concepts and analytical trends. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 34(9) :1612–1631, September 1998.
- [157] M. Rattier, H. Benisty, R.P. Stanley, J.-F. Carlin, R. Houdre, U. Oesterle, C.J.M. Smith, C. Weisbuch, and T.F. Krauss. Toward ultrahigh-efficiency aluminum oxide microcavity light-emitting diodes : Guided mode extraction by photonic crystals. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 8(2) :238–247, March 2002.

- 
- [158] Amade Ndiaye. *Photonic Crystal-Based Emissive Microstructures in III-V Semiconductor Thin Films : Light Extraction and Directivity Control Applied to Micro-LED Color Conversion*. PhD thesis, Université de Lyon, 2022.
- [159] A. Ndiaye, A. Ghazouani, C. Seassal, E. Drouard, N. Olivier, and B.B. Bakir. Enhanced light-extraction efficiency and emission directivity in compact photonic-crystal based Al-GaInP thin-films for color conversion applications. *Optics Express*, 29(22) :35965–35979, 2021.
- [160] M. Grupen and K. Hess. Simulation of carrier transport and nonlinearities in quantum-well laser diodes. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 34(1) :120–140, January 1998.
- [161] Synopsys, Inc., Optical Solutions Group,. RSoft LaserMOD v2016.03 User Guide,, March 2016.
- [162] Romain Cipro. *Épitaxie En Phase Vapeur Aux Organométalliques et Caractérisation de Semi-Conducteur III-As Sur Substrat Silicium Dans Une Plateforme Microélectronique*. Thesis, Grenoble Alpes, June 2016.
- [163] Haithem Mansour. *Caractérisation Des Défauts Cristallins Au MEB Par Canalisation d'électrons Assistée Par Diagrammes Pseudo-Kikuchi Haute Résolution : Application à l'acier IF, UO<sub>2</sub> et TiAl*. Theses, Université de Lorraine, December 2016.
- [164] G. Naresh-Kumar, C. Mauder, K. R. Wang, S. Kraeusel, J. Bruckbauer, P. R. Edwards, B. Hourahine, H. Kalisch, A. Vescan, C. Giesen, M. Heuken, A. Trampert, A. P. Day, and C. Trager-Cowan. Electron channeling contrast imaging studies of nonpolar nitrides using a scanning electron microscope. *Appl. Phys. Lett.*, 102(14) :142103, April 2013.
- [165] G. Naresh-Kumar, B. Hourahine, P. R. Edwards, A. P. Day, A. Winkelmann, A. J. Wilkinson, P. J. Parbrook, G. England, and C. Trager-Cowan. Rapid Nondestructive Analysis of Threading Dislocations in Wurtzite Materials Using the Scanning Electron Microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 108(13) :135503, March 2012.







## Résumé

Ce travail de thèse présente le développement de diodes électroluminescentes (LEDs) rouges à base de matériaux III-V (arséniures et phosphures de gallium) directement épitaxiées sur silicium 300 mm. L'intérêt grandissant des développements des LEDs RVB s'explique par l'explosion de nouvelles applications utilisant des micro-écrans pour la réalité virtuelle et augmentée. Ces composants doivent posséder une forte brillance afin d'être visibles dans un environnement pouvant être très lumineux, et une haute définition d'image réalisée par des pixels de plus en plus petits : seules les micro-LEDs peuvent répondre à ces critères. Ici, l'intérêt est porté sur les LED inorganiques, et en particulier les émetteurs rouges qui sont, des 3 couleurs, les plus complexes à développer. Ces LEDs rouges peuvent être élaborées à partir de couches de conversion de couleur sur GaN, d'InGaN sur GaN ou d'arséniures et phosphures sur GaAs. Ce dernier étant le système le plus efficace et mature pour la production de la couleur rouge. L'intégration de dispositifs optoélectroniques III-V à plus grande échelle et à plus faible coût est cruciale au vu de l'augmentation exponentielle de la demande de ces émetteurs optiques. L'hétéroépitaxie de matériaux III-V sur substrat de silicium permet totalement de répondre à ces deux points clés. Cependant, cette hétéro-intégration entraîne la formation de nombreux défauts dus à la différence de caractéristiques cristallographiques entre les matériaux III-V et le silicium. Une solution adaptée dans ces travaux consiste en l'intégration d'une couche tampon de germanium entre le substrat de silicium et les matériaux III-V utiles. Une première structure LEDs à base d'AlGaAs sur un substrat de silicium 300 mm a été optimisée par simulation d'ingénierie de bande pour obtenir une émission à 650 nm. Les caractérisations électro-optiques de ces dispositifs ont cependant montré des résultats d'efficacité quantique externe de quatre ordres de grandeur inférieurs aux exigences des micro-écrans. Pour l'améliorer, deux autres structures avec une zone active en InGaP/AlGaInP ont été entièrement développées pour une émission à 645 nm et 695 nm. Une émission rouge a été obtenue avec un pompage électrique pour chaque structure élaborée. Ainsi, la possibilité de réaliser des LEDs rouges directement épitaxiées sur silicium 300 mm a été démontrée.

Mots-clés : micro-LEDs rouge, III-V, GaAs, silicium, épitaxie directe, germanium sur silicium

## Abstract

This work presents the development of red light-emitting-diodes (LEDs) with III-V materials (gallium arsenides and phosphides) directly grown on 300 mm silicon wafers. The growing interest in the development of RGB LEDs is due to the explosion of new applications using microdisplays for virtual and augmented reality. These components must have a high brightness in order to be visible in an environment that can be very bright, and high image definition achieved by increasingly small pixels : only micro-LEDs can meet these criteria. Here, the interest is focused on inorganic LEDs, and particularly on red emitters which are, from the 3 colors, the most complex to develop. These red LEDs can be developed from color conversion layers on GaN, InGaN on GaN or arsenides and phosphides on GaAs. The latter being the most efficient and mature system for the production of red color. The integration of larger scale and lower cost III-V optoelectronic devices is crucial in view of the exponential increase in demand for these optical emitters. Heteroepitaxy of III-V materials on silicon substrate fully addresses these two key points. However, this hetero-integration leads to the formation of many defects due to the difference in crystallographic characteristics between III-V materials and silicon. An adapted solution in this work consists in the integration of a germanium buffer layer between the silicon substrate and the useful III-V materials. A first LED structure based on AlGaAs on a 300 mm silicon substrate has been optimized by band engineering simulation to obtain an emission at 650 nm. However, electro-optical characterizations of these devices showed external quantum efficiency results four orders of magnitude below the requirements of microdisplays. To improve it, two other structures with an active area in InGaP/AlGaInP were fully developed for emission at 645 nm and 695 nm. A red emission was obtained with an electrical pumping for each developed structure. Thus, the possibility of realizing red LEDs directly epitaxial on 300mm silicon has been demonstrated.

Keywords : red micro-LED, III-V, GaAs, silicon, direct epitaxy, germanium on silicon