



HAL
open science

Croissance sélective de nanofils (In,Ga)N par HVPE pour les cellules solaires et les micro-LEDs

Jihen Jridi

► **To cite this version:**

Jihen Jridi. Croissance sélective de nanofils (In,Ga)N par HVPE pour les cellules solaires et les micro-LEDs. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Clermont Auvergne, 2022. Français. NNT : 2022UCFAC121 . tel-04496134

HAL Id: tel-04496134

<https://theses.hal.science/tel-04496134v1>

Submitted on 8 Mar 2024

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.

UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : MILIEUX DENSES ET MATERIAUX

Par « Jihen JRIDI »

Croissance sélective de nanofils (In,Ga)N par HVPE pour les cellules solaires et les micro-LEDs.

Soutenue publiquement le *12 décembre 2022* devant la Commission d'Examen :

Mme Magali MORALES	Maître de Conférences HDR, CIMAP, ENSICAEN	Rapporteur
M. Christophe DURAND	Maître de Conférences HDR, IRIG-CEA Grenoble	Rapporteur
M. Olivier THOMAS	Professeur des Universités, IM2NP, Aix-Marseille Université	Examineur
Mme Catherine BOUGEROL	Directeur de Recherche, IRIG-CEA Grenoble	Examineur
Mme Yamina ANDRE	Maître de Conférences HDR, Institut Pascal, Université Clermont Auvergne	Examineur
Mme Agnès TRASSOUDAINÉ	Professeur des Universités, Institut Pascal, Université Clermont Auvergne	Directeur de thèse

Remerciements

Je tiens tout d'abord à adresser mes sincères remerciements à l'Institut Pascal pour m'avoir accueillie dans le cadre d'un contrat doctoral financé par I-SITE CAP 20-25.

Je remercie également les membres de mon jury de thèse pour avoir accepté de juger mes travaux de recherche et pour leurs commentaires constructifs lors des discussions. Leurs remarques ont été précieuses pour parfaire mon analyse et améliorer mon manuscrit. En particulier, mes rapporteurs, Christophe Durand, Maître de Conférences HDR à l'IRIG-CEA de Grenoble, et Magali Morales, Maître de Conférences HDR au CIMAP à l'ENSICAEN. Je remercie également Olivier Thomas, Professeur des Universités, IM2NP à Aix-Marseille Université, d'avoir accepté de présider le jury et Catherine Bougerol, Directeur de recherche, IRIG-CEA Grenoble.

Je tiens ensuite à exprimer ma profonde gratitude envers ma directrice de thèse, Agnès Trassoudaine, Professeur à l'Université Clermont-Auvergne, de m'avoir accueillie dans l'équipe 3VAH. Je lui suis reconnaissante pour son accompagnement attentif, son soutien inébranlable et son expertise précieuse qui ont permis la réalisation de ce beau travail. Sa rigueur scientifique et sa confiance m'ont inspirée et poussée à donner le meilleur de moi-même. Merci Agnès pour ta disponibilité, ta qualité humaine et surtout pour les discussions et réunions enrichissantes que nous avons eues durant les 4 années de thèse. Tu as su me guider avec une grande patience et une compétence remarquable en m'aidant à surmonter les difficultés rencontrées sur mon chemin. Je remercie également Mme Yamina André, Maître de Conférences à l'UCA pour ses conseils avisés qui ont été prépondérants pour l'avancement et la réussite de ces travaux de thèse.

Je désire grandement remercier Mohamed Zeghouane qui m'a aidée et formée à la croissance cristalline à l'Institut Pascal. Grâce à lui, je suis devenue autonome sur le bâti de croissance HVPE. Merci beaucoup Momo aussi pour tes encouragements et conseils utiles.

J'adresse mes sincères remerciements à Dominique Castelluci, ingénieur au sein de notre équipe, qui profite maintenant d'une retraite bien méritée. Sa contribution technique a été inestimable pour la réalisation de ce travail. Ses compétences, sa perspicacité et son dévouement ont permis d'élaborer des solutions innovantes et efficaces pour surmonter les obstacles techniques rencontrés tout le long de ce projet. Un grand merci également à notre

ingénieur d'équipe actuel, Geoffrey Avit. Son implication et son sens de collaboration ont grandement facilité l'avancement de mes travaux de thèse dans de bonnes conditions.

J'adresse mes remerciements aux collègues de l'équipe Spectroscopie Optique des Solides, notamment François Réverêt, Joël Leymarie, Pierre Dissaix et François Médard de m'avoir permis la réalisation des mesures de photoluminescence. Merci pour votre aide précieuse.

Mes remerciements s'adressent aussi à Catherine Bougerol, de l'Institut Néel et de l'IRIG-CEA de Grenoble, pour les caractérisations structurales des nano et microstructures par HR-TEM. Un immense merci à Arnaud Dalle, responsable des caractérisations MEB chez 2Matech, pour son expertise technique dans la réalisation des analyses. Ses compétences et sa rigueur scientifique ont permis d'obtenir des données de qualités fiables pour ma thèse. Merci Arnaud aussi pour les sorties restaurant et le tennis.

Je tiens aussi à remercier tous les membres du laboratoire de m'avoir permis de bénéficier d'un environnement de travail agréable et stimulant. En particulier Evelyne Gil pour sa gentillesse et sourire permanent, ainsi que Christine Robert-Goumet et Guillaume Monier.

Je tiens à exprimer mes remerciements aux thésards que j'ai eu la chance de rencontrer lors de ma thèse. Je leur suis reconnaissante pour les souvenirs inoubliables et espère continuer à entretenir ces liens précieux. Je souhaite exprimer ma reconnaissance envers mes collègues de l'Institut Pascal et spécialement mes ex-collègues de bureau Gabin, Mohamed et Hadi. Merci pour nos moments conviviaux autour d'une tasse de café. Votre présence et votre soutien ont été une source d'inspiration pour moi. Merci aussi à mes collègues Manu et Elias avec qui j'ai partagé le bureau durant la dernière année de ma thèse. Merci pour les discussions scientifiques et les moments de détente partagés qui ont été bénéfiques pour mon travail. Merci également pour votre gentillesse, votre amitié et nos collaborations fructueuses. J'espère que vous serez en mesure de présenter bientôt vos travaux de thèse avec confiance et assurance, et que tout se passera bien.

Merci à tous les autres thésards et stagiaires qui font partie ou pas de l'Institut Pascal : Léo, Léa, Loic, Mohamed, Anis, Walther, Chaymae...

Merci du fond de l'âme à l'une des plus belles rencontres, Nadhir. Tu n'es pas seulement un chercheur talentueux et déterminé mais aussi une personne formidable. Je te remercie pour ton aura positive, ton immense générosité, ton désintéressement et ton soutien illimité. Je tiens à

souligner que c'est toi qui avance dans ce tunnel (mentionné dans ton manuscrit de thèse) et que tu es l'une des sources de lumière de ce dernier.

Un grand merci à ma famille, spécialement mon oncle Makram et sa famille : Samia, Aziz et Nassim, et mes amis pour leur soutien moral indéfectible, leur amour et leur encouragement. Ils ont été un pilier solide tout au long de ces années d'études et je leur dédie cette réussite.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude envers mon ami le plus cher Amir pour sa présence inestimable dans ma vie. Depuis notre rencontre, il y a 12 ans, il a été là pour moi, que ce soit lors des moments heureux ou des périodes difficiles. Son écoute et ses conseils ont été d'une aide précieuse pour me guider et m'encourager sur le chemin de la réussite. Merci de m'aimer telle que je suis, avec mes défauts et mes angoisses. Tu fais de moi quelqu'un de meilleur jour après jour. Pas de dispute inutile, de force, de tensions. Entre nous il n'y a que du soutien et de l'amour franc et sincère. Merci d'être toi et merci d'être cet homme, exigeant plein de principes et valeurs, que j'aime tant.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes remerciements les plus sincères à mes parents. Leur amour, leur soutien inconditionnel, leur encouragement et leur confiance en moi ont été des sources importantes de motivation durant ce parcours universitaire difficile. Ma mère *Jafisa* a toujours été mon modèle de détermination, de patience et de persévérance et son influence est indélébile dans ma vie. Merci maman pour tout et surtout pour tes prières. Mon père *Mohamed*, quant à lui, a été une source d'inspiration pour moi grâce à sa sagesse, son calme et sa bienveillance. Papa, ton appui moral, financier et émotionnel a été sans faille et a permis la réalisation de ce travail. A cet instant, je t'écris papa et tu es anesthésié généralement pour une opération chirurgicale. Courage et force baba, qu'Allah te préserve et te guérisse, qu'Il te soutienne et te bénisse. Je ne saurais jamais assez te remercier pour tout ce que vous avez fait pour moi avec mamma. Cette thèse vous est dédiée avec une immense reconnaissance et fierté.

Ma sœur *Jmen*, aucun langage ne saurait exprimer mon respect et ma considération pour ton soutien et encouragements. Merci pour l'amour que tu me réserves. Mon assistante sociale, experte en mode, banquière, conseillère relationnelle, psy... merci pour tout ce que tu fais pour moi au quotidien ! Je te souhaite une heureuse vie pleine de bonheur et de succès avec ton cher mari *Ahmed*. Votre futur petit chou n'aurait pu souhaiter avoir de meilleurs parents que vous.

Enfin, je pense aux gens qui m'ont inspiré : mes professeurs, mes collègues, mes aînés, ainsi que ceux qui ont cru en moi et m'ont défiée à me surpasser. Ils resteront toujours dans mon cœur et mon esprit. Merci infiniment à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de cette thèse en physique.

Table des matières

Introduction générale.....	15
Chapitre 1 Introduction aux nitrures (In,Ga)N.....	21
1.1 Propriétés fondamentales des matériaux (In,Ga)N.....	24
1.1.1 Structure cristalline.....	24
1.1.2 Polarisation spontanée et propriétés piézoélectriques.....	26
1.1.3 Propriétés optoélectroniques.....	31
1.1.4 Propriétés thermiques.....	33
1.2 Défi de la croissance des matériaux (In,Ga)N.....	34
1.2.1 Les difficultés rencontrées lors de la croissance des couches InGaN.....	35
1.2.2 Nanostructures - Géométrie des nanofils (1D) - Avantages par rapport au matériau 2D.....	41
1.3 Applications des nanofils (In,Ga)N.....	43
1.4 Epitaxie de nanofils de (In,Ga)N : techniques et approches de croissance.....	50
1.4.1 Techniques de croissance des nanofils (In,Ga)N.....	51
1.4.2 Approches de la croissance des nanofils III-V.....	54
1.4.3 De la naissance à la maturité des nanofils InGaN.....	56
1.5 HVPE à l'Institut Pascal, dispositif expérimental.....	68
1.5.1 Panneau de distribution des gaz.....	70
1.5.2 Chambre de réaction.....	71
1.5.3 Système de sortie et récupération des gaz.....	72
1.5.4 Four.....	73
1.6 Techniques de caractérisations mises en œuvre au cours de la thèse.....	74
1.6.1 Microscope électronique à balayage MEB.....	74
1.6.2 Spectrométrie-EDS.....	76
1.6.3 Microscope électronique à transmission MET.....	76
1.6.4 Photoluminescence PL.....	77
1.7 Croissance HVPE à l'Institut Pascal.....	80
1.7.1 Fabrication et préparation des substrats.....	80
1.7.2 Etapes et procédure de croissance HVPE.....	81
1.7.3 Description thermodynamique du procédé de dépôt par HVPE.....	82
1.8 Modification de la géométrie du réacteur HVPE.....	85

Bibliographie du chapitre 1	89
Chapitre 2 Croissance sélective de micro et nanostructures GaN et InN par HVPE	99
2.1 Etat de l'art de la croissance sélective de GaN et de l'InN	102
2.1.1 Etat de l'art du GaN.....	102
2.1.2 Etat de l'art de l'InN	111
2.2 Etude de la croissance sélective du binaire GaN	115
2.2.1 Croissance sélective des microstructures GaN sur différents substrats masqués à l'échelle micrométrique.....	115
2.2.2 Croissance sélective de nanofils GaN sur des substrats masqués ayant des ouvertures de diamètres nanométriques.....	117
2.2.3 Etude des nanofils GaN de petits diamètres en fonction du pas de masque (pitch).....	118
2.2.4 Influence de différents paramètres expérimentaux sur la croissance de nanofils GaN.....	120
2.3 Résultats de la croissance sélective d'InN	125
2.3.1 Validation de la nouvelle géométrie du réacteur pour la croissance InN.....	126
2.3.2 Croissance des nanofils InN sur différents substrats	127
2.3.3 Croissance de nanofils InN sur différentes natures de masques	129
2.3.4 Variation de nanofils InN en fonction des dimensions de masque (diamètre et pas entre ouvertures)	130
2.3.5 Etude des microstructures en fonction du temps de croissance	134
2.3.6 Etude des nanostructures InN en fonction de la température	136
2.3.7 Caractérisation optique des micro et nanofils InN	137
Bibliographie du chapitre 2	142
Chapitre 3 Croissance sélective de micro et nanofils InGaN par HVPE	147
3.1 Etude thermodynamique et expérimentations	150
3.1.1 Influence des paramètres de dépôt sur la phase vapeur	150
3.1.2 Présentation des expérimentations.....	155
3.1.3 Fabrication et préparation de substrats	156
3.2 Faisabilité de la croissance de fils InGaN auto-organisée et sélective	157
3.2.1 Croissance des nanofils InGaN sur différents substrats	158
3.2.2 Variation de la composition en indium en fonction des conditions	160
3.2.3 Première démonstration de la croissance sélective de nanofils InGaN.....	162
3.3 Croissance sélective de microstructures InGaN	165

3.3.1 Croissance de microfils InGaN riches indium	166
3.3.2 Variation de la composition des microfils InGaN en fonction de GaCl.....	168
3.3.3 Influence de la température sur la croissance sélective de microfils InGaN.....	175
3.4 Croissance sélective de nanofils InGaN	177
3.4.1 Croissance des nanofils InGaN riches indium	178
3.4.2 Impact des dimensions de masques sur la croissance sélective des nanofils InGaN.....	180
3.4.3 Effet de la pression partielle de GaCl sur la composition en indium dans les nanofils.....	183
3.4.4 Effet de la température sur la croissance sélective des nanofils InGaN	184
3.4.5 Effet de III_{Ga}/III sur la morphologie des nanofils InGaN	187
3.4.6 Modèle d'optimisation de la croissance sélective des nanofils InGaN - Effet de l'élément V	188
3.4.7 Modèle théorique pour la compréhension de la croissance des nanofils parasites.....	193
Bibliographie du chapitre 3	198
Conclusion générale	203
Annexes	212

Introduction générale

Au cours des 40 dernières années, l'industrie des semiconducteurs s'est intéressée au développement des nitrures d'éléments III, tels que le nitrure de gallium GaN, le nitrure d'indium InN, et leurs alliages comme l'InGaN. Ces matériaux III-N se sont imposés comme l'une des plus grandes et importantes classes de matériaux semiconducteurs. En raison de leurs caractéristiques particulières telles que la bande passante directe couvrant toute la gamme spectrale de l'ultraviolet lointain au proche infrarouge, les matériaux semiconducteurs nitrures sont primordiaux pour les applications optoélectroniques, notamment les LEDs RGB et les cellules solaires. Les performances de ces dispositifs dépendent principalement de la qualité du matériau lors de son élaboration par croissance cristalline.

Le progrès dans l'amélioration des dispositifs à base de nitrures est freiné par plusieurs obstacles tels que l'absence de substrats adaptés en terme d'accord de maille imposant la croissance de ces matériaux III-N par hétéroépitaxie. Afin de surmonter ces problèmes, la géométrie des nanofils est préférable pour faire croître des matériaux sans défaut, relaxés et de haute qualité cristalline. Dans ce contexte, la croissance épitaxiale de nanofils (In,Ga)N homogènes et de haute qualité cristalline pour toute la gamme de composition de l'indium reste une tâche difficile. Actuellement, l'industrie des semiconducteurs III-V évolue vers la miniaturisation des dispositifs tout en augmentant leurs performances. Cela a été, depuis des décennies, l'élan principal pour l'élaboration des matériaux permettant d'améliorer à la fois la géométrie et la qualité des dispositifs.

Les principales techniques de croissance des matériaux semiconducteurs III-N sont la MOCVD (Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy) et la MBE (Molecular Beam Epitaxy). De nos jours, la méthode de croissance la plus utilisée dans l'industrie pour la fabrication des matériaux III-N, est l'épitaxie en phase vapeur qui date des années soixante. Plusieurs efforts ont été fournis afin de croître des nanofils InGaN pour toutes les compositions en indium. Par MBE et MOCVD, cet objectif de croissance n'est malheureusement pas atteignable en raison de la difficulté d'incorporation de l'indium à forte quantité dans les nanofils InGaN. En plus, la répartition d'indium dans les nanofils InGaN n'est pas homogène dans le cas d'une croissance par MBE et MOCVD.

L'Institut Pascal est le seul laboratoire en Europe développant la croissance des nanofils nitrures par HVPE. Dans le cadre d'une thèse précédente, la croissance auto-organisée des nanofils InGaN a été réussie avec toute la gamme de composition en indium allant de 0 à 100%.

Dans le travail de thèse présenté dans ce manuscrit, les croissances de nanostructures binaires GaN, InN et InGaN ont été réalisées à l'Institut Pascal par la technique de croissance HVPE qui permet de fournir des structures de bonne qualité en temps court.

Aujourd'hui, l'option la plus fiable pour contrôler la croissance de nanofils de nitrures bien ordonnés avec un haut degré de reproductibilité et des homogénéités parfaites en termes de morphologies et de dimensions est de procéder par croissance sélective (SAG pour Selective Area Growth).

En amont de ce travail, aucun laboratoire dans le monde entier n'a montré la faisabilité de la croissance sélective de nanofils InGaN par HVPE. L'Institut Pascal est donc aujourd'hui le premier laboratoire qui réussit cette mission.

PLAN DU MANUSCRIT

—Chapitre 1

Dans le premier chapitre, les propriétés des nitrures d'éléments III ainsi que les limitations de croissance de couches InGaN sont discutées. Les avantages de la géométrie nanofil sont présentés suivi de quelques applications utilisant les nanostructures InGaN. Les approches et les méthodes de croissance de nanofils InGaN sont citées. L'état de l'art portant sur la croissance de nanofils InGaN par MBE, MOCVD et HVPE est résumé. Une partie est dédiée à la description du bâti de croissance à l'Institut Pascal suivie par la description des techniques et méthodes de caractérisation utilisées au cours de cette thèse pour analyser les nanofils élaborés par HVPE. Les substrats utilisés, le procédé technique de croissance et l'analyse thermodynamique de la phase vapeur pour la croissance de nanofils InGaN sont présentés. Enfin, nous clôturons ce chapitre en décrivant les modifications qui ont été apportées au réacteur HVPE au début de ma thèse.

—Chapitre 2

Le chapitre 2 est consacré à la croissance sélective de micro et nanofils des deux binaires InN et GaN. Un état de l'art sur la croissance sélective de ces deux binaires est discuté. Les conditions expérimentales, le processus de croissance ainsi que les substrats utilisés sont présentés. Nous explorons dans un premier temps la croissance sélective d'InN. Pour cela, nous étudions expérimentalement la croissance de nanofils InN en fonction des paramètres expérimentaux (température, dimensions de masque...). Les études systématiques de la croissance sélective de micro et nanofils GaN sont ensuite présentées. La faisabilité de la croissance sélective de nanofils GaN par HVPE sur des diamètres nanométriques est démontrée.

—Chapitre 3

Le troisième chapitre est consacré, pour une première mondiale, à la croissance sélective de micro et nanofils InGaN par SAG-HVPE. Une analyse thermodynamique, le procédé technique, les conditions expérimentales et les substrats utilisés sont expliqués dans la première partie. Des modifications apportées au réacteur ont été réalisées, une démonstration de la croissance auto-organisée de nanofils InGaN a donc été mise en œuvre afin de valider la nouvelle géométrie du réacteur. La croissance sélective d'InGaN est détaillée sur deux dimensions d'ouvertures de masque, des ouvertures micrométriques et des ouvertures nanométriques. Dans les deux cas, l'influence des paramètres expérimentaux de croissance sont discutés. Un modèle théorique permet de comprendre les mécanismes de croissance pour les nanofils InGaN parasites qui apparaissent en fin de croissance. Dans ce chapitre nous démontrons la croissance sélective de nanofils InGaN avec toute la gamme en composition en indium.

Chapitre 1

Introduction aux nitrures (In,Ga)N

Introduction

Ce chapitre s'articule en deux parties. La première partie traite des généralités sur la structure cristalline des nitrures d'éléments III et de leurs propriétés. Les difficultés inhérentes à la croissance des couches InGaN et les avantages de la géométrie nanofil sont développées par la suite. Quelques exemples d'applications des nanostructures InGaN ayant des performances et des rendements améliorés sont détaillées. Les approches et méthodes de croissance des nanofils InGaN sont alors abordées.

Dans la deuxième partie de ce premier chapitre, une description du réacteur HVPE et de ses différentes composantes sont données. Ensuite, une partie est dédiée aux différentes techniques de caractérisation telles que la microscopie électronique à balayage et en transmission et la caractérisation optique par Photoluminescence et micro-photoluminescence. La section suivante détaille les échantillons utilisés, le processus HVPE à l'Institut Pascal ainsi que l'approche thermodynamique mise en œuvre pour l'analyse de ce processus de croissance. Ce chapitre se conclut par la description des modifications qui ont été apportées au réacteur HVPE au début de la thèse.

1.1 Propriétés fondamentales des matériaux (In,Ga)N

Les semiconducteurs III-V dont l'élément V est l'azote, N, sont appelés semiconducteurs nitrures. Cette section décrit dans un premier temps les propriétés cristallographiques, piézoélectriques, optoélectroniques et thermiques des deux composés binaires que sont le nitrure d'indium (InN) et le nitrure de gallium GaN.

1.1.1 Structure cristalline

Comme d'autres matériaux à base de nitrures d'éléments III, tels que l'AlN, le GaN et l'InN cristallisent dans trois structures différentes : la phase Zinc-blende (ZB), la phase rock-Salt (RS) et la phase Wurtzite (WZ) (figure 1.1) [1].

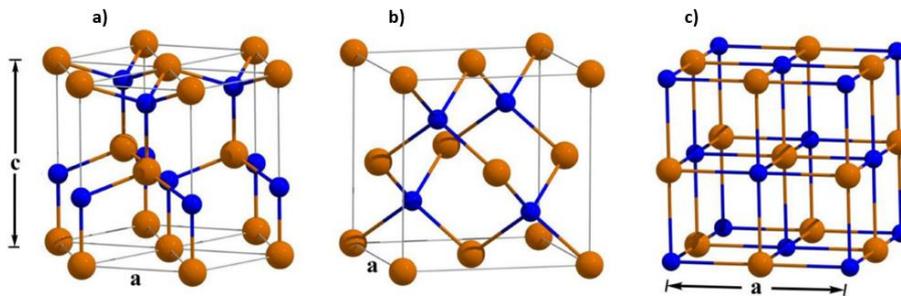


Figure 1.1 : Structures (a) Wurtzite, (b) Zinc blende et (c) rock-Salt des nitrures III-V. Les atomes métalliques (Ga, In, Al) sont schématisés en marron et les atomes azotes N sont en bleu, issues de [1].

La phase rock-Salt n'est obtenue que sous très hautes pressions. Elle est donc impossible à obtenir par épitaxie et ne sera donc pas détaillée ici.

Dans des conditions standard de température et de pression, la phase wurtzite est la forme la plus stable thermodynamiquement pour les matériaux (In,Ga)N [2]. Cette structure, la plus présente en épitaxie des structures sous forme de couches et nanofils, consiste à alterner deux sous réseaux hexagonaux compacts (hc) décalés de l'axe c. Le premier sous-réseau contient l'élément III, atomes métalliques In et Ga, et l'autre sous-réseau est composé de l'élément V, atomes N. Chaque atome du groupe III (Ga, In) est placé au centre d'un tétraèdre. Les quatre coins de ce tétraèdre sont définis par les quatre atomes d'azote voisins les plus proches et vice versa. Chaque atome d'azote

est entouré par quatre atomes du groupe III dans un tétraèdre. Les plans hc (0001) interpénétrés de Ga, In et N sont empilés dans une séquence ABABAB... dans la direction [0001] (figure 1.2 (a)).

Le GaN et l'InN cubiques, de structure Zinc-Blende, appartiennent au groupe spatial $F\bar{4}3m$ (T2d) et consistent en deux sous-réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés et décalés d'un quart de la diagonale du cube. La séquence d'empilement des plans [111] dans cette structure est ABCABC... (figure 1.2 (b)).

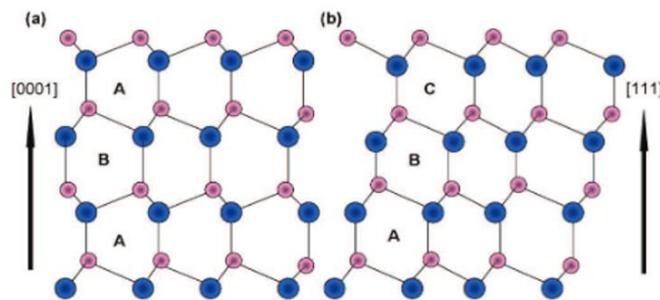


Figure 1.2 : Séquences d'empilements des atomes dans les matériaux III-V : (a) les plans (0001) dans la structure Wurtzite et (b) les plans (111) dans la Zinc-Blende. En bleu les atomes métalliques et en rose les atomes azote N, issues de [3].

Dans la structure wurtzite WZ, il existe trois grandes familles de plans cristallins qui sont perpendiculaires aux directions [0001], [10-10] et [11-20] et qui sont notés respectivement plan c, plans m et plans a.

La structure WZ est généralement représentée par deux paramètres du réseau qui sont a et c. a est la largeur d'un côté hexagonal, c'est la longueur définie par le plan basal selon la direction [11-20]. Le paramètre c quant à lui correspond à la hauteur de la maille selon l'axe [0001].

En outre, le rapport des constantes de réseau c/a , est égal à $\sqrt{8/3} = 1,633$ pour un cristal wurtzite idéal.

Les paramètres de réseau des binaires GaN et InN à 300K sont indiqués dans le Tableau 1.1.

Matériaux	a (Å)	c (Å)
GaN	3,189	5,185
InN	3,54	5,705

Tableau 1.1 : Paramètres de maille des deux binaires GaN et InN en phase Wurtzite, issues de [4] et [5].

Pour les composés ternaires comme $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, et plus généralement $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$, le paramètre de maille est déduit de la loi linéaire de Vegard :

$$a_{AB} = (1-x) a_A + x a_B \quad (1.1)$$

1.1.2 Polarisation spontanée et propriétés piézoélectriques

❖ Polarité

Dans une structure cubique, les plans et les directions cristallographiques sont définis à l'aide de la notation avec seulement 3 indices de Miller $\{h\ k\ l\}$, alors que dans un système hexagonal, ils sont nommés avec 4 indices de Miller $\{h\ k\ i\ l\}$ avec $i = -(h + k)$.

Ces plans peuvent être chargés électriquement, on parle alors de plans polaires, par opposition aux plans non polaires. Comme le montre la figure 1.3 [6], il existe plusieurs types de plans qui délimitent les cristaux nitrures. Les plans polaires, sont par exemple le plan c (0001), alors que les plans m (10-10) et a (11-20) sont tous les deux non polaires. Enfin, certains plans comme le plan (11-22) se réfèrent à des facettes semi-polaires.

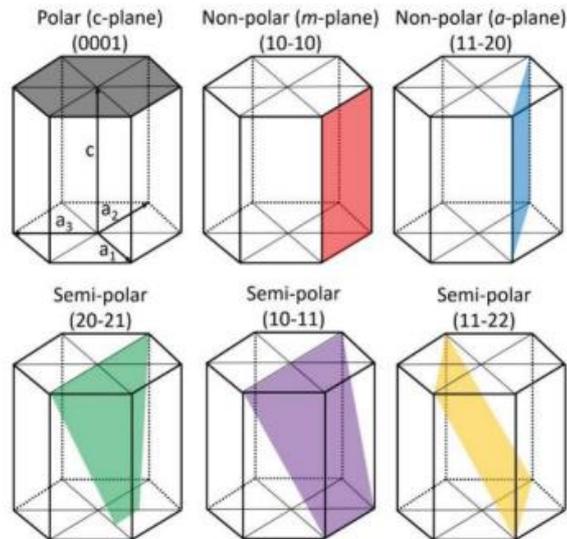


Figure 1.3: Représentation de la polarité des plans cristallins : le plan c présente une face polaire, les plans m (10-10) et a (11-20) sont nommés non polaires, et le plan (11-22) présente une face semi-polaire, issues de [6].

Comme la structure hexagonale est caractérisée par l'absence de symétrie d'inversion, c'est-à-dire que le réseau n'est pas centro-symétrique, la structure Wurtzite possède un axe polaire.

En conséquence, les directions c [0001] et $-c$ [000-1], ne sont pas équivalentes comme le montre la figure 1.4 [3].

La polarité est définie par la direction du vecteur lié à la liaison métal-N le long de l'axe c [0001]. C'est la répartition des charges électriques dans une liaison chimique.

Le premier arrangement, illustré sur la figure 1.4 (a), dans lequel la surface supérieure de la couche finie avec des atomes de métal Ga ou In, est appelé arrangement de polarité Ga. Elle est définie par la direction c [0001] et notée parfois polarité $c+$.

Au contraire, si la surface présente des atomes d'azote N au sommet de la couche, la structure a une polarité N, correspondant à la direction [000-1] ou à la polarité $c-$, comme illustré sur la figure 1.4 (b).

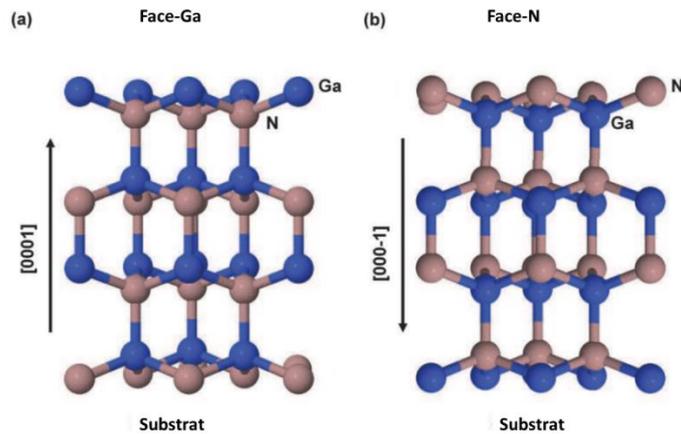


Figure 1.4 : Polarité dans le GaN : (a) polarité Ga le long de l'axe [0001], (b) polarité N le long [000-1], issues de [3].

La polarité du matériau est régie par les conditions de croissance et l'état de surface du substrat. Par exemple, S. Li et al [7] ont montré qu'un cristal GaN de polarité N est obtenu en majorité sur le saphir nitruré. Inversement, la croissance sur le saphir nu donne une dominance du cristal GaN de polarité Ga.

Changer le type de polarité dans une structure peut induire la modification des propriétés optiques et électriques du cristal épitaxié [8]. En effet, en termes de différences, de nombreux groupes ont montré que les impuretés [8], la morphologie de surface [7] [9], ainsi que la stabilité thermique [10], diffèrent énormément lorsqu'on passe d'un matériau de polarité métallique à un matériau de polarité azote.

Par exemple, K. Xu et A. Yoshikawa ont dénoté que la croissance de l'InN, N-polaire, permettait une haute qualité cristalline et une bonne morphologie de surface alors que l'InN, In-polaire, présente une surface rugueuse [11]. De plus, M.A. Mastro et al ont démontré que la stabilité thermique des surfaces est meilleure avec une polarité Ga qu'avec une polarité N lors de la croissance du matériau GaN [10].

Il est possible de déterminer la polarité d'un cristal de nitrure soit par une méthode chimique qui est la gravure chimique à l'aide de KOH soit par une caractérisation physique appelée diffraction électronique à faisceau convergent (CBED).

❖ *Polarisation spontanée*

En raison de son rayon plus petit et de son énergie d'ionisation plus élevée par rapport aux atomes métalliques, les atomes d'azote sont caractérisés par une électronégativité très élevée. Cela permet donc de traiter chaque liaison Ga-N ou In-N comme un dipôle électrostatique. Cette différence de propriété chimique remarquable entre les atomes In ou Ga et N génère un déplacement du nuage électronique de la liaison vers l'atome d'azote. Il en résulte donc un champ de polarisation spontanée [12]. Cette polarisation spontanée dépend principalement de la différence d'électronégativité entre les atomes. Le coefficient de polarisation spontanée diffère d'un cristal à l'autre. Le tableau 1.2 résume les valeurs de polarisation spontanée correspondant aux deux cristaux binaires GaN et InN.

Matériau	Polarisation spontanée P_{sp} (C/m²)
GaN	-0,029
InN	-0,032

Tableau 1.2 : Valeurs des polarisations spontanées pour les deux binaires GaN et InN en phase Wurtzite, issues de [13] .

Pour le ternaire InGaN, la polarisation spontanée est exprimée en fonction de la composition en indium de l'alliage comme suit :

$$P_{sp}(InGaN) = x P_{sp}(InN) + (1 - x) P_{sp}(GaN) - bx(1 - x) \quad (1.2)$$

Où P_{sp} représente la polarisation spontanée, x la composition en indium et b le coefficient de courbure égal à $0,037 \text{ C/m}^2$, ou bowing parameter en anglais, pour la polarisation spontanée.

❖ *Propriétés piézoélectriques*

L'application d'une contrainte, due à la différence de paramètre de maille entre le substrat et la structure élaborée, engendre une polarisation piézoélectrique P_{pz} . Cette dernière est parallèle à la polarisation spontanée P_{sp} si la contrainte appliquée est une tension. Si la déformation consiste en une compression alors la polarisation piézoélectrique est toujours antiparallèle à la direction de la polarisation spontanée. En effet, comme l'indique la figure 1.5, dans le cas d'une croissance d'un

matériau de polarité métal, le vecteur de polarisation spontané P_{sp} est orienté vers le substrat. Le vecteur de polarisation piézoélectrique P_{pz} sera, quant à lui, orienté vers le substrat lors d'une contrainte en tension et vers l'extérieur dans le cas d'une contrainte en compression. Globalement, le champ électrique résultant sera amené à diminuer dans le cas d'une compression et à augmenter dans le cas d'une tension (inversement pour la polarité azote).

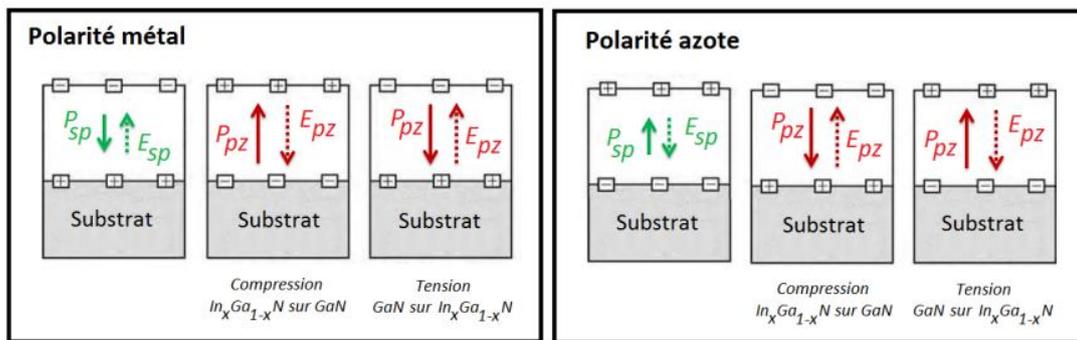


Figure 1.5 : Exemple de polarisation spontanée dans des nanofils InGaN de polarité azote et métal avec une représentation des vecteurs de polarisation piézoélectrique en compression et en tension, issues de [14].

Constantes Piézoélectriques (C/m ²)	GaN	InN
e_{31}	- 0,49	-0,57
e_{33}	0,73	0,97

Tableau 1.3 : Constantes piézoélectriques de GaN et InN, issues de [15].

Concernant le ternaire InGaN, Sakhawat Hussain a démontré que la polarisation piézoélectrique [16] joue un rôle très important et dominant dans la polarisation totale de la couche InGaN élaborée sur un substrat de GaN. Cela est expliqué par le fait que la polarisation piézoélectrique est très impactée par la fraction molaire InN contrairement à la polarisation spontanée qui ne varie que légèrement en fonction de la composition en indium dans l'InGaN. La figure 1.6 montre l'évolution de la polarisation totale dans une couche InGaN, dans le ternaire que Sakhawat a obtenue [16].

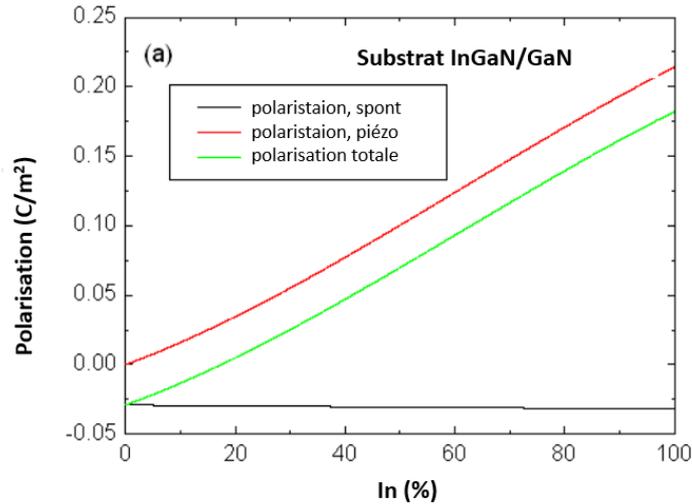


Figure 1.6 : Evolution de la polarisation totale dans une couche InGaN en fonction du pourcentage d'indium dans le ternaire, issues de [16].

1.1.3 Propriétés optoélectroniques

La structure de bande des nitrures d'éléments III comme InN, AlN et GaN, présentent un gap direct (figure 1.7). En effet, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au même emplacement dans l'espace réciproque : centre de la zone de Brillouin au niveau du point gamma $K=0$. Cette propriété de bande interdite directe dans les semi-conducteurs III-V favorise les transitions électroniques directes entre bandes, donc, favorise les recombinaisons radiatives des porteurs et par conséquent, améliore le rendement de conversion ou d'émission de lumière pour diverses applications et plus spécialement pour le photovoltaïque et les LEDs. La valeur de l'énergie de la bande interdite varie en fonction de plusieurs paramètres, comme la température [17] [18] et le dopage [19] [20].

Afin d'avoir des dispositifs performants à base de nitrures, il est indispensable de minimiser les contraintes existantes dans le matériau (déformations, défauts) car ces dernières constituent aussi une source de modification des positions des bandes énergétiques et donc peuvent induire une modification de la valeur du gap [21].

La structure de bande des nitrures InN et GaN Wurtzite est donnée en figure 1.7. Les énergies des bandes interdites de ces deux binaires sont données dans le tableau 1.4.

Matériau III-V	Eg (eV) à 0 K	Eg (eV) à 300 K
GaN	3,48	3,39
InN	0,62	0,66

Tableau 1.4 : Valeurs de l'énergie de la bande interdite des matériaux GaN et InN à 0 K et à 300 K issues de [5] [17].

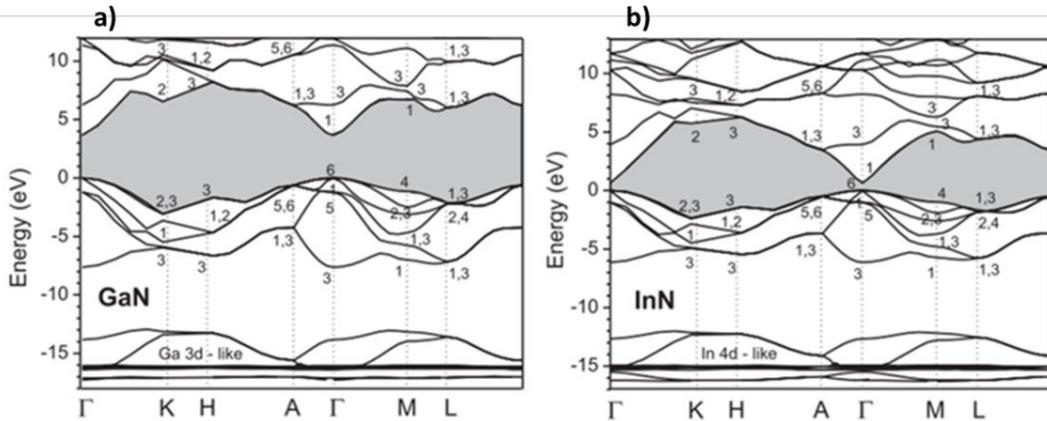


Figure 1.7 : Diagrammes de bandes des matériaux (a) InN et (b) GaN à partir de la théorie de structure électronique des quasi-particules. La partie grise représente le gap d'énergie interdite, issues de [22].

L'alliage ternaire InGaN, est capable de couvrir l'ensemble du spectre visible allant de 0,68 eV pour l'InN jusqu'à 3,4 eV pour le GaN [23][24][25][26]. C'est-à-dire couvrir la région de l'infrarouge (IR) à l'ultraviolet (UV) (figure 1.8). Cette propriété permet aux nitrures d'éléments III d'être de très bons candidats pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques.

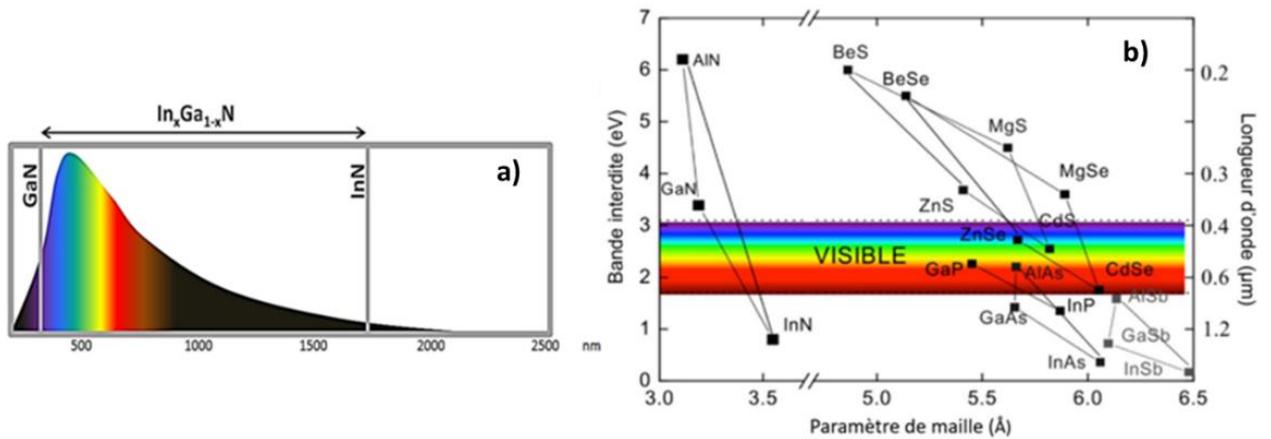


Figure 1.8 : a) Représentation du spectre solaire montrant la largeur de la bande interdite de l'InGaN dans une gamme de longueur d'onde allant de 350 nm (GaN) à 1700 nm (InN) [27], b) les énergies de gap des nitrures d'éléments III, de semiconducteurs éléments II-VI et les semiconducteurs III-V en fonction du paramètre de maille, issues de [28].

1.1.4 Propriétés thermiques

Le coefficient d'expansion thermique CET, noté souvent α , décrit la dilatation d'un réseau cristallin à la suite d'un gradient de température appliqué. Il est défini comme suit :

$$\alpha_a = \frac{\Delta a}{a \Delta T} \quad \text{et} \quad \alpha_c = \frac{\Delta c}{c \Delta T} \quad (1.3) \text{ et } (1.4)$$

- Δa et Δc en Å : variations des paramètres de maille, respectivement a et c , engendrées par une différence de température dans les plans a et c ;
- ΔT en K : variation de la température.

Les valeurs des coefficients d'expansion thermique dans les axes, α_a et α_c , des deux binaires sont résumés dans le tableau 1.5.

Expansion thermique	GaN	InN
$\Delta a/a$	$5,59. 10^{-6}$	$2,85. 10^{-6}$
$\Delta c/c$	$3,17. 10^{-6}$	$3,75. 10^{-6}$

Tableau 1.5 : Valeurs des coefficients d'expansion thermique dans les plans α_a et α_c du GaN et InN, issues [29].

Lors de la croissance, la différence de coefficient thermique entre le matériau à épitaxier et le substrat peut engendrer des contraintes soit en compression soit en tension.

La description des propriétés des matériaux binaires semiconducteurs GaN et InN ayant été présentée, la prochaine partie traite de la croissance du ternaire InGaN, des difficultés existantes et des solutions proposées.

1.2 Défi de la croissance des matériaux (In,Ga)N

Les recherches et les travaux sur les alliages semiconducteurs III-V ont ouvert une nouvelle piste dans le domaine des matériaux et des semi-conducteurs. Se caractérisant par plusieurs avantages et propriétés excellentes comparés à d'autres matériaux, les nitrures III-V sont des candidats idéaux pour la fabrication des dispositifs qui étaient auparavant difficiles à réaliser.

Le GaN a été épitaxié pour la première fois par HVPE sur un substrat de saphir par H.P. Maruska et J. J. Tietjen en 1969 [30]. Le matériau avait une concentration d'électrons très élevée (fortement dopé n) de l'ordre de 10^{18} à 10^{20} cm^{-3} . Plus tard, des couches de GaN dopées p ont été élaborées, pour la première fois par Hiroshi Amano et al. 1989 [31]. Ces matériaux prometteurs sont une véritable invention pour les dispositifs émettant de la lumière bleue comme les LEDs bleues. Ces travaux ont obtenu en 2014 le prix NOBEL de Physique car ils ont révolutionné le marché de l'éclairage.

Depuis, la communauté scientifique s'intéresse de plus en plus aux semi-conducteurs III-N. Des efforts énormes ont été mis en œuvre pour optimiser la croissance des couches GaN en variant les conditions et les paramètres de croissance et en introduisant des couches tampons afin de

diminuer les dopages non intentionnels et d'améliorer la qualité cristalline et les propriétés optiques de GaN.

Plus récemment, Takahiro ITO et al [32] ont étudié l'influence de l'épaisseur de la couche tampon déposée et le temps de recuit sur les propriétés de la couche GaN épitaxiée à haute température. Des efforts ont été déployés afin de diminuer les contraintes dans les couches épitaxiées et réduire la densité de dislocations [33] [34] [35] [36]. La densité de dislocations a été diminuée de 10^{10} à 10^9 cm^{-2} dans les travaux de A.Daduar et al [37] en utilisant une couche épaisse de Si_xN_y et la surcroissance latérale. Le groupe de Hajime Fujikura a réussi à fabriquer des couches lisses et épaisses de l'ordre de 30 μm de GaN très pur [38].

Depuis plus de 40 ans de recherche, les avancées dans la croissance cristalline des semi-conducteurs III-N, notamment pour l'épitaxie d'InGaN, ont été ralenties à cause de plusieurs obstacles de croissance qui sont détaillés dans la section suivante.

1.2.1 Les difficultés rencontrées lors de la croissance des couches InGaN

Bien que la croissance des binaires InN et GaN sous forme de couches ait connu un progrès et a permis la synthèse des dispositifs optoélectroniques ayant des propriétés exceptionnelles, l'étude de l'InGaN est encore à ses débuts malgré les tentatives de croissance à l'échelle internationale.

La croissance du ternaire InGaN ayant une bonne qualité cristalline et une homogénéité parfaite est un véritable défi à relever.

❖ *Manque de substrats appariés*

L'un des problèmes majeurs dont les semi-conducteurs nitrures souffrent, en particulier le semi-conducteurs InGaN, est le manque de substrats adaptés et à réseau apparié. Les substrats utilisés pour la croissance des matériaux InGaN, InN et GaN massifs sont principalement le saphir Al_2O_3 , le silicium Si et le carbure de silicium SiC. Lorsque l'on effectue une hétéroépitaxie d'un matériau sur un substrat, ce dernier impose son paramètre de maille par rapport au matériau épitaxié. Le désaccord de maille entre substrat et couche mince peut être écrit sous la forme suivante :

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

Avec :

a_c : Paramètre de maille du matériau à déposer

a_s : Paramètre de maille du substrat.

Pour le saphir, la différence de paramètre de maille est de 15 % (selon la direction (0001)) avec le GaN avec une différence de coefficient thermique de -12 %. Dans le cas du silicium, le désaccord de maille avec GaN qui est de -17% et le fort coefficient d'expansion thermique de 114% engendrent des fortes contraintes dans la couche élaborée. Le carbure de silicium SiC quant à lui possède le plus faible désaccord paramétrique avec le GaN égal à 3,5 %, ce qui limite en grande partie la création de défauts dans le matériau. Ces mêmes substrats possèdent respectivement des désaccords paramétriques de 29 %, -7,7 % et 15 % avec l'InN.

❖ *Champ électrique interne et effet Stark*

Dans le cas de couches planaires, mais aussi de fils, de manière à respecter la neutralité du cristal, la polarisation totale est quasiment annulée par des charges de surface ou par des défauts électriquement actifs. Cependant, dans le cas d'hétéro-structures de type "puits quantiques", il y a une différence de polarisation entre chaque matériau. C'est comme si des plans de charges de polarisation apparaissaient à chaque interface : un champ électrique interne est engendré [39]. Lorsque l'épaisseur des puits augmente, ce champ sépare spatialement les électrons des trous, il empêche leurs recombinaisons et réduit par conséquent le rendement des dispositifs. Pour l'InGa_N, l'augmentation d'indium amplifie les contraintes et donc le champ piézoélectrique. Cela expliquerait en partie le phénomène du green gap [40]. De plus, nous noterons que le champ électrique modifie les états électroniques et engendre un décalage des transitions optiques vers le rouge. C'est ce que l'on appelle l'effet Stark confiné quantique (QCSE). Cette propriété sera à considérer dans les structures à puits quantiques pour contrôler la couleur d'émission lumineuse [41].

❖ *Création de défauts*

Le désaccord de maille élevé entre le substrat et la couche d'InGa_N, combiné à la différence du coefficient de dilatation thermique, induit des fortes contraintes au niveau des couches d'InGa_N impliquant une dégradation de la qualité du matériau. Deux types de contraintes peuvent se

présenter afin que le matériau accomode son paramètre de maille à celui du substrat utilisé. Si le substrat présente un paramètre de maille a_s supérieur à celui de la couche InGaN a_c ($a_s > a_c$), alors la couche InGaN élaborée est contrainte en tension. Dans le cas inverse ($a_s < a_c$), la couche InGaN épitaxiée est en compression (figure 1.9 (a-b)).

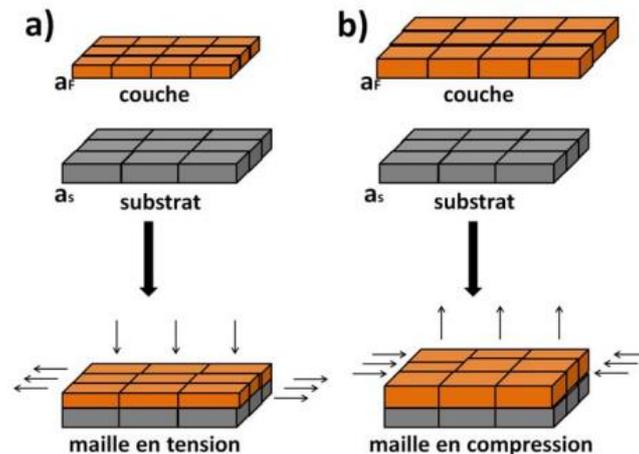


Figure 1.9 : Contrainte liée au désaccord de maille : a) ($a_c < a_s$), la maille est en tension. b) ($a_c > a_s$), la maille est en compression.

L'énergie emmagasinée sous forme de contraintes dans les couches InGaN, se relaxent et une énorme densité de défauts est engendrée. La relaxation peut avoir lieu élastiquement (déformation réversible), si la contrainte est faible, ou plastiquement (défauts irréversibles) si l'énergie emmagasinée dans la couche est trop élevée et dépasse la limite de résistance critique.

Plusieurs types de défauts structuraux peuvent apparaître dans les couches épitaxiées particulièrement dans le cas des nitrures. Citons à titre d'exemple :

- les défauts ponctuels : lacunes et impuretés
- les défauts unidimensionnels : les fissures et les dislocations
- les défauts bidimensionnels : c'est le cas des fautes d'empilement
- les défauts tridimensionnels : les inversions de domaines de polarités.

D'autres défauts peuvent être aussi observés comme les cavités créées à l'interface entre couche et substrat et/ou essentiellement lors d'une coalescence. La figure 1.10 présente les différents types de défauts observés dans le cas des nitrures.

Tous ces types de défauts endommagent la qualité cristalline des matériaux épitaxiés et par conséquent dégradent l'efficacité des dispositifs électroniques car ils agissent comme des centres de recombinaisons non radiatifs de porteurs de charges [42] [43].

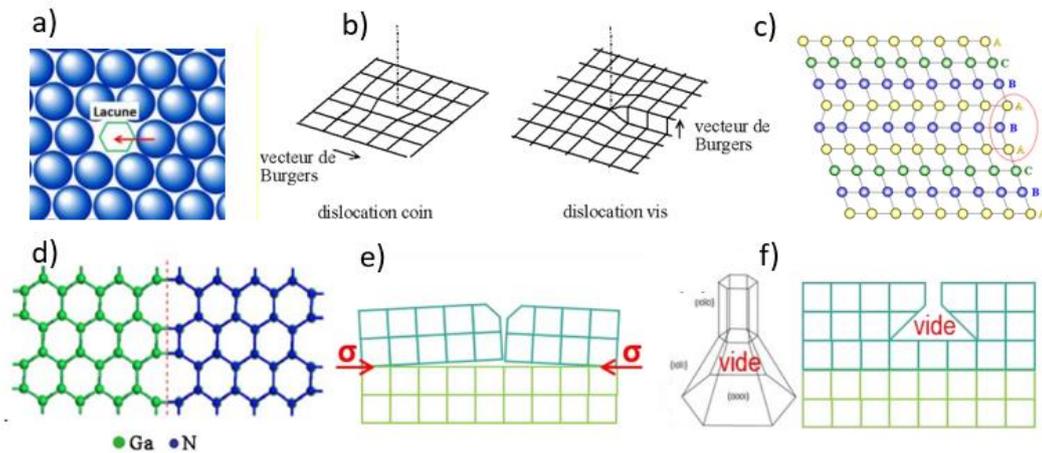


Figure 1.10 : Schéma des différents types de défauts structuraux : a) lacune, b) dislocations vis et coin, c) faute d'empilement, d) inversion de domaines de polarité, e) fissuration d'un matériau épitaxié en bleu à la suite d'une contrainte en tension induite par le substrat, f) défaut de cavité.

❖ *Compromis de température de croissance*

Un autre défi à relever concerne la différence de température de croissance entre InN et GaN. En effet, les températures typiques de croissance du GaN se situent dans un intervalle entre 980 °C et 1040 °C. Afin de croître du GaN de très bonne qualité avec des propriétés optoélectroniques excellentes, plusieurs équipes ont démontré qu'une température de croissance élevée est requise. En ce qui concerne la croissance de l'InN, des températures plus faibles, entre 580 °C et 650 °C, sont adoptées par toutes les techniques de croissance MBE, HVPE et MOVPE. L'InN, en raison de sa faible stabilité thermique, et sa faible pression de vapeur saturante comparé au GaN, se désorbe à partir de 600 °C [44] [45]. Les travaux de C. Adelman, et al [45] ont mis en évidence cette évaporation d'indium pendant la croissance d'InN à haute température de 620 °C en MBE. Du fait de cette différence de température de croissance entre InN et GaN, l'épitaxie du ternaire InGaIn avec de fortes compositions en indium et une bonne qualité reste un défi. En effet, il est

primordial de trouver un compromis entre utiliser des hautes températures, nécessaires pour épitaxier un matériau GaN de bonne qualité et des faibles températures indispensables pour éviter la désorption d'indium et donc incorporer des teneurs plus élevées en indium dans l'alliage InGaN. Ainsi, la faible incorporation de l'In dans l'alliage InGaN est due à fois à la réévaporation des adatoms adsorbés à la surface et aussi à la décomposition du binaire InN en raison des faibles liaisons In-N.

❖ *Non miscibilité et ségrégation d'indium*

Un autre verrou qui freine également la croissance des couches InGaN est la faible miscibilité d'indium dans le GaN. Cela est dû à la différence de paramètre de maille avec le substrat GaN. S'ajoute à cela, la faible énergie de liaison In-Ga et la différence de taille des atomes entre In et Ga, 144 pm et 126 pm respectivement. La grande distance interatomique entre le GaN et l'InN est aussi à l'origine de cette faible miscibilité. La différence d'enthalpie de formation entre ces deux binaires provoque une ségrégation d'indium élevée en surface du matériau [44] [46]. Ce phénomène de séparation de phase (ségrégation d'indium) a été le sujet de plusieurs équipes de recherche [47] [48] [49]. A. Koukitu et H. Seki [50] ont démontré qu'une séparation de phase apparaît lors d'une croissance d'InGaN avec une composition d'indium au-dessus de 25 %.

La figure 1.11.a montre le diagramme de phase établi par Ho et al [47]. Plusieurs autres équipes ont mené ce travail afin d'étudier le diagramme de phase de l'InGaN. Sur ce diagramme, l'alliage ternaire présente trois zones différentes : une zone stable, une zone métastable et une zone instable, large, qui s'étend sur une grande partie de l'intervalle de compositions à des températures de croissance usuelles pour l'InGaN. Au-dessus de la courbe binodale, le matériau est stable. En dessous de la courbe spinodale, le matériau est instable, il tend à se décomposer et plusieurs phases coexistent. Entre la courbe spinodale et binodale, le matériau est métastable, autrement dit, pour une quelconque perturbation, par exemple la création d'une dislocation, ce dernier devient instable. A une température de 800 °C (température très élevée), la solubilité de l'InN dans le GaN est inférieure à 6%, voir figure 1.11.b.

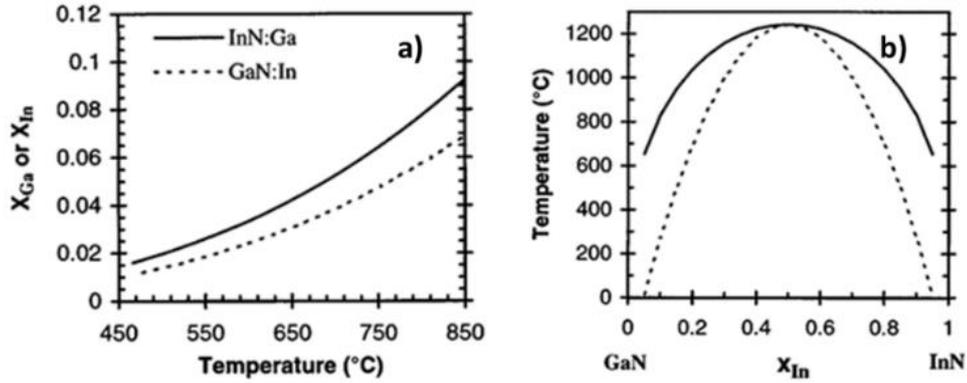


Figure 1.11 : a) Solubilité de GaN dans InN (InN : Ga) et de InN dans GaN (GaN : In), b) diagramme de phase d'InGaN avec courbes binodale et spinodale en pointillé, issues de [47].

Par ailleurs, la miscibilité de l'indium dans le GaN dépend de l'état du matériau élaboré. Karpov et al [51] ont mené une étude sur la miscibilité de l'indium dans le GaN en fonction des contraintes dans le ternaire InGaN. Lors d'une application d'une contrainte biaxiale élastique à la couche InGaN, la miscibilité d'indium augmente théoriquement, la stabilité du ternaire est améliorée et donc des taux d'indium plus élevés sont incorporés dans l'InGaN. Une solubilité de 35 % peut être atteinte à température ambiante (figure 1.12) [51]. En revanche, une autre étude théorique a contesté les résultats de Karpov et al [51] et a rejoint les travaux de Tersoff et al [52] pour démontrer que la non-miscibilité de l'indium dans le GaN est due au désaccord de maille entre InN et GaN. Ces études démontrent que c'est le décalage paramétrique qui est responsable de la ségrégation de l'espèce minoritaire en surface du matériau et par conséquent gêne l'incorporation de cette espèce dans la couche InGaN.

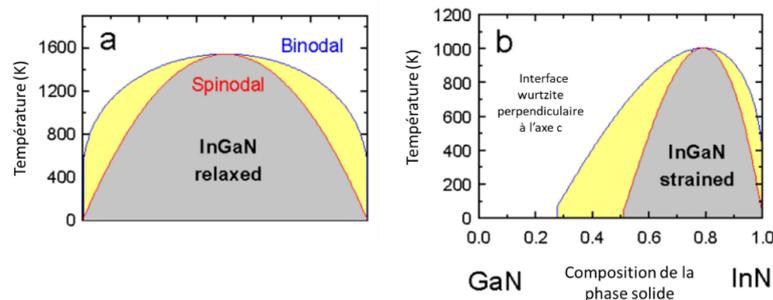


Figure 1.12 : Diagramme de phase de l'InGaN dans le cas a) d'un matériau relaxé et b) contraint, issues de [51].

❖ *Accumulation d'indium*

La présence d'amas d'indium «Clustering», une accumulation (ségrégation) forte d'indium dans l'alliage InGaN en couche, est un autre problème rapporté par plusieurs chercheurs [53] [54] [55]. L'origine de cette agglomération d'indium n'est pas encore très claire et explicable. Humphreys et al [56], après avoir observé des amas d'indium dans leurs couches, ont attribué ce phénomène à l'endommagement causé par le faisceau du TEM. Contrairement à Humphreys et ses collègues chercheurs, Baloch et al [57] n'ont remarqué aucune accumulation d'indium dans les croissances InGaN.

La présence d'une accumulation d'indium dans un coin de la structure élaborée dépend vraisemblablement des conditions de croissance d'InGaN sous forme de couches. Des couches InGaN élaborées par Tang et al [58] sur un plan c n'ont montré aucun « Clustering » d'indium. Cependant, les couches formées sur le plan a présentent des tas d'indium.

1.2.2 Nanostructures - Géométrie des nanofils (1D) - Avantages par rapport au matériau 2D

Les nanofils, de quelques dizaines de nanomètres en diamètre et quelques micromètres de longueurs, présentent aujourd'hui une approche très utilisée par les épitaxieurs pour la fabrication des dispositifs optoélectroniques. Pour surmonter les difficultés rencontrées lors de la croissance de l'InGaN sous forme de couches, la voie des nanofils constitue une solution alternative pour plusieurs raisons.

Ces objets nanométriques, présentent en général des propriétés cristallines de meilleure qualité que les couches de matériau massif.

Ces nanostructures possèdent des surfaces latérales libres et un rapport de forme important conduisant à des propriétés structurelles, optiques et électriques innovantes qui sont étudiés depuis une vingtaine d'années pour de nouvelles applications. En fait, comme vu dans la section précédente, à cause de la différence de paramètre de maille et du coefficient d'expansion thermique, beaucoup de défauts peuvent être engendrés dans la structure épitaxiée.

Dans ce contexte, les nanofils d'InGaN permettent de repousser les champs de polarisation grâce à leurs facettes latérales libres. Ces structures 1D permettent de s'affranchir de la polarisation piézoélectrique.

En raison de la relaxation efficace des contraintes latérales, de l'absence de dislocations et de défauts, l'InGaN unidimensionnel peut être élaboré sur divers substrats à faible coût, tels que le silicium [59] [60] et le saphir [61] [62] [63]. En outre, la relaxation des contraintes par les nanofils permet de supprimer les recombinaisons non radiatives causées par la séparation des porteurs de charges en présence de défauts.

T. Kuykendal et al [64] ont montré qu'avec la géométrie nanofil, il est possible d'incorporer des quantités élevées en indium, jusqu'à plus de 90 %, dans les fils d'InGaN épitaxiés sur silicium tout en ayant une bonne qualité cristalline. La relaxation élastique dans les nanofils a permis de limiter la densité de dislocations et d'améliorer la solubilité de l'InN dans le GaN.

Les nanofils permettent également d'envisager de nouveaux designs offrant ainsi une grande flexibilité quant au développement des dispositifs par rapport à l'approche conventionnelle en couches 2D. De nouvelles hétéro-structures peuvent en effet être réalisées à partir de la géométrie 1D telles que des hétéro-structures radiales type cœur-coquille et des hétérostructures axiales, usuelles connues pour les couches 2D (figure 1.13).

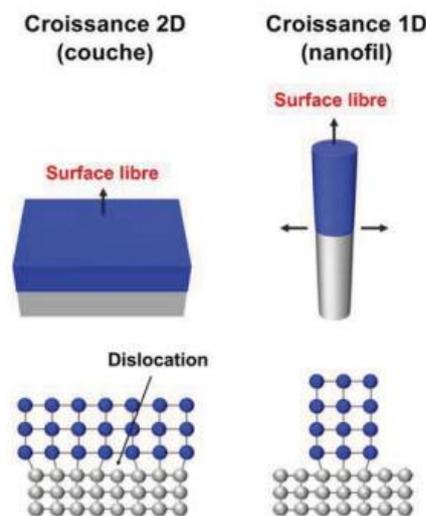


Figure 1.13 : Illustration de la différence entre croissance en couche et croissance en nanofil lors d'une hétéroépitaxie, issue de [65].

Les nanofils constituent donc un avantage particulier pour la réalisation des hétéro-structures axiales fortement désaccordées libres de défauts par rapport aux couches planaires. L'hétéro-structure radiale quant à elle, permet d'exploiter une grande surface active, ce qui est particulièrement important pour améliorer le rendement d'émission pour les dispositifs optoélectroniques (figure 1.14). Cette structure cœur-coquille permet également de s'affranchir de l'effet Stark grâce aux surfaces latérales non polaires [66].

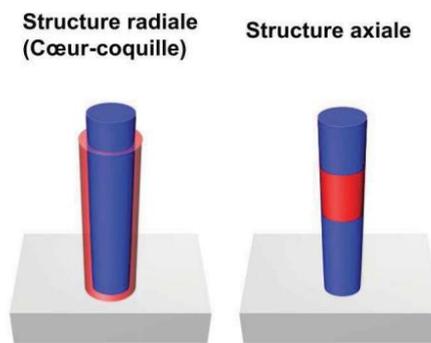


Figure 1.14 : Schématisation des deux hétérostructures, axiale et radiale, à base de nanofil, issues de [65].

Une autre particularité des nanofils est que le rapport élevé surface sur volume des fils, les rendent très sensibles aux effets de surface par comparaison aux couches planaires. Ces effets de surface peuvent modifier la structure de bande du matériau [67] [68]. Les charges vont être attirées vers les surfaces des fils conduisant ainsi à une courbure de bande et à la création d'une zone de déplétion latérale à la surface du nanofil.

1.3 Applications des nanofils (In,Ga)N

Sous différentes formes de nanostructures telles que les nanopiliers, les nanotubes, les puits quantiques et spécifiquement les nanofils, l'InGaN joue un rôle indispensable en tant que semiconducteur du fait de ses propriétés optoélectroniques. Dans ce manuscrit, et comme déjà mentionné précédemment, une étude expérimentale sur les nanofils et les nanopiliers InGaN est présentée.

Les nanofils InGaN sont très attrayants pour la fabrication de photodétecteurs, de capteurs de gaz, de nanogénérateurs, ainsi que pour les LEDs, les cellules solaires et les lasers.

❖ *Fractionnement photoélectrochimique (PEC)*

Les nanofils InGaN constituent une nouvelle catégorie de matériaux pour les applications de photosynthèse artificielle. Dans le domaine du fractionnement photoélectrochimique (PEC) de l'eau en hydrogène et en oxygène, les nanofils InGaN sont utilisés comme un semiconducteur photoélectrocatalyseur très efficace pour la conversion de l'énergie solaire en hydrogène. Ces derniers sont très prometteurs grâce à leur mobilité des porteurs de charges très élevée et leur bande interdite large et modulable allant de l'IR jusqu'à l'UV.

En 2018, Ebaid et al [69] ont démontré la fabrication de photoanodes à base de nanofils InGaN sur des nanofils de GaN en utilisant un substrat de Si. Ces nanofils n'ont pas montré une bonne performance en termes de densité de courant et de stabilité du matériau. En insérant une couche de Ti entre les nanofils et le Si, une meilleure efficacité d'extraction de porteurs de charges a été observée. Les nanofils InGaN/GaN/Ti/Si ont gardé le même rendement initial de production de l'hydrogène et de l'oxygène et la même densité de courant pendant plus de 5 heures. Les nanofils InGaN élaborés en utilisant la couche de Ti présentent un ABPE pour « applied-bias-photon-to-current efficiency », 2 fois plus élevé que pour les nanofils InGaN élaborés sur Si nu (figure 1.15).

Pour des nanofils InGaN à 30 % en indium élaborés sur Ti/Si, Ebaid et al ont [69] obtenu un ABPE de 2,2 % comparé à seulement 0,2% pour des nanofils InGaN synthétisés directement sur un substrat de Si. Par conséquent, en utilisant un Ti métallique comme couche intermédiaire, une augmentation d'environ 12 fois de l'efficacité de conversion de l'énergie a été atteinte.

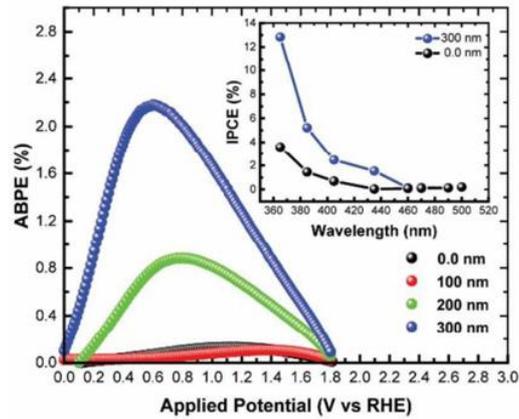


Figure 1.15 : ABPE des nanofils InGaN en fonction de l'épaisseur de la couche Ti, issue de [69]. Ce rendement a été amélioré par la suite en 2021. Loganathan Ravi et al [70] ont réussi à avoir une efficacité de conversion de photocourant d'une photoanode du fractionnement photoélectrochimique à base de nanofils InGaN 5,3 fois supérieure à celle d'une photoanode en nanofils GaN (5,8 % pour $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$). Un IPCE pour « Incident photon courant efficiency » de 19,1 % a été obtenue pour la même composition d'Indium. Ces nanofils InGaN n'ont pas seulement montré une meilleure efficacité mais aussi une bonne stabilité (figure 1.16).

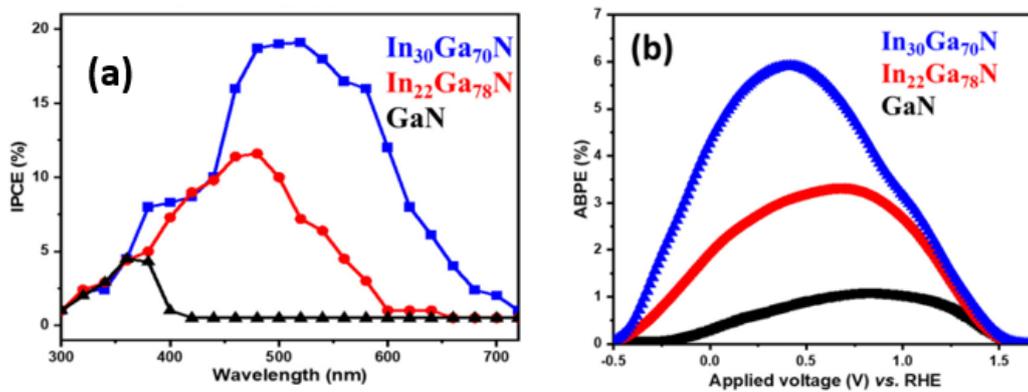


Figure 1.16 : (a) IPCE et (b) ABPE de la photoanode InGaN à différente composition comparés à celles de GaN, issues de [70].

D'énormes efforts ont été déployés dans le domaine de la séparation photoélectrochimique de l'eau pour convertir et améliorer le photocourant et le rendement de la conversion de l'énergie solaire en hydrogène.

Récemment, une nouvelle hétérojonction p-n $\text{Cu}_2\text{O}/\text{InGaN}$ de photoanode, à base de nanofils InGaN en cœur et de couche Cu_2O en coquille et élaboré par Yingzhi Zhao et al [71] , a permis d'augmenter le photocourant grâce au transfert des trous vers la surface de la couche Cu_2O (figure 1.17). Ces travaux montrent bien l'avantage de la structure cœur-coquille en termes d'efficacité de conversion de l'énergie solaire par rapport aux simples nanofils InGaN [72] [73].

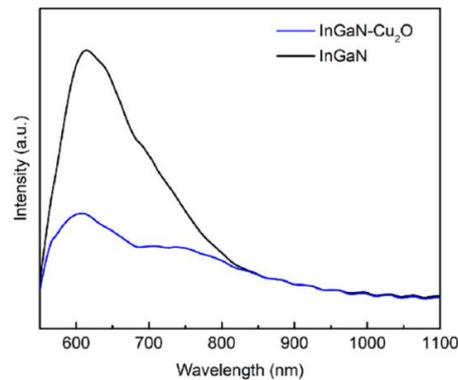


Figure 1.17 : Spectre de photoluminescence des deux structures nanofils cœur-coquille $\text{InGaN}/\text{Cu}_2\text{O}$ et nanofils InGaN nus, issues de [71].

Dans la même année, Hedong et al [74] ont inventé une nouvelle structure 3D de nanofils InGaN élaborés verticalement sur des facettes de pyramides obliques de Si (100) inclinés de 73° . Ces derniers ont été utilisés comme photoanode pour le craquage solaire de l'eau pour la génération d'hydrogène. Hedong et al ont pu augmenter l'efficacité de l'absorption et le spectre de réflectivité grâce à cette structure 3D. Une amélioration de 200 % du photocourant par rapport à la simple structure InGaN/Si a été atteint (figure 1.18.a). Des meilleures performances ont été obtenues par le même groupe de recherche mais en utilisant du Si (311) [75] pour avoir un photocourant amélioré de 500 % (performance dans les $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) par rapport à l' InGaN élaboré sur des pyramides de Si (figure 1.18.b).

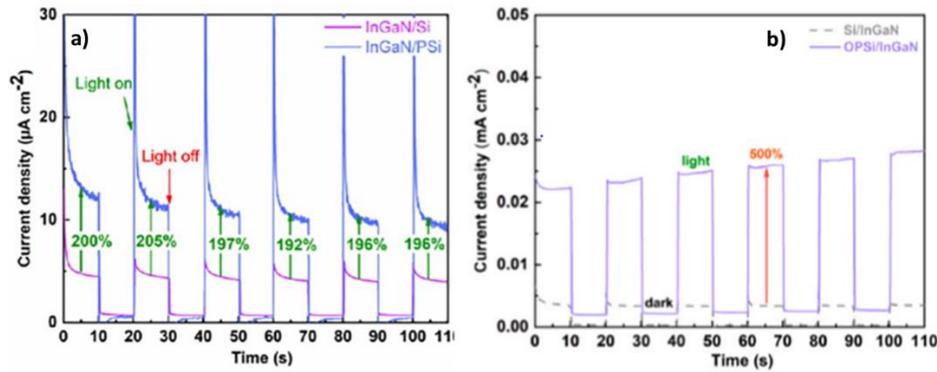


Figure 1.18 : a) Densité de courant des nanofils InGaN sur des pyramides de Si améliorée de 200% par rapport au simples nanofils sur Si, b) Comparaison des densités de courant des nanofils InGaN sur des facettes obliques pyramidales de Si et des nanofils InGaN/Si, (a) issue de [74] et (b) issue de [75].

❖ Pile à combustible solaire

Dans ce contexte de nouvelles pratiques avancées de production d'énergie, les nanofils d'InGaN ont fait évoluer les concepts de réalisation des piles à combustibles solaires. Yongjie Chen et al [76] ont mis en place pour la première fois la fabrication d'un combustible solaire, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , composée d'une photoanode à base de nanofils InGaN. Ce dispositif à base d'InGaN construit pour la première fois et schématisé dans la figure 1.19, présente une application flexible : fonctionnement comme pile à combustible (fuel cell) typique en noir et en présence de la lumière avec une production d'énergie électrique augmentée de 25% à température ambiante.

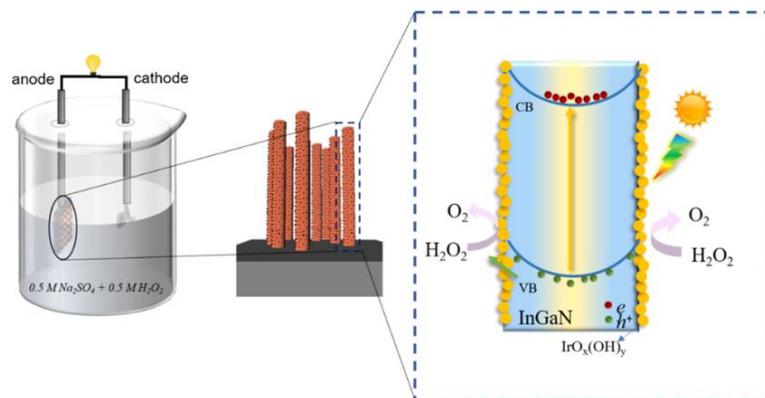


Figure 1.19 : Schématisation de la pile à combustible H_2O_2 avec photoanode composée de nanofils InGaN, issue de [76].

❖ *LEDs*

Les nanofils et les nanostructures InGaN possèdent des caractéristiques très prometteuses faisant d'eux des bons candidats pour les applications LED de différentes couleurs uniques. En effet, grâce à leur gap qui est ajustable pour une émission dans toute la gamme de longueurs d'onde du visible, allant du binaire InN jusqu'au binaire GaN, et à la recombinaison radiative efficace entre les électrons et les trous, il est ainsi possible de réaliser des LEDs de toutes les couleurs de la lumière visible.

Plusieurs efforts ont conduit à la réalisation des LEDs axiales à base de nanostructures d'InGaN afin d'augmenter le rendement de ces dispositifs. En contrôlant la composition en indium et en diminuant le nombre de défauts dans les nanostructures, S. Zhao et al [77] ont réussi à augmenter le courant et la puissance de sortie de la LED réalisée. Des LEDs bleues, vertes et jaunes à base de nanocolonnes InGaN/GaN avec, respectivement, des longueurs d'onde d'émission de 441 nm, 502 nm et 568 nm ont été réalisées par Bengoechea-Encabo et al [78] en 2014 et al et Kishino et al [79].

❖ *RGB*

Avec les avancées majeures de la croissance cristalline des nanostructures InGaN, une nouvelle voie d'applications LED, les LEDs RGB est envisageable.

En 2007, Kishino et al [79] ont rapporté la fabrication des LEDs à base de nanocolonnes InGaN/GaN avec une émission large allant du bleu jusqu'au rouge. Depuis, plusieurs chercheurs s'en sont inspirés pour la fabrication des LEDs à émission blanche avec les couleurs mixtes de RGB et des micro-écrans [80] [81]. Plusieurs études récentes ont été faites pour obtenir des LEDs à nanostructures InGaN à couleurs changeables. En réglant la composition d'indium dans les nanofils n-GaN/In_xGa_{1-x}N/GaN/p-AlGaIn/p-GaN [82], dans les nanofils InGaIn ou dans des hétérostructures MQW/MQD [83] [84] [85], des émissions accordables de la couleur bleue à la couleur orange sur des LEDs ont été obtenues.

En 2012, Kishino et al [86] étaient aussi les premiers à explorer les LEDs proche IR à l'aide de la croissance sélective des nanocolonnes In_{0.85}Ga_{0.15}N pour inviter les autres chercheurs à explorer encore cette piste et à apporter des améliorations dans cette voie [87].

❖ μ -LEDs

En plus des LEDs monocouleurs et LEDs RGB, la technologie des micro-LEDs s'est développée très rapidement et constitue de nos jours une invention importante pour offrir aux utilisateurs des bonnes performances en termes de luminosité, durée de vie et économie d'énergie. Ces μ LEDs attirent de plus en plus l'attention des chercheurs et représentent un composant très attirant pour les écrans des ordinateurs, les écrans portables et les consoles des jeux vidéo.

Katsumi Kishino et al [88] ont développé des unités de pixels μ -LED à intégration multicolore à travers la croissance sélective d'un assemblage de nanocolonnes InGaN/GaN élaboré par RF-MBE sur un template de GaN. Des émissions bleues (478 nm), vertes (512 nm), jaunes (559 nm) et rouges (647 nm) ont été obtenues.

Pour la première fois, l'intégration monolithique de l'émission de couleur bleue à rouge à base de nanofils InGaN à jonction tunnel cœur-coquille pour la réalisation des LED blanches a été adoptée par le groupe de recherche de Yong-Ho et al [89]. Ces LEDs blanches à jonction tunnel cœur-coquille présentent une baisse de rendement et une chute de tensions de 0,9 V par rapport aux LEDs standard à cœur-coquille et peuvent opérer avec une faible courant (figure 1.20).

Jordan M. Smith et al [90] ont démontré en 2020, les bonnes performances d'une μ LED bleue à base d'InGaN malgré la réduction de la taille à moins de 10 μ m. Mais la réalisation des μ LEDs rouges à base d'InGaN reste jusqu'à présent un défi. Plusieurs essais ont été réalisés par des entreprises pour la conception des μ LEDs rouge en InGaN sur différents types de substrats tels que le Si [91], templates GaN poreux [92] et pseudo-substrats GaN [93]. A titre d'exemple Soitec, en collaboration avec le CEA, a développée des μ LED rouges InGaN qui émettent à 630 nm à 0,8 A/cm² [94].

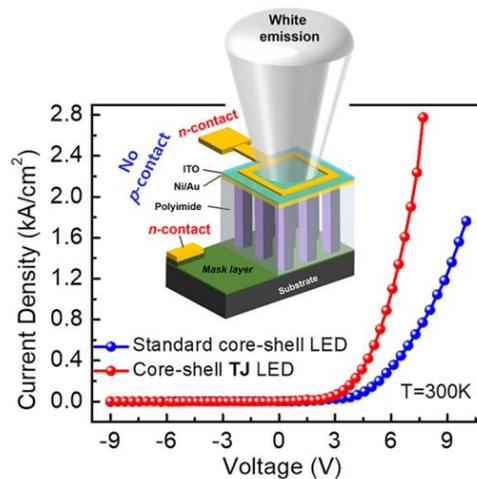


Figure 1.20 : Densité de courant en fonction de la tension des deux structures LEDs : en rouge une LED standard cœur-coquille, en bleu une jonction tunnel cœur-coquille à base d'InGaN, issue de [89].

❖ Cellules solaires

La conception des cellules solaires a récemment montré des progrès grâce aux réseaux nanofils semiconducteurs caractérisés par leur absorption de lumière élevée et leur efficacité de génération et de collecte des porteurs améliorée par rapport aux semiconducteurs 2D. Contrairement aux arséniures, qui ont connu les meilleurs rendements des cellules solaires à nanofils tels que les réseaux de nanofils GaAs avec un rendement de 15,3 % [95], les nitrures, et spécialement l'InGaN, restent considérés comme des matériaux pour les cellules solaires à bas rendement avec un record de 2,73 % [96]. Plusieurs chercheurs ont étudié les rendements et l'efficacité des cellules solaires à base de nanofils InGaN. Imène Segmene et al ont réussi à atteindre un rendement d'une cellule solaire de 31 % à l'aide d'une jonction $\text{In}_{0,63}\text{Ga}_{0,37}\text{N}$ sur un substrat de Si et 37,7 % par la méthode de simulations RCWA (Rigorous Coupled Wave Analysis) des réseaux de nanofils à 67 % d'In et 33 % de Ga [97].

1.4 Epitaxie de nanofils de (In,Ga)N : techniques et approches de croissance

1.4.1 Techniques de croissance des nanofils (In,Ga)N

Différentes techniques de croissance d'InGaN, et des nitrures en général, existent. L'utilisation d'une technique de croissance dépend essentiellement des propriétés du matériau élaboré en fonction de l'application souhaitée.

Les matériaux peuvent être déposés dans des chambres de réaction soit en phase liquide, soit en phase vapeur. On classe alors les méthodes de croissance en deux grandes familles : la première regroupe les procédés de dépôt en phase liquide, comme l'électrochimie et le dépôt sol-gel, et les procédés de dépôt en phase vapeur. Deux grandes catégories de techniques de dépôt en phase vapeur sont utilisées : le dépôt chimique en phase vapeur CVD (tel que le dépôt chimique organométallique MOCVD), ainsi que les procédés physiques en phase vapeur PVD (par exemple l'épitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures HVPE). L'épitaxie par jets moléculaires MBE utilise des bâtis ultravides.

Bien que ces deux méthodes de croissance (CVD et PVD) appartiennent toutes les deux au procédé de croissance en phase vapeur, elles diffèrent par leurs modes opératoires. En effet, les méthodes CVD impliquent la décomposition de molécules et la création de la vapeur à partir d'une réaction chimique. En revanche, les méthodes PVD utilisent la réévaporation d'un matériau ou même sa pulvérisation. Le matériau solide dans la méthode CVD est déposé à partir de l'absorption de précurseurs gazeux sur le substrat. Alors que dans le cas de la technique PVD, les précurseurs gazeux sont évaporés pour ensuite être déposés sur le substrat. La figure 1.21 détaille la différence entre les procédés PVD et CVD.

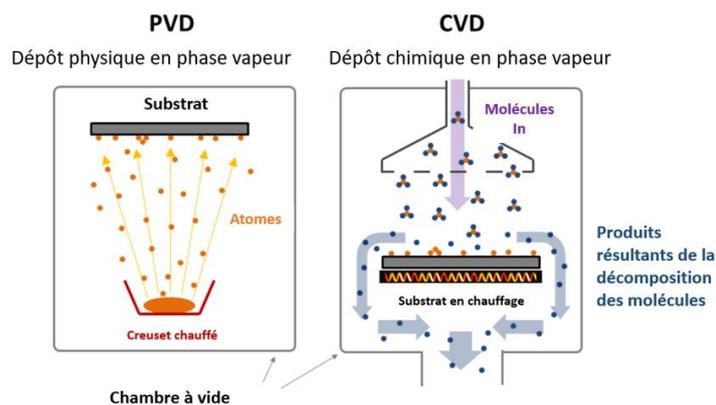


Figure 1.21 : Comparaison entre la technique PVD et CVD.

1.4.1.1 Epitaxie par jets moléculaires MBE

La technique MBE (figure 1.22) expérimentée à partir des années 70, consiste à envoyer un jet de molécules en éléments III à la surface d'un substrat sous un vide poussé (pression inférieure à 10^{-9} mbar). Le flux moléculaire déposé sur le substrat résulte de l'évaporation ou de la sublimation d'éléments III ultra-purs mis dans des cellules solides à effusion appelées cellules de Knudsen sous une température bien contrôlée. L'élément V est amené directement sous forme gazeuse à partir d'un plasma ou de gaz ammoniac NH_3 . La MBE permet de faire croître des nanostructures à une vitesse d'environ une monocouche atomique par seconde. Elle est particulièrement adaptée à l'analyse in-situ des étapes de la croissance cristalline par diffraction des électrons à haute énergie à l'aide de la réflexion (RHEED). Il s'agit donc d'une technique qui conduit à des vitesses très lentes ($1 \mu\text{m.h}^{-1}$), coûteuse et qui ne concerne que des dispositifs à haute valeur ajoutée.

Par ailleurs, la croissance sous ultravide est astreignante et l'accès à des systèmes de pompage rendent l'exploitation d'un bâti MBE très délicate.

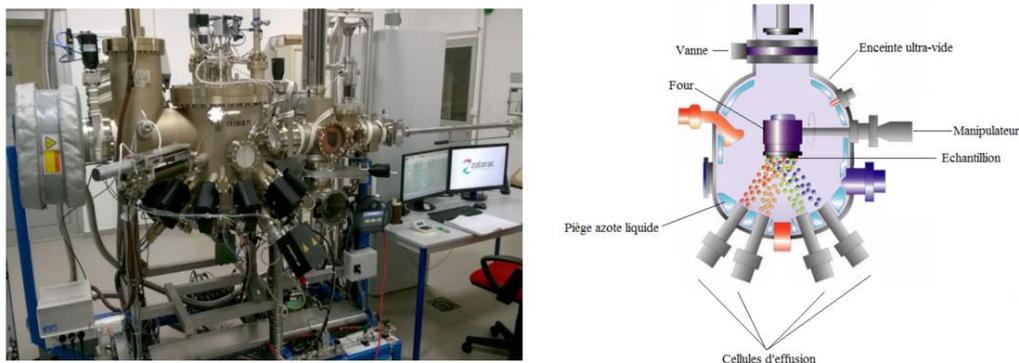


Figure 1.22 : Montage du dépôt par MBE : à gauche un bâti réel de MBE et à droite un schéma descriptif du réacteur MBE.

1.4.1.2 Epitaxie en phase vapeur par la méthode aux organométalliques MOCVD

Elle consiste à utiliser, sous pression faible, des précurseurs organiques sources d'éléments III (Triméthylgallium, Triéthylgallium...) appelées organométalliques et une source d'éléments V (phosphine, arsine, ou ammoniac pour la croissance des nitrures) (figure 1.23). Ces composés sont transportés par un gaz vecteur hydrogène et/ou azote pour être déposés sur un substrat chauffé à très haute température, entre $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les vitesses de croissance varient

de $0,2 \mu\text{m.h}^{-1}$ à quelques $\mu\text{m.h}^{-1}$. La méthode MOCVD est la méthode la plus utilisée pour la fabrication des dispositifs optoélectroniques commerciaux, mais cette dernière reste limitée en termes de vitesse de croissance pour l'élaboration des quasi-substrats pour l'homoépitaxie.

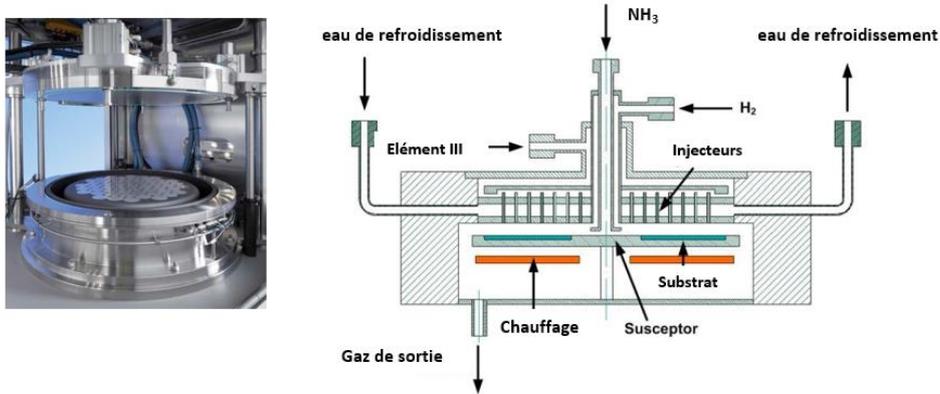


Figure 1.23 : Schéma du réacteur MOCVD.

1.4.1.3 Epitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures HVPE

La HVPE est une technique qui a été abandonnée dans les années 90 au profit de la MBE et de la MOCVD, boostées à l'échelle industrielle. La méthode HVPE consiste en une cristallisation d'un solide à partir d'une phase gazeuse. Elle met en œuvre la réaction chimique entre les chlorures, précurseurs des éléments III et l'ammoniac, précurseur de l'élément V (figure 1.24). Cette méthode de croissance est dite à murs chauds car les parois du réacteur sont maintenues à haute température pour assurer la stabilité chimique des précurseurs gazeux formés. La phase vapeur est transportée à l'aide d'un gaz vecteur et est ensuite condensée à la surface du substrat. A l'inverse de la MBE et de la MOCVD, la méthode aux hydrures, HVPE, est une technique de croissance proche de l'équilibre thermodynamique. Elle consiste à utiliser des précurseurs gazeux trichlorés comme éléments III. La particularité d'utiliser ce type de précurseurs est que ces derniers permettent une bonne qualité cristalline en diminuant la densité des défauts dans le matériau et aussi un processus cinétique de croissance (décomposition, déchloruration, etc.) très rapide.

La croissance s'effectue à partir d'une phase vapeur de composition déterminée et dans un environnement thermiquement contrôlé. L'ensemble des processus physico-chimiques qui interviennent lors d'une croissance HVPE sont illustrés en figure 1.24.

Pour chaque élément présent adsorbé à la surface du substrat, il existe une probabilité de décomposition, de diffusion surfacique et d'incorporation dans la couche épitaxiée ou de désorption. La probabilité de chaque processus diffère selon la nature des éléments et les liaisons qu'il forment avec le substrat. Cette technique est considérée comme proche de l'équilibre thermodynamique.

La fréquence de décomposition des précurseurs gazeux (mécanisme de déchloruration) est très rapide. Il n'y a donc pas de retard cinétique aux réactions de dépôt, c'est-à-dire, une variation de la sursaturation de la phase vapeur entraîne quasi instantanément un déplacement de la réaction vers la cristallisation du solide ou vers sa sublimation.

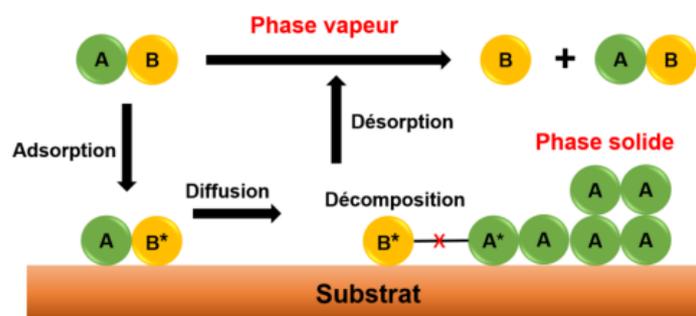


Figure 1.24 : Mécanisme de dépôt lors d'une croissance par HVPE. Les molécules provenant de la phase gazeuse s'adsorbent, diffusent puis se décomposent pour participer à la croissance ou se désorber.

En variant les paramètres de croissance, un grand intervalle de vitesses de croissance des matériaux III-V peut être obtenu. En effet, la HVPE présente des vitesses de croissance très différentes pouvant varier en fonction de l'objectif souhaité et pouvant atteindre plusieurs centaines de $\mu\text{m.h}^{-1}$. Ces vitesses de croissance en font un procédé de choix pour la réalisation de quasi-substrats, spécialement de GaN. La technique HVPE est détaillée dans la suite du chapitre (partie 2).

1.4.2 Approches de la croissance des nanofils III-V

Pour la synthèse des nanofils III-V, les scientifiques utilisent trois méthodes différentes : la croissance assistée par un catalyseur, la croissance auto-organisée ou sans catalyseur et la

croissance sélective. La croissance assistée par un catalyseur appelée aussi croissance VLS, pour vapeur liquide solide, est la méthode la plus répandue et utilisée par la communauté scientifique. Elle consiste à utiliser un métal catalyseur très bien sélectionné pour former un alliage avec les flux métalliques injectés (éléments III et V) et le gaz vecteur lors de la croissance. En fonction de la température de croissance, l'alliage obtenu est à l'état liquide ou solide. On parle alors de mécanisme VLS ou VSS respectivement. Dans le cas de la VLS, la croissance des nanofils débute lorsque l'alliage est saturé par l'apport en matière (figure 1.25). Par conséquent, une nucléation à la surface inférieure de l'alliage liquide - substrat est initiée pour la formation d'un nanofil.

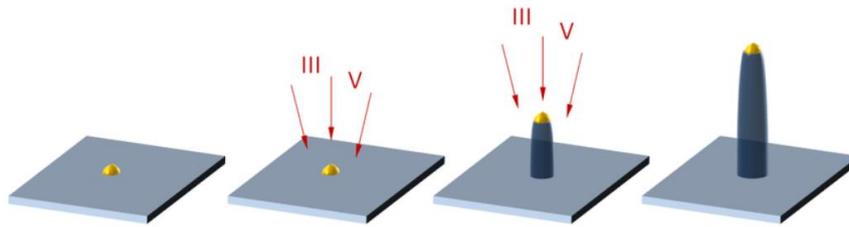


Figure 1.25 : Schéma de dépôt par approche VLS.

Le deuxième mode d'élaboration des nanofils III-V est appelé croissance sans catalyseur ou auto-organisée. La croissance dans ce cas se fait directement sur un substrat tout en favorisant essentiellement une croissance verticale beaucoup plus rapide que la croissance latérale. Contrairement à la croissance catalysée, cette approche permet d'élaborer des nanofils de bonne qualité cristalline sans présence de catalyseur qui peut être une source d'impuretés et affecter les propriétés optoélectroniques des nanofils III-V.

Le contrôle de la position de nucléation et de l'incorporation du matériau dans des zones bien précises est un défi important pour l'élaboration des nanofils III-V bien contrôlés et leurs intégrations dans des dispositifs avec des bonnes propriétés optoélectroniques. La croissance sélective ou SAG, pour « selective area growth », est réalisée en utilisant des masques diélectriques couvrant le substrat. Le masque déposé sur le substrat empêche la nucléation à sa surface alors que les trous caractérisant ce masque agissent comme des centres de nucléation dans lesquels les nanofils poussent (figure 1.26).

Les motifs et les dimensions des ouvertures du masque définissent les morphologies et les densités prévues des nanofils issus de la croissance cristalline par SAG. Cette méthode de croissance, appelée aussi croissance localisée, s'appuie sur l'adsorption directe dans les ouvertures du masque

et sur les facettes pour la MBE et la MOCVD. Une étude de la croissance sélective des nanofils InGaN par HVPE sur des substrats masqués est réalisée et sera discutée dans le chapitre 3.

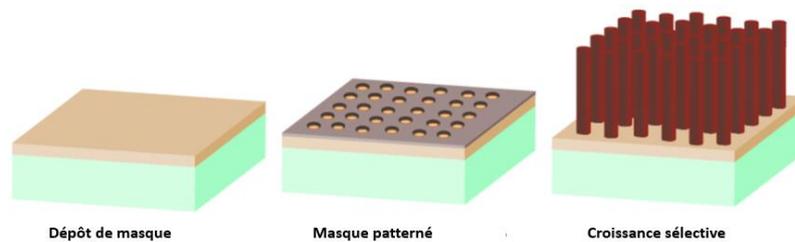


Figure 1.26 : Schéma du processus de la croissance sélective

1.4.3 De la naissance à la maturité des nanofils InGaN

Depuis un demi-siècle, la croissance de nanostructures InGaN a fait l'objet d'un grand nombre de publications. Jusqu'à aujourd'hui, cette thématique est toujours un domaine de recherche actif en raison de son importance et de la volonté scientifique de relever le défi lié à la complexité de la croissance d'InGaN.

Plusieurs nanostructures InGaN, de différentes formes et dimensions, telles que les puits quantiques, les boîtes quantiques, les nanofeuilles, les nanofils et les nanopiliers ont été élaborées dans le but d'avoir toute la composition en indium dans cet alliage ternaire.

Dans ce travail, seuls les nanofils et les nanopiliers sont étudiés. Il existe plusieurs approches pour faire croître l'InGaN en géométrie nanofils (1D). Jusqu'à présent, la plupart des nanofils InGaN a été développé via un processus assisté par un catalyseur afin d'augmenter la vitesse de croissance de ces nano-objets. Ce mode de croissance a été largement adopté dans la littérature pour faire croître les nanofils d'InGaN par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou dépôt chimique en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD) et par épitaxie par jets moléculaires (MBE). Comparée à la MOCVD et la MBE, la CVD est la technique la plus économique.

❖ Croissance catalysée d'InGaN

La croissance catalysée des nanofils InGaN via CVD et MOCVD a été reportée par plusieurs équipes de recherches. Deux types de catalyseurs ont été utilisés en CVD et MOCVD pour la croissance de nanofils InGaN, l'or (Au) et le nickel (Ni).

En 2006, X.M Cai et al [98] ont réussi à obtenir en une seule étape des nanofils InGaN sur un substrat de silicium Si (100) par CVD en utilisant l'or comme catalyseur. La majorité des nanofils obtenus possèdent une structure hexagonale Wurtzite [0001] avec présence de 5 % de nanofils cubiques [100]. Deux morphologies de nanofils ont été signalées par MEB : des nanofils droits et d'autres hélicoïdaux (Images (a-d) de la figure 1.28). Les caractérisations HR-TEM ont révélé des structures cœur coquille, dues à la ségrégation de phase, avec un cœur riche en indium (de 30 % à 60 %) et une coquille riche en gallium (4 % à 10 % en In). Les spectres de photoluminescence montrent plusieurs pics mesurés à différentes positions et correspondent à des compositions différentes en indium (figure.1.27 (i)).

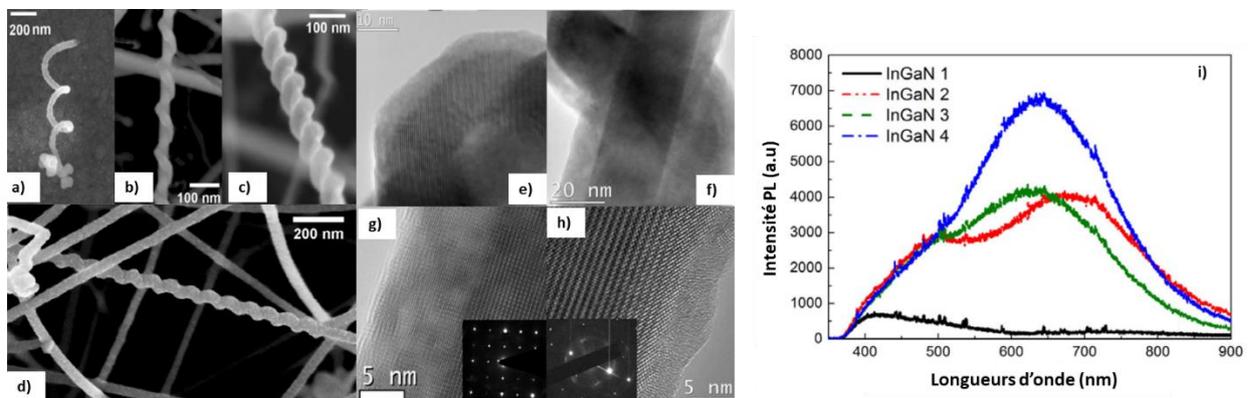


Figure 1.27 : (a-d) Images MEB de nanofils InGaN élaborés par MOCVD et catalysé Au avec différentes morphologies (a) fil ressort, (b-c) fils enroulés autour d'un fil droit, (d) nanofils droits et enroulés, (e-f) images TEM des nanofils de l'image (a), (g-h) images HR-TEM montrant la présence d'une structure en cœur-coquille, (i) spectre PL caractérisant les nanofils InGaN à différentes positions de l'échantillon InGaN, issues de [98].

Un an plus tard, X.M Cai et al [99] a remarqué la seule présence de nanofils droits d'InGaN et l'absence totale de nanofils hélicoïdaux. Cela est dû à la variation de l'épaisseur de la couche d'or déposée sur Si. Cette dernière a été diminuée de 15 nm à 2 nm. Des nanofils d'InGaN de diamètre 30-60 nm et de longueur 1-2 μm ont été élaborés (figure1.28).

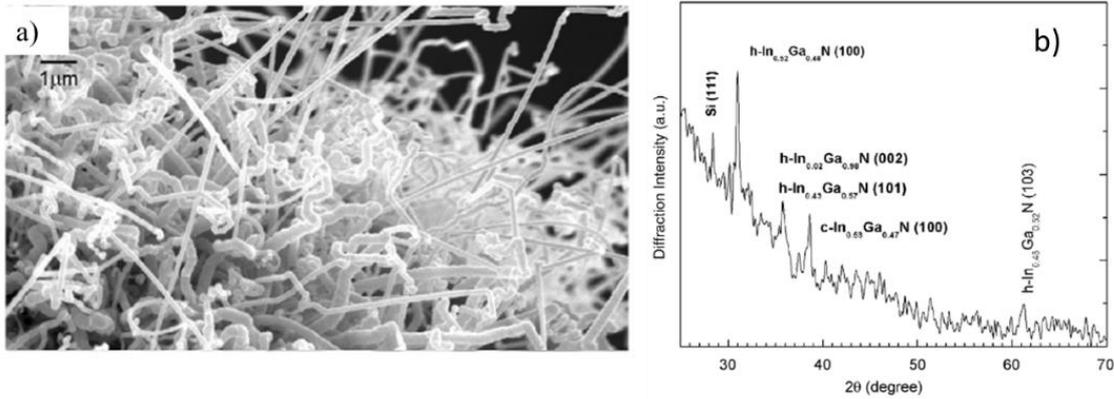


Figure 1.28 : (a) Image MEB des nanofils InGaN élaborés par MOCVD catalysée Au et (b) diagramme DRX correspondant, issues de [99].

Le même groupe de recherche est allé encore plus loin afin d'étudier l'impact de l'épaisseur de la couche du catalyseur Au déposée sur la morphologie des nanofils InGaN cœur-coquille [100]. Pour des épaisseurs au-dessous de 150 Å, uniquement des nanofils droits sont obtenus. Cependant pour une épaisseur au-dessus de 150 Å, des nanofils fuselés apparaissent (figure 1.29). L'effet de la température, du temps de croissance, des débits de gaz utilisés et du rapport Ga/In ont été analysés. Afin d'améliorer la morphologie des nanofils InGaN, une température entre 600 °C et 700 °C est nécessaire, un fort flux d' NH_3 est indispensable et une quantité d'indium élevée est primordiale pour obtenir des nanofils longs. Il a été aussi démontré que la morphologie des nanofils InGaN ne dépend absolument pas du temps de croissance.

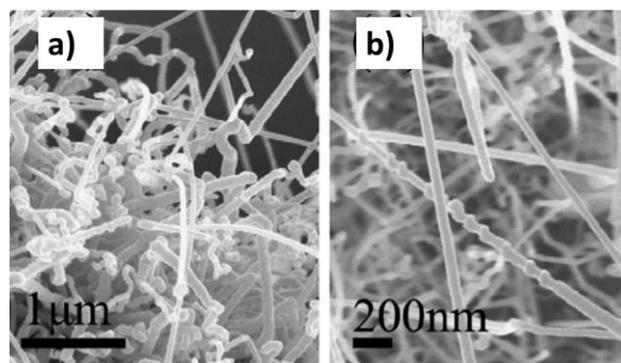


Figure 1.29 : Images MEB des nanofils InGaN, (a) pour une couche d'Au de 20 Å et (b) de 150 Å d'épaisseur, issues de [100].

Récemment, P. Sundara Venkatesh et al [101] ont réussi à élaborer des nanofils d'InGaN catalysés Au sur un substrat de Si par MOCVD. Les nanofils riche-Ga, denses, ultras-longs obtenus (plusieurs micromètres de longueur) sont de 40 nm environ de diamètre et adoptent une morphologie en cheveux longs et minces. Des nanofils plus épais sont aussi présents, ils proviennent de la coalescence de plusieurs fils. Lors des caractérisations XRD, deux pics de diffraction à $2\theta = 34,66^\circ$ et $2\theta = 32,48^\circ$ ont été obtenus. Ces derniers ont été affectés à deux orientations cristallographiques différentes. Deux autres pics ont été trouvés vers $30,12^\circ$ et $38,46^\circ$. P. Sundara et al ont attribué ces derniers à la présence d'InGaO₃ qui peut être due soit à l'exposition du matériau à l'air après la croissance, soit à l'oxydation des métaux In et Ga pendant le processus de refroidissement dans la chambre de croissance. L'existence du Si₃N₄, formé par les précurseurs disponibles NH₃ sur la surface du Si, a aussi été soulignée par des pics à $33,70^\circ$ et $35,22^\circ$. Deux émissions larges de photoluminescence des nanofils InGaN à 642 nm et 710 nm ont été détectées avec une émission à 483 nm attribuée à l'émission proche du bord de bande des nanostructures élaborées (figure 1.30).

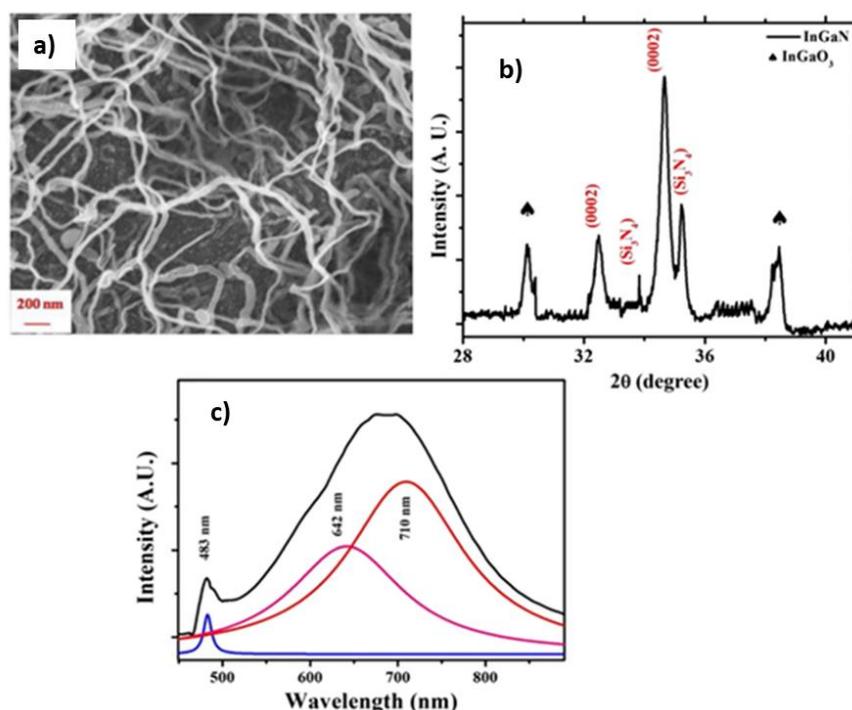


Figure 1.30 : a) Image MEB des nanofils InGaN élaborés par MOCVD catalysée, b) diagramme DRX et c) spectre PL caractérisant les nanofils InGaN, issues de [101].

Les nanofils élaborés par croissance MOCVD catalysée Ni sont généralement denses et alignés verticalement par rapport au substrat (orientés suivant l'axe c) avec une structure hexagonale wurtzite. H.C Kuo et al [102] ont élaboré des nanofils InGaN en utilisant une couche de Ni de 0,3 nm d'épaisseur sur un substrat de saphir. L'étude réalisée par H.C Kuo et al sur la croissance des nanofils InGaN a montré des nanofils coniques « *tapered nanowires* » avec l'existence de trois facettes différentes : (0001), (-110-1) et (-1101). En effet, les nanofils obtenus ayant des longueurs en moyenne de 2 μm , possèdent une base triangulaire de diamètre entre 250 nm et 450 nm et entre 20 nm à 40 nm au sommet. Des nanofils verticaux et bien alignés sont fabriqués à température de 715 °C et à pression de 100 Torr. Trois pics différents de photoluminescence correspondant à différentes compositions en indium de 3,1 %, 18,9 % et 37,9 % ont été enregistrés sur un même nanofil. Ces différentes compositions sont dues à la non-unicité des compositions en fonction de la nature de la facette du nanofil.

H.C Kuo et al [103] ont mis aussi en évidence deux ans plus tard, deux modes de croissance différents des nanofils InGaN par MOCVD catalysée Ni sans dislocations. La croissance est gouvernée au début par un mode VSS (Vapeur-Solide-Solide). Une fois tout le nickel Ni évaporé à haute température, le mode de croissance passe de VSS à un mode en couche mince. Le gap peut varier de 2,4 eV à 3,5 eV suivant la composition en indium contenue dans l'alliage InGaN. Les travaux de H.C Kuo sont résumés dans la figure 1.31.

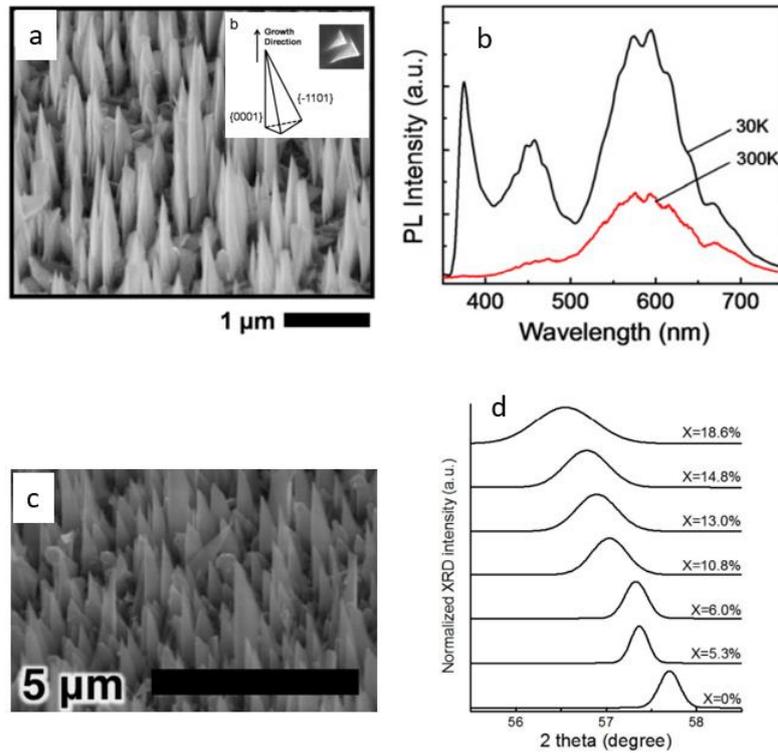


Figure 1.31 : a) et c) Images MEB des nanofils InGaN par MOCVD catalysée Ni, b) spectres PL et d) spectre de diffraction des rayons X de nanofils InGaN à différentes compositions en indium, issues de [102] et [103].

Plus récemment, des nanofils InGaN catalysés Ni (couche de 0,3 nm d'épaisseur) par un mode VLS (Vapeur-Liquide-Solide) ont été obtenus par Ebaid et al [104]. Ces nanofils, similaires aux nanofils de H.C Kuo, sont triangulaires, « tapered » et verticaux par rapport au substrat qui est le plus souvent le saphir. La taille, la forme et la densité du catalyseur Ni jouent un rôle très important pour la détermination de la morphologie finale des nanofils InGaN. Les nanofils InGaN de 1 μm de longueur possèdent une forme triangulaire avec un sommet plat sans présence de catalyseur (nanofils appelés dans les travaux de Ebaid et al UIF pour uniform In/Ga molar flow ratio (figure 1.32.a).

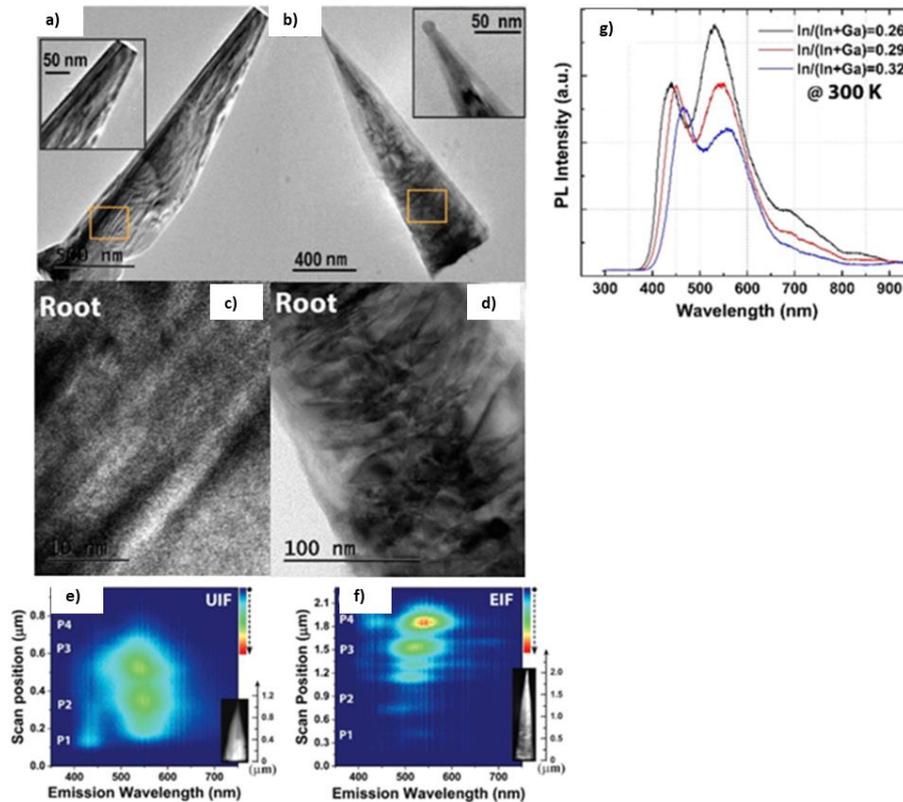


Figure 1.32 : (a-b) Images HR-TEM de nanofils InGaN (a) UIF et (b) EIF, c-d) images HR-TEM imagées dans les carrés orangé des images (a) et (b), (e-f) cartographies en cathodoluminescence CL des nanofils (a) UIF and (b) EIF respectivement, (g) spectres PL de nanofils InGaN à différentes valeur de In/Ga, issues de [104].

Afin d'améliorer la qualité cristalline et la luminescence des nanofils InGaN, Ebaid et al ont adopté une nouvelle approche. Cette dernière consiste à faire varier la composition en indium le long du nanofil en modifiant le rapport In/Ga sur une période précise de la croissance. Les nanofils sont plus pointus avec le Ni à leur sommet (appelés nanofils EIF pour engineered In/Ga molar flow ratio, figure 1.32.b). Ceci est dû au changement de mode de croissance de VS (Vapeur-Solide) à VLS (Vapeur-Liquide-Solide) et par conséquent à une absorption plus élevée d'indium aux derniers stades de croissance.

L'augmentation du taux d'indium (variation de rapport In/Ga de 0,26 à 0,29) a évoqué un impact direct sur les propriétés optiques des nanofils InGaN. La figure 1.32.g montre la luminescence des nanofils InGaN à faible et à fort débit d'indium. Les nanofils élaborés à faible taux d'indium

développent une densité élevée de dislocations et de fortes inhomogénéités d'indium engendrant ainsi une mauvaise qualité cristalline et des propriétés optiques médiocres qui se manifestent par des pics d'émissions larges. L'augmentation du rapport In/Ga durant les 10 dernières minutes de croissance permet l'amélioration des propriétés optiques et morphologiques des structures. En effet, la durée de vie des porteurs dans ces nanofils est beaucoup plus courte que celle dans les nanofils à plus faible taux d'indium. La variation du rapport In/Ga, lors de l'élaboration de ces nanofils conduit à une forte densité de centres de recombinaisons radiatives.

Il est à noter que la croissance catalysée par MBE n'a pas été approfondie.

Néanmoins, l'utilisation d'un catalyseur métallique peut entraîner un dopage non intentionnel dans les structures élaborées en introduisant des centres de recombinaison profonds, dégradant les caractéristiques optiques, structurelles et morphologiques des nanofils et diminuant les rendements des dispositifs associés.

❖ Croissance d'InGaN sans catalyseur

Une autre ligne de recherche consiste à faire croître des nanofils InGaN sans catalyseur pour éviter les inconvénients de l'approche précédente.

La croissance des nanofils InGaN élaborés sans recours à un catalyseur a été pour la majorité des études accomplie par MBE, méthode qui offre un contrôle précis des flux et de la croissance à basse température. L'effet des paramètres de croissance sur les propriétés morphologiques, optiques et physiques des nanofils InGaN sur un substrat de Si a été abordé par quelques groupes de recherche. En augmentant la température, A P Vajpeyi et al [105] ont observé une baisse de la coalescence des nanofils, due à la diminution des diamètres, et une augmentation de la densité des structures élaborées. Ce résultat est en accord avec l'étude conduite par Dhiman et al [106] lors de la croissance des nanofils InGaN sur des piliers GaN. Une diminution de la température de croissance de 625 °C à 580 °C amène à avoir des nanostructures plus grandes en volume dû à la baisse de diffusion des atomes Ga et In sur les facettes latérales. Ces derniers n'atteignent donc pas le sommet du fil (plan c) et stagnent sur les plans m. Des nanofils plus épais sont alors créés engendrant ainsi une coalescence à leurs sommets.

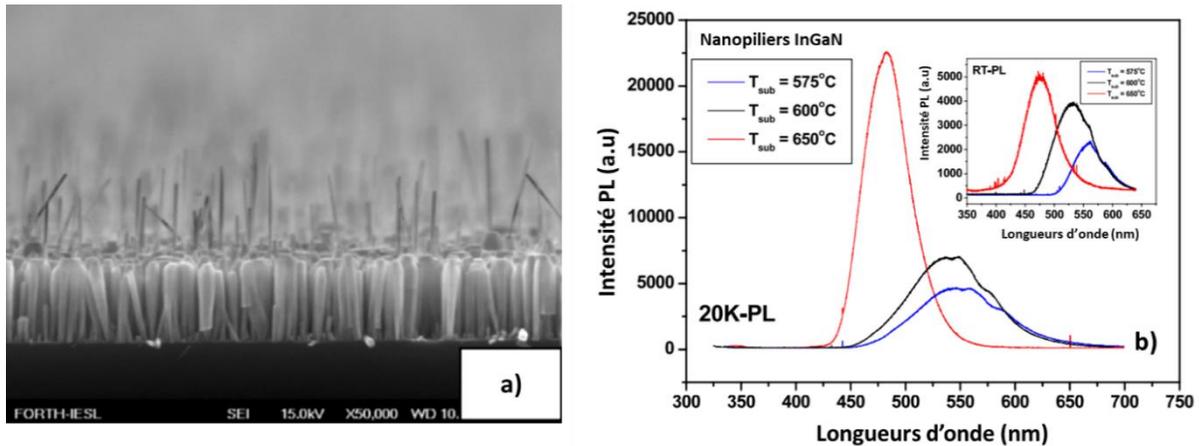


Figure 1.33: a) Image MEB des nanofils InGaN, b) spectres PL correspondant à des nanofils InGaN élaborés à des températures différentes, issues de [105].

De même, une étude en température de croissance a été menée par R. Reznik et al [107], qui ont souligné une extension verticale des nanofils InGaN formés lors des premiers stades de croissance à la suite d'une hausse de la température de substrat. Des teneurs en indium variant de 46 % à 65 % ont été aperçues pour des températures de substrat comprises entre 575 °C et 650 °C avec une amélioration d'intensité d'émission en photoluminescence. Un pic PL à 483 nm trois fois plus intense à température de substrat de 650 °C a été observé par cette équipe. Un décalage vers des faibles longueurs d'ondes (Blue-Shift) est constaté lors d'une augmentation de la température de croissance (figure 1.33). Ce comportement a été également observé par A P Vajpeyi et al [105]. Dans le but de diminuer les inhomogénéités en compositions et fluctuations en indium dans les nanofils InGaN, T. Takuya et al [108] ont étudié aussi l'effet de la température sur la répartition d'indium dans les nanofils InGaN/Si fabriqués par « Plasma assisted molecular beam epitaxy » PA-MBE. Ils ont observé une composition en indium plus élevée au sommet des nanofils d'environ 20 %. En augmentant la température de croissance, la fluctuation d'indium diminue et les nanofils adoptent une composition plus homogène tout le long de l'axe de croissance. T. Takuya et al, affirment que l'uniformité de composition en indium dans les nanofils InGaN nécessite, en plus de la haute température, un faible rapport de flux d'indium (figure 1.34).

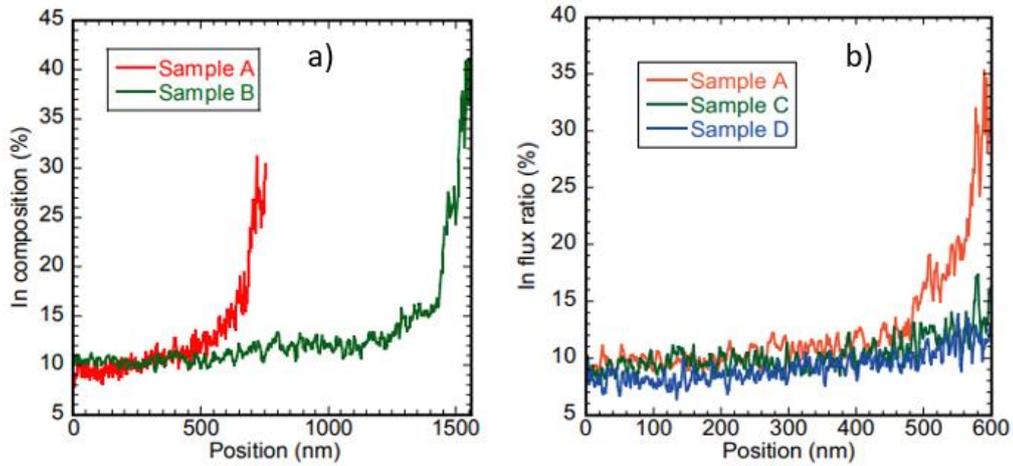


Figure 1.34 : a) Profil de composition en indium le long des nanofils InGaN pour des temps de croissance d'1h (en rouge) et 2h (en vert) en fonction de la position, b) profil du flux d'indium en fonction de la position dans le nanofil pour des températures de croissance de 650 °C (en rouge), 675 °C (en vert) et 700 °C (en bleu), issues de [108].

Cette dépendance de l'uniformité des taux d'indium dans les nanofils InGaN a été mise en évidence à l'avenant par Sung-Un Kim et al [109]. Les auteurs ont démontré une nouvelle approche de croissance n-InGaN dopés Si et p-InGaN dopés Mg sur des piliers de GaN en trois étapes à trois différentes températures. Cette procédure a été couronnée de succès non seulement pour supprimer l'inhomogénéité de l'indium dans les nanofils élaborés mais aussi pour incorporer plus d'indium et faire des nanofils plus longs avec des intensités de PL élevées par rapport aux nanofils élaborés en une seule étape (figure 1.35).

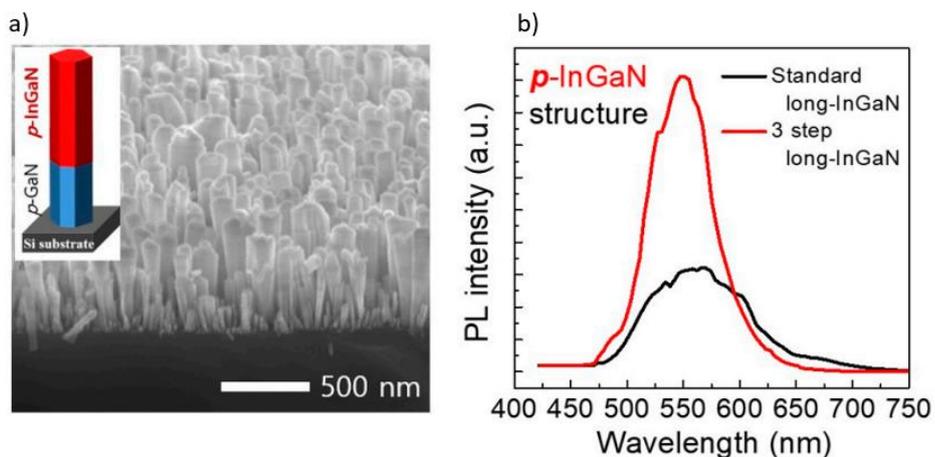


Figure 1.35 : a) Image MEB des nanofils p-InGaN (dopes Mg) longs élaborés par une croissance modulée en trois étapes, en haut à gauche un schéma de la structure des nanofils p-InGaN/p-GaN, b) spectres de photoluminescence des nanofils p-InGaN élaborés en une seule étape (en noir) et en 3 étapes à températures modulées (en rouge), issues de [109].

En élaborant des nanofils InGaN par MBE, Huafan Zhang et al [110] ont pu surmonter le souci d'hétérogénéité des compositions des nanofils InGaN. En plus, un dopage Si de ces derniers a montré son efficacité vis-à-vis de l'amélioration de la morphologie des nanofils (augmentation des longueurs, diminution de la coalescence, etc.). Il a été aussi constaté que le dopage Si contribue à la relaxation des contraintes en compression dans la direction radiale des nanofils InGaN. Par contre, ce même dopage ajoute une contrainte en tension dans les fils (figure 1.36).

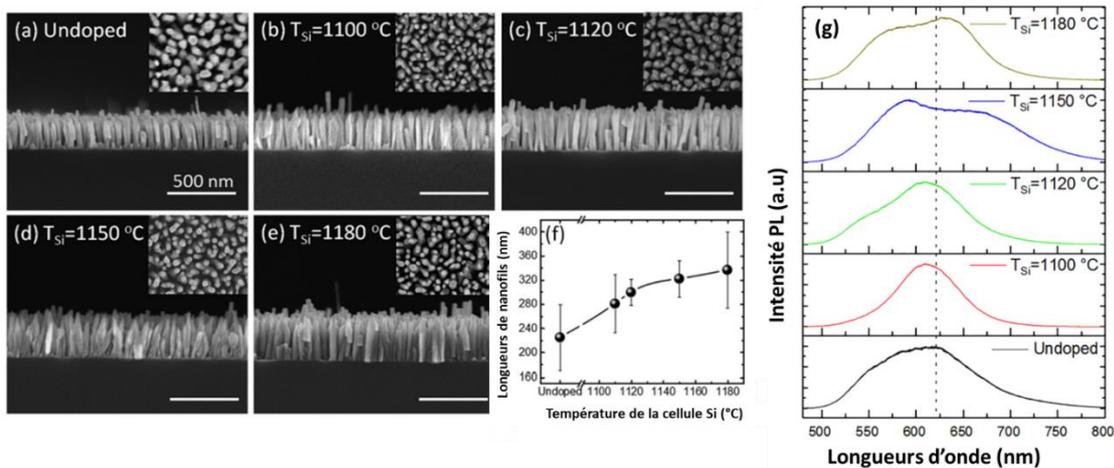


Figure 1.36 : a-e) morphologie des nanofils à différentes températures de la cellule de dopage Si, f) Evolution de la longueur des nanofils InGaN en fonction de la température du Si, g) spectre PL des trois échantillons a, b et c, issues de [110].

Cela a été attesté dans les travaux de T. Tabata et al [108]. Des nanofils de 750 nm et 1540 nm ont été obtenus pour des temps de croissance d'une heure et deux heures respectivement.

Récemment, V.O Gridchin et al [111] ont rejoint cette affirmation par l'élaboration des nanofils InGaN à différents temps de croissance. En 2021, le même groupe [112] a montré une augmentation de la longueur de nanofils InGaN de 1,3 μm à 1,85 μm tout en baissant la température de substrat de 665 $^{\circ}\text{C}$ à 655 $^{\circ}\text{C}$.

Dernièrement, Hedong et al [74] ont synthétisé des nanofils InGaN sur des structures pyramidales de Si (100) par PA/MBE. Une émission de 550 nm et un gap de 2,76 eV ont été trouvés. Les nanofils InGaN, de forme cylindrique à sommet plat, présentent des diamètres allant de 50 nm à 60 nm. Les analyses de compositions chimiques ont prouvé une distribution pyramidale et homogène des espèces Ga, In, N et Si tout le long des nanofils InGaN.

❖ Croissance sélective d'InGaN

Bien que plusieurs études aient abordé la croissance de nanofils InGaN catalysés et sans catalyseur sur différents substrats, une inhomogénéité dans les propriétés électroniques et optiques de ces structures est toujours un problème majeur à surmonter en raison d'une distribution inappropriée des diamètres et des longueurs des nanofils. En raison d'une telle inhomogénéité de la distribution d'indium le long des nanostructures élaborées et de la dispersion des caractéristiques électriques, les performances des dispositifs auto-assemblés à base d'InGaN, tels que les LEDs, sont médiocres.

La croissance sélective apparaît alors comme une solution alternative efficace pour contrôler l'homogénéité des structures élaborées en termes de dimensions et de positions des nanofils.

En fait, malgré ses avantages, la croissance sélective des nanofils InGaN est rarement réalisée en raison du compromis difficile à trouver entre la température de croissance du binaire InN et du binaire GaN et les conditions de sélectivité. Il est donc difficile d'obtenir des nanofils InGaN tout en garantissant une bonne sélectivité, une homogénéité de la distribution atomique le long des nanofils et surtout une bonne qualité cristalline.

A cet égard, la plupart des travaux sur l'InGaN épitaxié par SAG ont été réalisés par la méthode MBE. La croissance sélective de nanocolonnes InGaN/GaN a été généralement réalisée par MBE sur GaN/saphir. La variation de plusieurs facteurs (température de croissance ainsi que les rapports In/Ga et III/V) ayant un impact sur l'approche de croissance proposée a permis un contrôle précis de l'émission de lumière des LEDs dans les couleurs rouge, verte et bleue. Ce même processus de croissance a été amélioré par les auteurs en analysant les effets du diamètre des nanocolonnes sur les caractéristiques morphologiques et optiques de la structure produite. Malgré la pertinence des travaux de recherche ci-dessus, la croissance d'InGaN par l'approche SAG-MBE reste difficile à

atteindre. Malheureusement, toutes les stratégies de croissance proposées ont nécessité des étapes de croissance supplémentaires (croissance de nanocolonnes ou de couches de GaN) avant celle de nanostructures d'InGaN. Cela implique une faible teneur en indium dans le segment GaN de la structure obtenue.

En ce qui concerne la méthode MOCVD dans le cadre du concept SAG, la communauté s'est intéressée à la croissance d'InGaN sous forme de pyramides. Cependant, la méthode MOCVD-SAG n'a jamais été utilisée pour fabriquer des nanofils InGaN.

De même, la SAG de nanofils et nanopiliers InGaN par HVPE n'a jamais été rapportée. A notre connaissance, la croissance de nanofils InGaN SAG est réalisée dans ce travail pour la première fois par HVPE.

Plus précisément, des nanofils InGaN sélectivement alignés verticalement sur un template de GaN sont produits simplement par un processus de croissance en une seule étape. Les expériences réalisées dans ce travail mettent en évidence la haute sélectivité de l'InGaN obtenue pour une large gamme de tailles d'ouvertures de masque. De plus, l'évolution de la morphologie des nanofils et nanopiliers d'InGaN en fonction de plusieurs paramètres de croissance et de composition de la phase vapeur est discutée en détail dans le chapitre 3.

1.5 HVPE à l'Institut Pascal, dispositif expérimental

Comme mentionné précédemment, l'épitaxie en phase vapeur aux hydrures, HVPE, a été abandonnée dans les années 90 au profit de la MBE et de la MOCVD qui ont été utilisées pour ces dernières 30 années pour leur production massive des matériaux semiconducteurs III-V. L'institut Pascal n'a pas abdiqué le goût et l'ambition de la science et a continué de s'aventurer dans l'élaboration des semiconducteurs nitrures et arséniures. L'Institut Pascal, IP, est le seul en Europe et se positionne parmi le faible nombre de laboratoires qui développent la croissance des nanostructures III-V par HVPE. Depuis plusieurs décennies, il ne cesse de démontrer le potentiel exceptionnel que possède ce procédé en termes de vitesse de croissance, et de dimensions des structures élaborées. Cette méthode de croissance est la plus performante pour l'obtention de hauts

rapports de forme, de vitesses de croissance très élevées, au-delà de 100 $\mu\text{m/h}$ grâce aux cinétiques d'adsorption, décomposition et désorption rapides, ainsi que des morphologies contrôlées et surtout une sélectivité quasi-parfaite.

L'expertise de vingt-cinq ans pour la croissance du GaN et de cinq ans pour l'InN, ajoutée à celle de plus de quarante ans pour les arséniures (Ga,In)As et les phosphures (Ga,In)P, est aujourd'hui mise au profit de la croissance des ternaires InGaN, dans le cadre de cette thèse, et de l'InGaAs dans le cadre d'une autre thèse en cours dans l'équipe 3VAH.

L'Institut Pascal dispose de deux réacteurs HVPE. L'un d'eux est dédié aux nitrures et le second aux arséniures. Ces deux réacteurs ont été mis en place en 2008 et 2006 respectivement dans le cadre de thèses précédentes.

Au cours de ma thèse, j'ai utilisé le réacteur nitrures conçu pour la croissance de GaN, InN et InGaN et pouvant accueillir des échantillons de dimension maximale égale à 2 pouces.

Le bâti HVPE de l'IP est un dispositif home-made constitué principalement des éléments suivants :

- un panneau de distribution des gaz
- une chambre de réaction
- un système de sortie et récupération des gaz
- un four.

La figure 1.37 représente le bâti HVPE nitrures de l'IP avec ses différentes parties.



Figure 1.37 : dispositif expérimental du réacteur HVPE

1.5.1 Panneau de distribution des gaz

Les différents gaz utilisés pour la croissance des nitrures InN, GaN et InGaN sont le dihydrogène H_2 , le chlorure d'hydrogène HCl et l'ammoniac NH_3 . Les gaz sont de pureté N50 (99,999 %). Ces gaz réactionnels sont stockés dans des bouteilles placées dans des armoires ventilées et bien sécurisées. L'azote quant à lui, est produit localement à partir d'un générateur placé dans une deuxième salle à côté de la salle de croissance (voir figure 1.38).

Ces gaz sont transportés des bouteilles vers un panneau de distribution des gaz, et ensuite vers le réacteur, à l'aide des lignes en acier inoxydable dans le but d'éviter la corrosion. Chaque ligne de gaz est équipée d'un purificateur afin d'obtenir des puretés de gaz très élevées (< partie par milliard (ppb)) dans la chambre de réaction pour la croissance. La distribution des gaz vers le réacteur est assurée par des vannes manuelles et électropneumatiques. Des débitmètres massiques, placés sur chaque ligne de gaz reliés à des blocs électroniques, permettent de réguler les flux des gaz et ainsi de contrôler la quantité de matière injectée dans le réacteur HVPE. La particularité de ce système de distribution des gaz est qu'il est modifiable et flexible en fonction de l'expérience souhaitée.

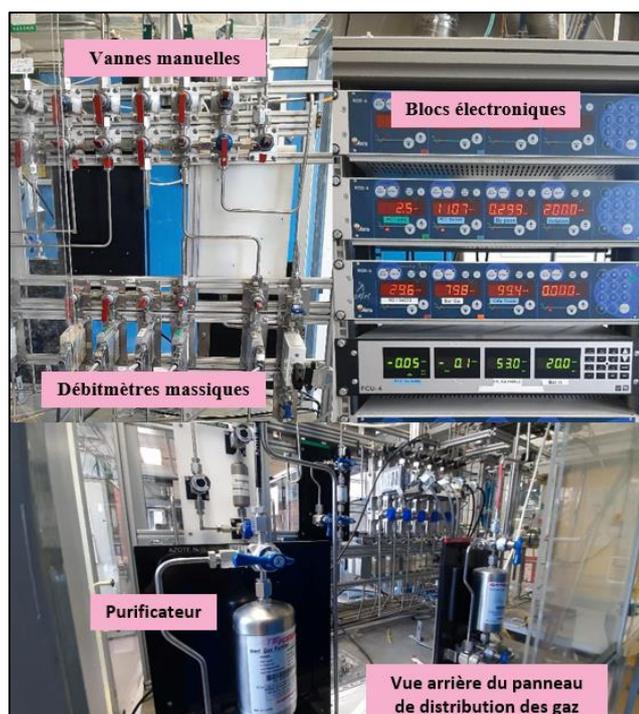


Figure 1.38 : Constitution du panneau de distribution des gaz.

1.5.2 Chambre de réaction

L'enceinte HVPE est un tube en quartz de haute pureté, de longueur 150 cm et de diamètre externe de 10 cm. Le quartz a été choisi comme matériau de fabrication car sa température de fusion est très élevée, d'environ 1750°C, et son coefficient de dilatation thermique est faible à cette température. L'enceinte HVPE est un réacteur à pression atmosphérique et de configuration horizontale. Il est constitué de trois zones distinctes. La première zone est la zone source où la poudre InCl_3 et le gallium métallique sont utilisés comme précurseurs en éléments III. Ses espèces sont placées dans des ampoules en quartz et sont dédiées à la formation des précurseurs chlorés gazeux d'indium InCl_3 et de gallium GaCl . Un gaz d'azote réagit avec la poudre InCl_3 pour former, par sublimation, les espèces gazeuses InCl_3 à une température de 440 °C. Le gaz HCl passe par la source liquide de Ga, réagit avec cette dernière pour former le précurseur en élément III qui est le GaCl (figure 1.39).

La particularité de l'utilisation des éléments chlorés est qu'ils permettent de fournir des vitesses cinétiques de processus très rapides. La deuxième zone est appelée zone mélange. Le précurseur

d'élément V, NH_3 , est directement introduit dans cette zone. Les différents précurseurs d'éléments III et V, se mélangent à haute température afin d'obtenir une phase vapeur homogène. La dernière zone est la zone de dépôt où le substrat est placé pour la croissance. L'introduction des échantillons dans le réacteur est réalisée via un sas maintenu sous atmosphère d'azote, à l'aide d'une partie en quartz amovible, appelée manchon, sur laquelle ils sont positionnés. Il est à noter que la géométrie du réacteur et les flux des gaz sont ajustables afin de maintenir une phase vapeur homogène au-dessus du substrat. Le débit total des gaz est maintenu constant.

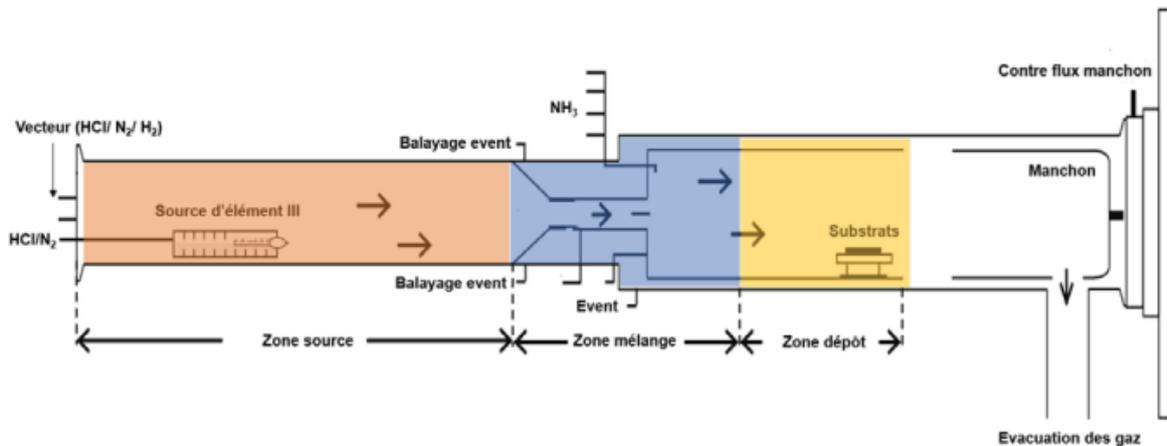


Figure 1.39 : Schématisation de l'enceinte de réaction avec les 3 zones.

1.5.3 Système de sortie et récupération des gaz

Une attention est portée non seulement à l'intérieur du réacteur HVPE mais aussi à la sortie. Dans la conception de la géométrie du réacteur HVPE, des lignes event, by-pass et contre flux de sortie ont été mises en place afin d'évacuer les gaz n'ayant pas réagi dans la zone dépôt. A la sortie du réacteur, un mélange de poudre NH_4Cl peut être formé à partir de NH_3 et HCl . Cette poudre peut entraîner le bouchage de la sortie du réacteur (figure 1.40). Pour faire face à ce problème un système de filtration a été conçu : il consiste en deux compartiments en verre pyrex remplis d'anneaux de Raschig et deux erlenmeyers, appelés bulleurs, remplis d'huile pour l'un et de laine en quartz pour l'autre.



Figure 1.40 : Système de sortie et récupération des gaz à la sortie du réacteur.

1.5.4 Four

L'enceinte de réaction en quartz présentée dans la section 1.5.2, est placée dans un four horizontal à six zones indépendantes. Ce dernier permet d'obtenir le profil de température approprié à l'expérience de croissance souhaitée et d'assurer la stabilité des espèces gazeuses mises en jeu dans la réaction de croissance. La figure 1.41 montre le four qui est un système ouvrant avec la partie inférieure fixe. Sa partie supérieure s'ouvre en fin de la croissance pour refroidir le réacteur. La température maximale possible avec ce four est de 1100 °C. Les thermocouples, avec lesquels il est constitué permettent d'afficher les températures dans chaque zone et de vérifier si le profil de température est reproductible lors de chaque expérience de croissance.

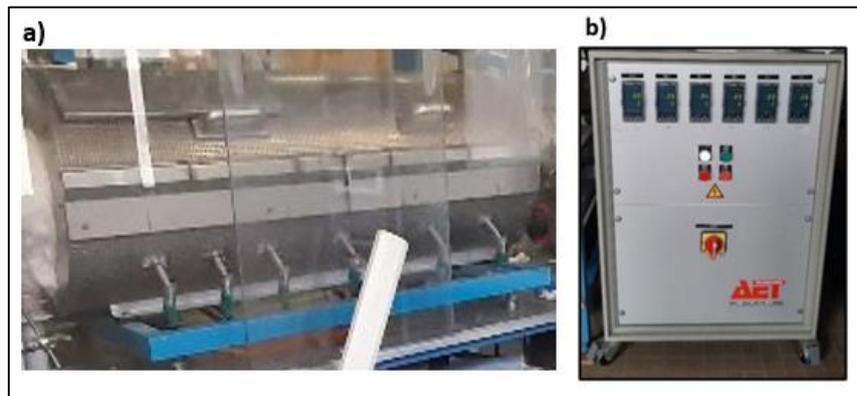


Figure 1.41 : a) Image du four cylindrique de 120 cm entourant le réacteur HVPE, b) Baie de régulation du four.

La figure 1.42 donne un exemple de profil de température pour la croissance des nanofils GaN.

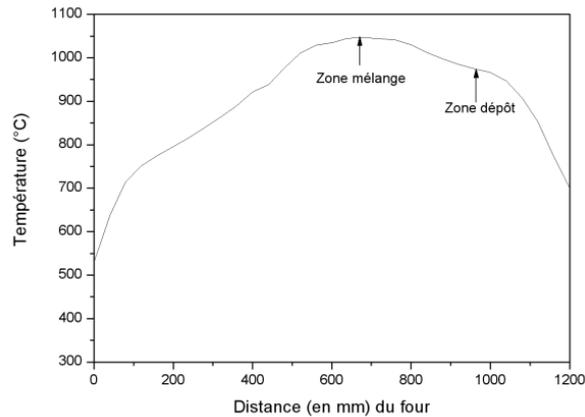


Figure 1.42 : Profil de température standard utilisé pour la croissance de GaN par HVPE.

1.6 Techniques de caractérisations mises en œuvre au cours de la thèse

Au cours de mes 3 années de thèse, j'ai pu participer à la caractérisation des échantillons de nanostructures InGaN en collaboration avec plusieurs équipes de recherche. Diverses techniques de caractérisation ont été utilisées.

1.6.1 Microscope électronique à balayage MEB

Le microscope électronique à balayage (MEB) ou « Scanning Electron Microscopy –SEM » est une technique de microscopie sous vide basée sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière à analyser. Il est capable de produire des images à haute résolution de l'ordre de 0,1 μm avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ. Dans le cadre de ma thèse, j'ai réalisé les images des nanostructures InGaN à l'aide du microscope électronique à balayage (Gemini-Zeiss) au laboratoire matériaux mécaniques avancés 2MAtech qui se situe sur le campus des Cézeaux à Aubière. La figure 1.43 représente le MEB utilisé lors de la thèse.

Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage consiste à balayer la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons rapides dont l'énergie varie de quelques centaines d'eV jusqu'à 30 keV. L'échantillon, généralement de dimension 1cm par 1 cm, est placé sur un porte-

échantillon à l'intérieur d'une enceinte. Il est possible de déplacer l'échantillon, de le translater, de le tourner ou de l'orienter à l'aide des commandes numériques et manuelles du MEB.



Figure 1.43 : Microscope électronique à balayage (Zeiss) au laboratoire 2MAtech.

Le canon à électrons du MEB a une tension d'accélération qui peut atteindre 30kV. Afin d'obtenir des images nettes et de bonne résolution, en analysant les nanostructures InGaN élaborées sur GaN sur saphir, qui a un caractère isolant, le choix d'une tension d'accélération de 3 kV a été fait.

L'interaction entre la sonde électronique du MEB et l'échantillon InGaN génère l'apparition de plusieurs types d'électrons comme les électrons secondaires, rétrodiffusés, Auger, transmis, rayons X, comme le montre la figure 1.44. Ce qui nous intéresse dans l'observation des morphologies, dimensions, densité et répartition des structures InGaN, ce sont les électrons secondaires. Ces derniers sont des particules de faible énergie qui sont éjectés à la suite de l'interaction entre un électron primaire du faisceau et un électron peu lié de l'atome de l'échantillon. Les électrons secondaires seront ensuite détectés et démultipliés par un photomultiplicateur pour être enfin convertis en signal électrique pour la formation de l'image. Avec le MEB de 2MAtech, il est possible d'obtenir des images MEB avec un fort grossissement pouvant aller jusqu'à 150 000.

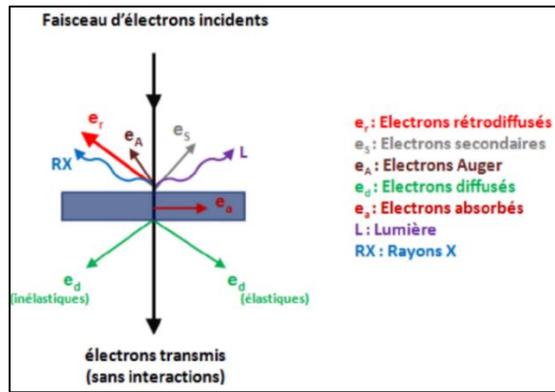


Figure 1.44 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un matériau.

1.6.2 Spectrométrie-EDS

Grâce aux différents rayonnements émis lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et les nanostructures InGaN, le MEB offre la possibilité d'imager (observer) mais aussi d'analyser in situ les nanostructures élaborées. Afin de contrôler la composition chimique des nanofils InGaN, l'analyse EDX (Energy dispersive X-rays) possible avec le MEB-Zeiss à 2MAtech, a été utilisée en plus des analyses EDX effectuées en collaboration avec l'Institut Néel à Grenoble.

L'émission des rayons X permet d'identifier la composition élémentaire des fils InGaN.

Cette analyse qualitative rapide permet de remonter aux éléments présents dans l'échantillon. Les compositions massiques ou atomiques des nanostructures InGaN élaborées par HVPE peuvent être obtenues à l'aide d'un logiciel informatique qui permet d'extraire du spectre obtenu les pourcentages de chaque élément présent dans la structure élaborée.

Durant toute ma thèse, j'ai pu réaliser des caractérisations au MEB et des analyses en EDX toutes les semaines sur les échantillons élaborés. Ces séances sont indispensables pour choisir les conditions expérimentales de croissance des expériences à planifier.

1.6.3 Microscope électronique à transmission MET

Le microscope électronique en transmission (MET) ou TEM pour « Transmission Electron Microscopy) est une technique d'imagerie de haute résolution. Un faisceau d'électrons à haute tension, émis par un canon électronique, est focalisé sur un échantillon InGaN à l'aide de

lentilles électromagnétiques. Les électrons transmis à la suite de l'interaction entre le faisceau électronique et les atomes constituant l'InGaN sont analysés par un détecteur. Ce dernier convertit alors le signal récupéré en une image du réseau directe ou du réseau réciproque du matériau InGaN.

Les caractérisations des nanostructures InGaN par MET ont été réalisées en collaboration par Catherine Bougerol de NPSC/PHELIQS/IRIG, CEA-Grenoble.

Ce type de caractérisation est un outil performant pour l'observation des défauts cristallins dans les nanostructures InGaN, la phase cristalline (Wurtzite ou Zinc-Blende) et la qualité cristalline surtout à l'interface substrat-nanostructures élaborées.

Dans ce manuscrit, des images de microscope électronique à transmission, MET, individuels des nanostructures InGaN (nanorods et nanofils) sont présentées. Des analyses EDX correspondantes ont été aussi obtenues dans un MEB avec une tension d'accélération de 30 kV.

1.6.4 Photoluminescence PL

La compréhension et la connaissance des propriétés optiques des matériaux semiconducteurs III-V, et spécialement celle d'InGaN est indispensable pour la fabrication des dispositifs performants de bons rendements. Ainsi, la caractérisation optique des nanostructures InGaN élaborées est nécessaire. Des premières mesures par photoluminescence (PL), en collaboration avec l'équipe spectroscopie optique (OSS) à l'IP, ont été réalisées.

À la suite d'une excitation optique, les électrons des structures semi-conductrices InGaN passent d'un état d'énergie initiale E_1 à un état d'énergie supérieur au gap du matériau E_2 . Autrement dit, ils passent de la bande de valence vers la bande de conduction par transition optique consécutive à l'absorption d'un photon (figure 1.45). La désexcitation peut s'opérer via deux processus : la recombinaison non-radiative et la recombinaison radiative.

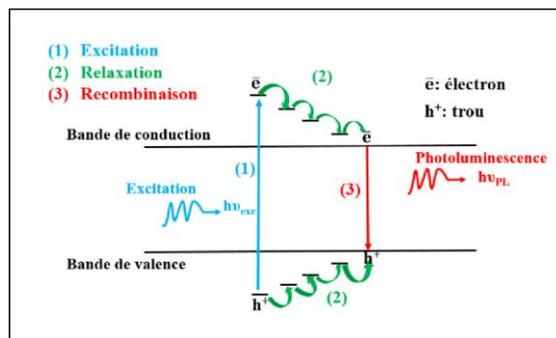


Figure 1.45 : Processus de photoluminescence.

Le premier processus correspond au retour des électrons vers l'équilibre sans émission de photons, ainsi l'énergie perdue apparaît sous forme de vibrations de réseau (phonons).

Le second processus correspond au retour des électrons vers des états d'énergies plus basses générant ainsi des photons. Plusieurs possibilités de recombinaisons radiatives peuvent avoir lieu, citons par exemple la recombinaison d'un exciton libre, recombinaison bande à bande, etc.

La spectroscopie optique, spécialement la photoluminescence, étudie les photons réémis par l'échantillon soumis à une excitation lumineuse. Elle permet de fournir des informations concernant les impuretés présentes dans le matériau, la composition chimique de l'alliage ternaire InGa_N, la qualité cristalline, les contraintes existant dans les fils...

La schématisation du montage expérimental de photoluminescence est présentée dans la figure 1.46. Les propriétés optiques des microfils et nanofils d'InGa_N ont été étudiées par photoluminescence à basse température (5 K et 10 K). En fonction des compositions en indium des nanostructures InGa_N, deux montages PL ont été utilisés.

Un nouveau banc optique dans l'équipe spectroscopie optique a été utilisé pour la première fois dans le cadre de cette thèse pour l'étude de structures riches en indium. Les spectres PL ont été réalisés par excitation des nanostructures avec un laser cohérent de longueur d'onde égale à 780 nm, avec une puissance d'excitation de 50 mW. L'énergie du laser doit obligatoirement être supérieure à celle de la bande interdite du semiconducteur analysé (InGa_N). Le faisceau du laser passe par deux miroirs de renvoi le dirigeant vers l'échantillon. Une lentille focalise ce dernier sur un spot de diamètre de 200 μm perpendiculairement à l'échantillon. L'échantillon à

analyser est placé dans un cryostat de flux d'hélium liquide pour contrôler sa température. Ce cryostat permet des études PL à très basses températures allant de 5 K à 400 K.

De plus, le montage est équipé d'une lumière blanche permettant de faire l'image de l'échantillon sur une caméra CCD de contrôle et de localiser le spot par rapport à la surface des échantillons. Le faisceau de la lumière blanche est ensuite focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un objectif Mitutoyo servant aussi à la collecte du signal de luminescence. L'émission de photoluminescence est focalisée par une lentille de collecte sur la fente d'entrée du spectromètre. Ce dernier, possédant une focale de 550 mm, est équipé d'un réseau de 600 traits/mm blazé à 330 nm. Le signal de photoluminescence est ensuite analysé par le spectromètre qui sépare les différentes longueurs d'onde grâce au réseau et à un système de miroirs sphériques. Il est ensuite détecté par un détecteur PbS.

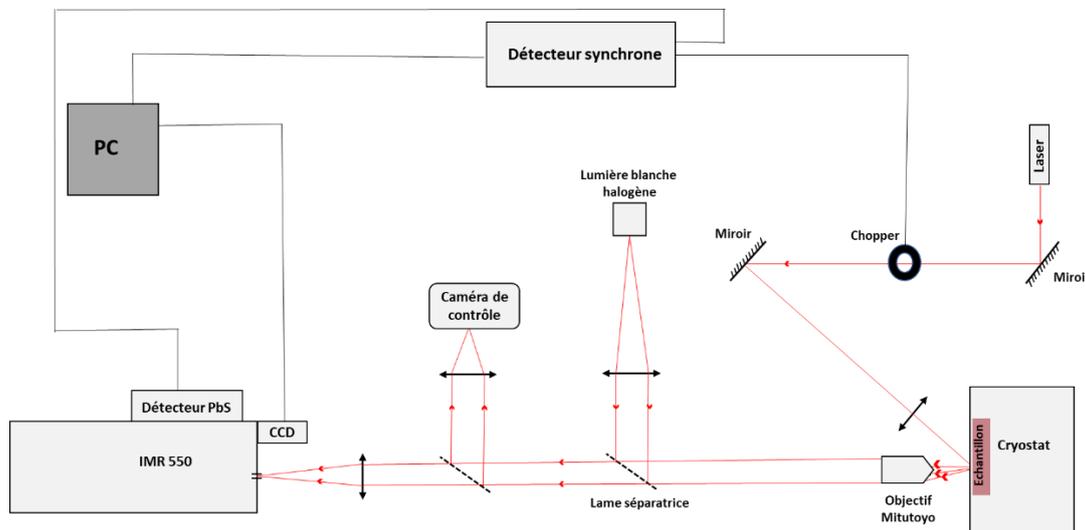


Figure 1.46 : Schéma du dispositif expérimental de la photoluminescence.

Si l'émission se situe dans le domaine de longueur d'onde $[1,7 - 2,8] \mu\text{m}$, la détection du signal est effectuée par la détection monocanal PbS avec une détection synchronisée. Lorsque l'émission se situe dans l'intervalle $[0,8 - 1,7] \mu\text{m}$, une caméra CCD est utilisée.

Si la caméra CCD est utilisée, il n'est pas besoin d'effectuer de détection synchronisée.

1.7 Croissance HVPE à l'Institut Pascal

1.7.1 Fabrication et préparation des substrats

La croissance des nanofils (In,Ga)N a été réalisée principalement sur des échantillons de GaN/c-Al₂O₃ de polarité Ga (voir figure 1.47). Ces templates utilisés durant ma thèse nous ont d'une part été donnés par le CEA-LETI (Grenoble-France), dans le cadre d'une thèse GaN_x achevée, et d'autre part achetés chez PAM-XIAMEN (Chine), dans le cadre du projet I-SITE Cap 20-25. D'autres substrats ont été utilisés : GaN/Si et AlN/Si.



Figure 1.47 : Plaquette 2 pouces de substrat GaN/ Al₂O₃ avant utilisation.

Pour les substrats de GaN/ Al₂O₃, des masques de Si_xN_y d'épaisseur 80 nm et 35 ont été déposés par dépôt chimique en phase vapeur (PECVD) sur ces templates de GaN. Le motif de ce masque a été réalisé à l'Université Bath par « Displacement Talbot Lithographie » (DTL). Un schéma décrivant les étapes de la réalisation des masques sur des templates de GaN est donné dans la figure 1.48.

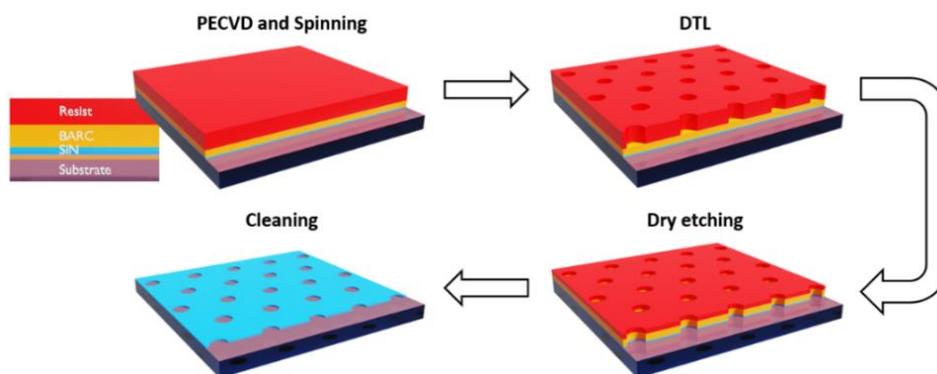


Figure 1.48 : Etapes de réalisation des masques sur des templates de GaN par l'université de Bath.

Différents types de géométrie de masque ont été utilisés dans ce manuscrit. Les masques sont caractérisés chacun par un diamètre d'ouvertures noté D et un espacement entre trous appelé aussi pas ou pitch noté P . L'annexe A décrivant les substrats employés dans ce travail de thèse est donné à la fin du manuscrit.

Immédiatement avant de procéder à la croissance, les templates de GaN masqués ont été nettoyés chimiquement et successivement avec de l'acétone, du méthanol et de l'isopropanol. Cette procédure vise à éliminer les impuretés et les contaminations organiques et à assurer une bonne propreté de la surface du substrat. Les substrats sont ensuite séchés à l'azote N_2 et introduits immédiatement dans le réacteur HVPE.

1.7.2 Etapes et procédure de croissance HVPE

Avant la croissance, et comme expliqué précédemment, les substrats sont nettoyés chimiquement afin d'avoir une surface propre pour la croissance. Ces substrats sont introduits dans la chambre de réaction en zone dépôt sur un porte-échantillon. Le profil de température est choisi en fonction de la température de croissance souhaitée mais est imposé par le rendement des deux sources indium et gallium (plus de détails sur le choix des profils thermiques seront donnés dans le chapitre suivant). Les substrats sont portés à la température de croissance sous azote N_2 . Les débits des gaz sont réglés en fonction du résultat de croissance (composition des fils InGaN, vitesses de croissance radiale et latérale...) souhaité. L'envoi d' HCl sur la source de gallium (HCl/Ga) permet de former le précurseur gallium $GaCl$ en zone source. Quant au débit d' $InCl_3$ gazeux, il est maintenu constant durant la croissance et est conduit par un gaz vecteur (azote N_2) jusqu'au-dessus du substrat en zone dépôt. Nous notons dès à présent que les débits des gaz seront donnés dans la suite du manuscrit en unité physique de débit massique qui est le « standard cubic centimeters per minute » notée sccm. La croissance est initiée par l'arrivée d'ammoniac directement en zone mélange. La phase vapeur homogène est ensuite amenée en zone dépôt sur les substrats portés à la température de dépôt. A la fin de la croissance, tous les flux sont coupés par l'intermédiaire des vanes manuelles et électropneumatiques. Le four est ensuite refroidi par inertie thermique. Les substrats sont enfin sortis de l'enceinte de réaction et analysés.

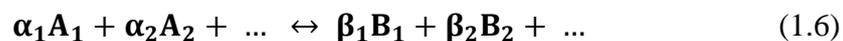
1.7.3 Description thermodynamique du procédé de dépôt par HVPE

L'épithaxie en phase vapeur des nitrures par la méthode aux hydrures HVPE nécessite à la fois le maitrise de la distribution des gaz dans les différentes zones du réacteur mais également la connaissance des conditions expérimentales et de la phase vapeur afin d'avoir un matériau de bonne qualité. Des calculs thermodynamiques ont été réalisés avant la croissance afin de comprendre la variation des pressions partielles des espèces présentes dans le réacteur en fonction des débits d'entrée des gaz utilisés. Nous avons donc jugé nécessaire de présenter dans cette section un petit résumé des notions thermodynamiques essentielles à l'analyse de la croissance HVPE.

La HVPE consiste à déposer sur un substrat choisi des éléments gazeux indispensables à la croissance qui sont les précurseurs en éléments III et V. Dans le cas des nitrures, les précurseurs d'éléments III sont des molécules chlorés GaCl et InCl₃. Quant aux éléments V, ce sont les molécules d'ammoniac NH₃.

La principale particularité de la HVPE est que toutes les réactions en phase gazeuses ont lieu au voisinage de l'équilibre thermodynamique. Nous précisons que cette analyse thermodynamique est réalisée en considérant une phase vapeur homogène au-dessus du substrat.

A partir de ces réactions, qui s'écrivent sous la forme :



avec α_i et β_j les coefficients stœchiométriques respectifs des réactifs A_i et des produits B_j , l'équilibre thermodynamique est caractérisé par une constante d'équilibre notée $K_{eq}(T)$. Cette constante d'équilibre $K_{eq}(T)$ d'une réaction, à une température T donnée, peut être calculée comme suit :

$$\mathbf{K} = \mathbf{e}^{-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{R T}} \quad (1.7)$$

Avec $\Delta_r G^\circ(T)$ la variation de l'enthalpie libre de Gibbs de la réaction entre les produits et les réactifs. Cette dernière est calculée à partir de l'enthalpie de formation à 298 K, $\Delta H_f^\circ(298)$ et de l'entropie à 298 K, $\Delta S^\circ(298)$. L'enthalpie libre s'écrit :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T) \quad (1.8)$$

avec $\Delta_r H^\circ(T)$ et $\Delta_r S^\circ(T)$ respectivement appelées l'enthalpie et l'entropie standard de réaction. D'après la loi de Kirchoff, pour T exprimé en Kelvin, si aucun changement d'état n'a lieu :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^\circ(T) dT \quad (1.9)$$

$$\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(298) + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p^\circ(T)}{T} dT \quad (1.10)$$

avec $\Delta_r H^\circ(298)$ et $\Delta_r S^\circ(298)$ l'enthalpie et l'entropie standard de réaction à 298 K et $\Delta_r C_p^\circ(T)$ la capacité calorifique molaire de réaction donnée à pression constante ($P = 1 \text{ atm}$). Toutes trois se calculent suivant les relations :

$$\Delta_r H^\circ(298) = \sum_j \beta_j \Delta H_{fj}^\circ(298) - \sum_i \alpha_i \Delta H_{fi}^\circ(298) \quad (1.11)$$

$$\Delta_r S^\circ(298) = \sum_j \beta_j S_j^\circ(298) - \sum_i \alpha_i S_i^\circ(298) \quad (1.12)$$

$$\Delta_r C_p^\circ(T) = \sum_j \beta_j C_{pj}^\circ(T) - \sum_i \alpha_i C_{pi}^\circ(T) \quad (1.13)$$

avec i un constituant des réactifs et j un constituant des produits. $\Delta H_f^\circ(298)$ et $S^\circ(298)$ représentent respectivement l'enthalpie standard de formation et l'entropie standard de chaque constituant à 298 K ; ils sont issus de tables de données. $C_p^\circ(T)$ est un terme qui représente quant à lui la capacité calorifique molaire, à pression constante, de chaque constituant. Il est défini dans cette étude par la relation :

$$C_p^\circ(T) = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^{-6} T^{-2} + d \cdot 10^{-6} T^2 \quad (1.14)$$

$C_p^\circ(T)$ est exprimée en $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ avec a, b, c et d des constantes déductibles de tables de données.

La constante d'équilibre peut également s'écrire en fonction des pressions partielles des espèces gazeuses impliquées dans la réaction de croissance :

$$K = \frac{[B_1]_{\text{éq}}^{\beta_1} [B_2]_{\text{éq}}^{\beta_2} \dots}{[A_1]_{\text{éq}}^{\alpha_1} [A_2]_{\text{éq}}^{\alpha_2} \dots} \quad (1.15)$$

avec $[X]_{\text{éq}}$ les pressions partielles des espèces à l'équilibre thermodynamique,

Elle est aussi donnée par :

$$K(T) = \frac{-\Delta G(T)}{R.T} \quad (1.16)$$

avec R la constante des gaz parfaits et $\Delta_r G^\circ(T)$ l'enthalpie libre standard de réaction.

Ainsi, après avoir calculé la constante d'équilibre, il est possible de décrire le sens d'évolution des réactions. En effet, pour un système chimique donné, si :

- K est très grand devant 1, l'équilibre est déplacé vers les produits ;
- K est très petit par rapport à 1, l'équilibre est déplacé vers les réactifs.

Un paramètre thermodynamique définissant l'état d'avancement d'une réaction et appelé sursaturation, notée γ , est défini par l'expression suivante :

$$\gamma = \frac{[B_1]_g [B_2]_g}{[A_1]_g \cdot K} - 1 \quad (1.17)$$

L'équilibre entre la phase vapeur et la phase condensée est défini par une sursaturation nulle ($\gamma=0$).

Dans le cas où ce paramètre est négatif ($\gamma < 0$), la réaction est déplacée vers les réactifs et une réaction d'attaque et/ou d'évaporation de la phase condensée a lieu. Si la sursaturation est positive ($\gamma > 0$), la réaction progresse dans le sens direct et donc se produit en donnant lieu à un dépôt.

La sursaturation peut être modifiée pour une expérience donnée par la variation des pressions partielles des éléments III et V ainsi que par la variation de la température. L'épitaxie HVPE permet de contrôler indépendamment et efficacement les espèces d'éléments III et V et par conséquent de contrôler d'une manière totale la composition de la phase vapeur et la sursaturation.

Un programme de modélisation de toutes les réactions impliquées dans la croissance a été conçu par notre équipe afin de permettre le calcul des constantes d'équilibre, des pressions partielles et tous les paramètres nécessaires pour la croissance.

Plus de détails des réactions mises en jeu et des calculs des pressions partielles et des sursaturations pour le dépôt de binaires InN et GaN seront donnés dans le chapitre 2 et pour le dépôt InGaN dans le chapitre 3.

1.8 Modification de la géométrie du réacteur HVPE

Au sein de l'équipe 3VAH à l'Institut Pascal, des études ont été menées sur la croissance de différents matériaux semiconducteurs nitrures (InN, GaN, InGaN) et arséniures (InAs, GaAs, InGaAs). Ces études ont abouti à des résultats intéressants et contribué à la richesse de la littérature dans le monde de la croissance des semiconducteurs.

Néanmoins, les travaux précédents de Elissa Roche [113] et Mohammed Zeghouane [114] ont mis en évidence une consommation irrégulière de la source InCl_3 comme le montre la figure 1.49, conduisant à une pression partielle en InCl_3 dans la phase vapeur non reproductible d'une expérience à l'autre.

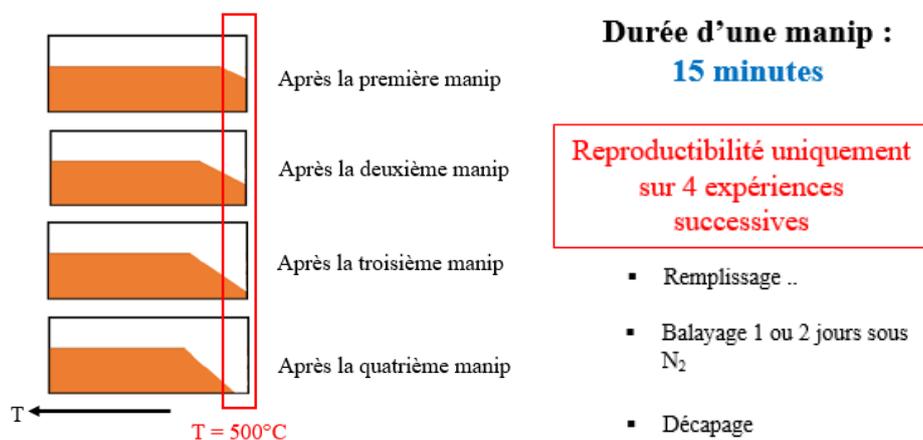


Figure 1.49 : illustration de la consommation irrégulière et inhomogène de la source InCl_3 dans l'ancienne configuration du réacteur HVPE.

Il a donc été nécessaire de changer la géométrie et les positions des sources dans le réacteur afin d'éviter cette consommation non homogène. La première étape de ma thèse a constitué à pallier ce problème de reproductibilité tout en gardant un bon rendement des sources GaCl et InCl₃. Pour cela, de nombreuses mesures de profils de températures ont été réalisées dans le but d'avoir un palier sur la source d'InCl₃ conduisant à une consommation régulière de la poudre InCl₃ tout en évitant un gradient de température élevé entre l'entrée et la sortie de l'ampoule d'indium. Le second but était d'obtenir un rendement d'InCl₃ et de gallium suffisant permettant des bonnes croissances de nanostructures (In,Ga)N.

La figure 1.50 montre trois exemples de profils de températures essayés lors de la phase de modification du réacteur avec indications des emplacements des deux sources Ga et In.

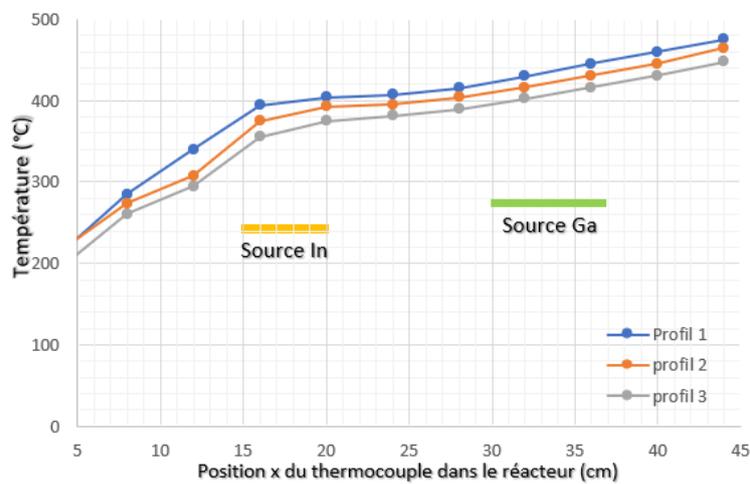


Figure 1.50 : Exemples de profils de température mesurés tout le long du réacteur HVPE.

La figure 1.51 quant à elle illustre les mêmes profils de températures zoomés seulement sur la zone source.

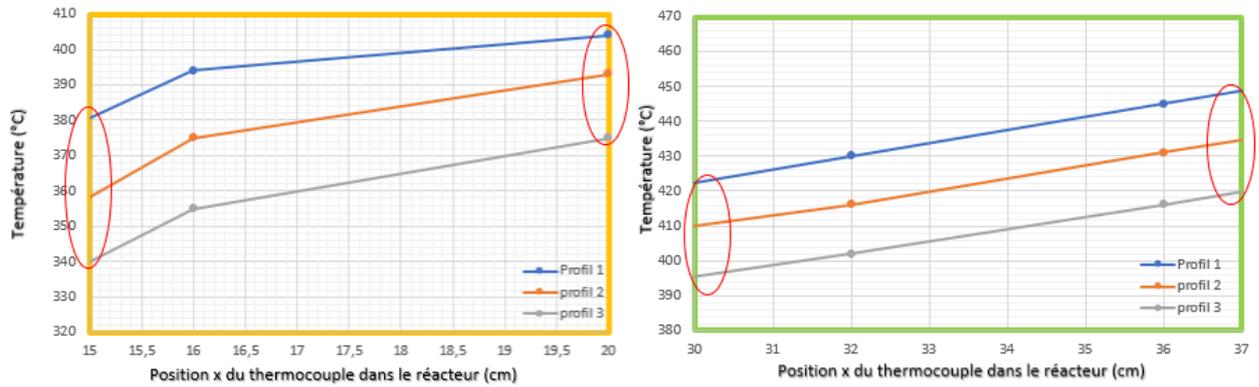


Figure 1.51 : Profils de températures en zone source, utilisés lors de la phase de modification du réacteur. A gauche, les températures mesurées sur la source InCl₃ et à droite celles sur la source Ga. L'entrée et la sortie des sources sont entourées par des cercles rouges.

Ainsi, la nouvelle géométrie a permis de réaliser plus de vingt croissances au lieu de trois avec la même source InCl₃ (figure 1.52).

Grâce à cette étude de profil de température, nous avons évité un remplissage quotidien des sources, limitant par ailleurs l'introduction d'impuretés lors des démontages et remplissages des sources.

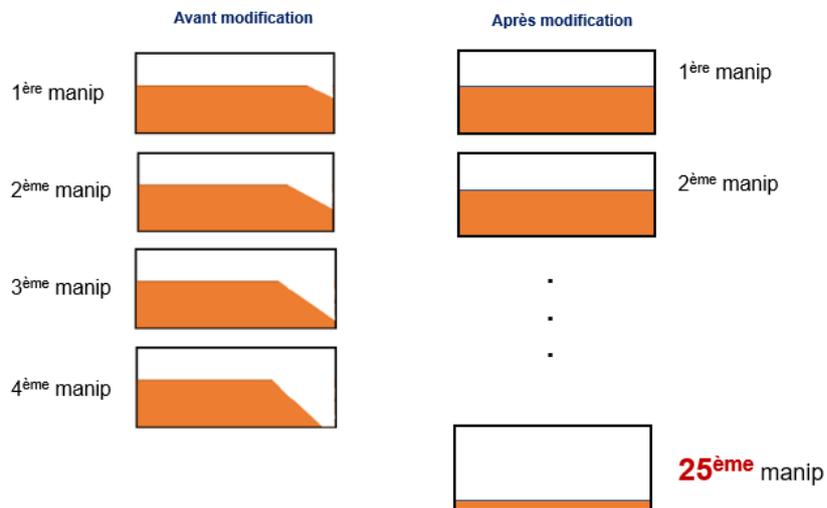


Figure 1.52 : Illustration de la consommation régulière et homogène de la source InCl₃ avec la nouvelle configuration du réacteur HVPE (position et profil de température).

Conclusion

Dans ce premier chapitre, j'ai décrit les généralités sur la structure cristalline nitrures d'éléments III et leurs propriétés. Les difficultés liées à la croissance des couches InGaN 2D sont mentionnées. J'ai exposé également les avantages et l'intérêt de la géométrie 1D-nanofil. Dans la deuxième section, j'ai détaillé quelques applications et utilisations prometteuses de l'InGaN telles que les LEDs et les cellules solaires. J'ai ensuite décrit les méthodes de croissance des nanofils InGaN. Enfin, j'ai présenté brièvement une étude bibliographique sur la croissance des nanofils InGaN par différentes méthodes et processus d'élaborations.

Dans la partie 2 du chapitre, j'ai présenté, en premier lieu, une description du réacteur HVPE et de ses différents composants. Ensuite, une partie a été dédiée au différentes techniques de caractérisation telles que la microscopie électronique à balayage et en transmission et la caractérisation optique (Photoluminescence).

Ensuite, j'ai exposé la procédure de croissance HVPE à l'Institut Pascal et détaillé le dispositif expérimental. Les substrats utilisés ont été présentés ainsi que leurs détails de fabrication. Une description thermodynamique brève de la croissance HVPE a été donnée. Enfin, un paragraphe décrivant les modifications apportées au réacteur lors de ma thèse conclut ce chapitre.

Bibliographie du chapitre 1

- [1] T. Wonglakhon and D. Zahn, "Interaction potentials for modelling GaN precipitation and solid state polymorphism," Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 32, no. 20, p. 205401, 2020.
- [2] A. Smith, d. R. Feenstra, D. Greve, M.-S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer, and J. Northrup, "Determination of wurtzite GaN lattice polarity based on surface reconstruction," Applied physics letters, vol. 72, no. 17, pp. 2114-2116, 1998.
- [3] X. Chen, "Croissance de nanostructures de composés III-nitrides en épitaxie en phase vapeur d'organo-métalliques : de la croissance auto-assemblée à la croissance sélective," Ph.D. dissertation, Université de Grenoble, 2011.
- [4] O. Ambacher, "Growth and applications of group III-nitrides," Journal of physics D : Applied physics, vol. 31, no. 20, p. 2653, 1998.
- [5] I. Vurgaftman and J. n. Meyer, "Band parameters for nitrogen-containing semiconduc-tors," Journal of Applied Physics, vol. 94, no. 6, pp. 3675-3696, 2003.
- [6] A. E. Romanov, E. C. Young, F. Wu, A. Tyagi, C. S. Gallinat, S. Nakamura, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, "Basal plane misfit dislocations and stress relaxation in III-nitride semipolar heteroepitaxy," Journal of Applied Physics, vol. 109, no. 10, p. 103522, 2011.
- [7] S. Li, S. Fuendling, X. Wang, S. Merzsch, M. Al-Suleiman, J. Wei, H.-H. Wehmann, A. Waag, W. Bergbauer, and M. Strassburg, "Polarity and its influence on growth mechanism during MOVPE growth of GaN sub-micrometer rods," Crystal growth & design, vol. 11, no. 5, pp. 1573-1577, 2011.
- [8] F. Tuomisto, T. Suski, H. Teisseyre, M. Krysko, M. Leszczynski, B. Lucznik, I. Grzegory, S. Porowski, D. Wasik, A. Witowski et al., "Polarity dependent properties of GaN layers grown by hydride vapor phase epitaxy on GaN bulk crystals," Physica Status Solidi (b), vol. 240, no. 2, pp. 289-292, 2003.
- [9] X. J. Chen, G. Perillat-Merceroz, D. Sam-Giao, C. Durand, and J. Eymery, "Homoepi-taxial growth of catalyst-free GaN wires on N-polar substrates," Applied Physics Letters, vol. 97, no. 15, p. 151909, 2010.
- [10] M. Mastro, O. Kryliouk, T. Anderson, A. Davydov, and A. Shapiro, "Influence of polarity on GaN thermal stability," Journal of Crystal Growth, vol. 274, no. 1-2, pp. 38-46, 2005.

- [11] K. Xu and A. Yoshikawa, "Effects of film polarities on inn growth by molecular-beam epitaxy," Applied Physics Letters, vol. 83, no. 2, pp. 251-253, 2003.
- [12] C. Wood and D. Jena, Polarization Effects in Semiconductors : From Ab InitioTheoryto Device Applications. Boston, MA : Springer US, 2008, pp. XIV-515.
- [13] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, "Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides," Physical Review B, vol. 56, no. 16, p. R10024, 1997.
- [14] E. Schubert, "Light-emitting diodes," Cambridge University Press, p. 422, 2006.
- [15] F. Bernardini and V. Fiorentini, "Spontaneous versus piezoelectric polarization in III-V nitrides : conceptual aspects and practical consequences," physica status solidi (b), vol. 216, no. 1, pp. 391-398, 1999.
- [16] S. Hussain, "Structural and optical characterization of green-yellow light emitting devices with high indium concentrated (In,Ga)N quantum wells," Ph.D. dissertation, Université Nice Sophia Antipolis, France, 2014.
- [17] S. Strite and H. Morkoç, "GaN, AlN, and InN : a review," Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, vol. 10, no. 4, pp. 1237-1266, 1992.
- [18] M. Leroux, N. Grandjean, B. Beaumont, G. Nataf, F. Semond, J. Massies, and P. Gibart, "Temperature quenching of photoluminescence intensities in undoped and doped GaN," Journal of Applied Physics, vol. 86, no. 7, pp. 3721-3728, 1999.
- [19] U. Kaufmann, M. Kunzer, H. Obloh, M. Maier, C. Manz, A. Ramakrishnan, and B. Santic, "Origin of defect-related photoluminescence bands in doped and nominally undoped GaN," Physical Review B, vol. 59, no. 8, p. 5561, 1999.
- [20] M. Leroux, B. Beaumont, N. Grandjean, P. Lorenzini, S. Haffouz, P. Vennéguès, J. Massies, and P. Gibart, "Luminescence and reflectivity studies of undoped, n- and p-doped GaN on (0001) sapphire," Materials Science and Engineering : B, vol. 50, no. 1, pp. 97-104, 1997.
- [21] S. Chuang and C. Chang, "k p method for strained wurtzite semiconductors," Physical Review B, vol. 54, no. 4, p. 2491, 1996.
- [22] L. C. De Carvalho, A. Schleife, and F. Bechstedt, "Influence of exchange and correlation on structural and electronic properties of AlN, GaN, and InN polytypes," Physical Review B, vol. 84, no. 19, p. 195105, 2011.
- [23] T. Tansley and C. Foley, "Optical band gap of indium nitride," Journal of Applied Physics, vol. 59, no. 9, pp. 3241-3244, 1986.
- [24] T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima, and E. Kurimoto, "Optical bandgap energy of wurtzite InN," Applied Physics Letters, vol. 81, no. 7, pp. 1246-1248, 2002.

- [25] J. Wu, W. Walukiewicz, K. Yu, J. Ager lii, E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, Y. Saito, and Y. Nanishi, "Unusual properties of the fundamental band gap of InN," Applied Physics Letters, vol. 80, no. 21, pp. 3967-3969, 2002.
- [26] J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, K. Yu, J. Ager lii, S. Li, E. Haller, H. Lu, and W. J. Schaff, "Temperature dependence of the fundamental band gap of InN," Journal of Applied Physics, vol. 94, no. 7, pp. 4457-4460, 2003.
- [27] S. O. S. Hamady, "Simulation numérique et caractérisation de matériaux semi-conducteurs III-N pour détecteurs ultraviolet et cellules solaires," Ph.D. dissertation, Université de lorraine, France, 2017.
- [28] N. Baron, "Optimisation de l'épitaxie sous jets moléculaires d'hétérostructures à base de GaN : application aux transistors à haute mobilité d'électrons sur substrat silicium," Ph.D. dissertation, Université Nice Sophia Antipolis, France, 2009.
- [29] H. Morkoç, "Handbook of nitride semiconductors and devices, GaN-based optical and electronic devices," John Wiley & Sons, p. 847, 2009.
- [30] H. P. Maruska and J. Tietjen, "The preparation and properties of vapor-deposited single-crystal-line GaN," Applied Physics Letters, vol. 15, no. 10, pp. 327-329, 1969.
- [31] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, "P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI)," Japanese journal of applied physics, vol. 28, no. 12A, p. L2112, 1989.
- [32] T. Ito, M. Sumiya, Y. Takano, K. Ohtsuka, and S. Fuke, "Influence of thermal annealing on GaN buffer layers and the property of subsequent GaN layers grown by metalorganic chemical vapor deposition," Japanese journal of applied physics, vol. 38, no. 2R, p. 649, 1999.
- [33] S. Sakai, T. Wang, Y. Morishima, and Y. Naoi, "A new method of reducing dislocation density in GaN layer grown on sapphire substrate by MOVPE," Journal of crystal growth, vol. 221, no. 1-4, pp. 334-337, 2000.
- [34] A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai, and A. A. Yamaguchi, "Thick GaN epitaxial growth with low dislocation density by hydride vapor phase epitaxy," Japanese journal of applied physics Part 2 Letters, vol. 36, pp. L899-L902, 1997.
- [35] A. Sakai, H. Sunakawa, and A. Usui, "Defect structure in selectively grown GaN films with low threading dislocation density," Applied Physics Letters, vol. 71, no. 16, pp. 2259-2261, 1997.
- [36] S. Hashimoto, Y. Yoshizumi, T. Tanabe, and M. Kiyama, "High-purity GaN epitaxial layers for power devices on low-dislocation-density GaN substrates," Journal of crystal growth, vol. 298, pp. 871-874, 2007.

- [37] A. Dadgar, A. Strittmatter, J. Bläsing, M. Poschenrieder, O. Contreras, P. Veit, T. Riemann, F. Bertram, A. Reiher, A. Krtschil *et al.*, “Metalorganic chemical vapor phase epitaxy of gallium-nitride on silicon,” Physica Status Solidi (c), no. 6, pp. 1583-1606, 2003.
- [38] H. Fujikura, T. Konno, T. Yoshida, and F. Horikiri, “Hydride-vapor-phase epitaxial growth of highly pure GaN layers with smooth as-grown surfaces on freestanding GaN substrates,” Japanese Journal of Applied Physics, vol. 56, no. 8, p. 085503, 2017.
- [39] B. S. Eller, J. Yang, and R. J. Nemanich, “Electronic surface and dielectric interface states on GaN and AlGaN,” Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 31, no. 5, p. 050807, 2013.
- [40] D. Fuhrmann, C. Netzel, U. Rossow, A. Hangleiter, G. Ade, and P. Hinze, “Optimization scheme for the quantum efficiency of GaInN-based green-light-emitting diodes,” Applied physics letters, vol. 88, no. 7, p. 071105, 2006.
- [41] N. Grandjean, B. Damilano, and J. Massies, “Group-III nitride quantum heterostructures grown by molecular beam epitaxy,” Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 13, no. 32, p. 6945, 2001.
- [42] D. Cherns, S. Henley, and F. Ponce, “Edge and screw dislocations as nonradiative centers in InGaN/GaN quantum well luminescence,” Applied Physics Letters, vol. 78, no. 18, pp. 2691-2693, 2001.
- [43] M. Hao, S. Mahanty, T. Sugahara, Y. Morishima, H. Takenaka, J. Wang, S. Tottori, K. Nishino, Y. Naoi, and S. Sakai, “Configuration of dislocations in lateral overgrowth GaN films,” Journal of applied physics, vol. 85, no. 9, pp. 6497-6501, 1999.
- [44] F. Yam and Z. Hassan, “InGaN : An overview of the growth kinetics, physical properties and emission mechanisms,” Superlattices and Microstructures, vol. 43, no. 1, pp. 1-23, 2008.
- [45] C. Adelman, R. Langer, G. Feuillet, and a. Daudin, “Indium incorporation during the growth of InGaN by molecular-beam epitaxy studied by reflection high-energy electron diffraction intensity oscillations,” Applied physics letters, vol. 75, no. 22, pp. 3518- 3520, 1999.
- [46] A. I. Duff, L. Lymperakis, and J. Neugebauer, “Understanding and controlling indium incorporation and surface segregation on $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ surfaces : An ab initio approach,” Physical Review B, vol. 89, no. 8, p. 085307, 2014.
- [47] I.-h. Ho and G. Stringfellow, “Solid phase immiscibility in GaInN,” Applied Physics Letters, vol. 69, no. 18, pp. 2701-2703, 1996.
- [48] J. Adhikari and D. A. Kofke, “Molecular simulation study of miscibility of ternary and quaternary InGaAlN alloys,” Journal of applied physics, vol. 95, no. 11, pp. 6129-6137, 2004.

- [49] N. El-Masry, E. Piner, S. Liu, and S. Bedair, "Phase separation in InGaN grown by metalorganic chemical vapor deposition," Applied physics letters, vol. 72, no. 1, pp. 40-42, 1998.
- [50] A. Koukitu, T. Taki, N. Takahashi, and H. Seki, "Thermodynamic study on the role of hydrogen during the MOVPE growth of group III nitrides," Journal of crystal growth, vol. 197, no. 1-2, pp. 99-105, 1999.
- [51] S. Y. Karpov, "Suppression of phase separation in InGaN due to elastic strain," MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, vol. 3, no. 1, pp. 1-5, 1998.
- [52] J. Tersoff, "Surface-confined alloy formation in immiscible systems," Physical Review Letters, vol. 74, no. 3, p. 434, 1995.
- [53] V. Potin, E. Hahn, A. Rosenauer, D. Gerthsen, B. Kuhn, F. Scholz, A. Dussaigne, B. Damilano, and N. Grandjean, "Comparison of the indium distribution in InGaN/GaN quantum well structures grown by molecular beam epitaxy and metalorganic vapor phase epitaxy," Journal of crystal growth, vol. 262, no. 1-4, pp. 145-150, 2004.
- [54] D. Gerthsen, E. Hahn, B. Neubauer, V. Potin, A. Rosenauer, and M. Schowalter, "Indium distribution in epitaxially grown InGaN layers analyzed by transmission electron microscopy," physica status solidi (c), no. 6, pp. 1668-1683, 2003.
- [55] H. Cho, J. Lee, N. Sharma, C. Humphreys, G. Yang, C. Kim, J. Song, and P. Yu, "Effect of growth interruptions on the light emission and indium clustering of InGaN/GaN multiple quantum wells," Applied Physics Letters, vol. 79, no. 16, pp. 2594-2596, 2001.
- [56] T. Smeeton, M. J. Kappers, J. Barnard, M. Vickers, and C. J. Humphreys, "Electron-beam-induced strain within InGaN quantum wells: False indium "cluster" detection in the transmission electron microscope," Applied Physics Letters, vol. 83, no. 26, pp. 5419-5421, 2003.
- [57] K. H. Baloch, A. C. Johnston-Peck, K. Kisslinger, E. A. Stach, and S. Gradečak, "Revisiting the "In-clustering" question in InGaN through the use of aberration-corrected electron microscopy below the knock-on threshold," Applied Physics Letters, vol. 102, no. 19, p. 191910, 2013.
- [58] F. Tang, T. Zhu, F. Oehler, W. Y. Fu, J. T. Griffiths, F. C.-P. Massabuau, M. J. Kappers, T. L. Martin, P. A. Bagot, M. P. Moody et al., "Indium clustering in a-plane InGaN quantum wells as evidenced by atom probe tomography," Applied Physics Letters, vol. 106, no. 7, p. 072104, 2015.
- [59] W. Guo, M. Zhang, A. Banerjee, and P. Bhattacharya, "Catalyst-free InGaN/GaN nanowire light emitting diodes grown on (001) silicon by molecular beam epitaxy," Nano letters, vol. 10, no. 9, pp. 3355-3359, 2010.

- [60] R. Calarco, R. J. Meijers, R. K. Debnath, T. Stoica, E. Sutter, and H. Lüth, "Nucleation and growth of GaN nanowires on Si (111) performed by molecular beam epitaxy," Nano letters, vol. 7, no. 8, pp. 2248-2251, 2007.
- [61] I. Shalish, G. Seryogin, W. Yi, J. Bao, M. A. Zimmler, E. Likovich, D. C. Bell, F. Capasso, and V. Narayanamurti, "Epitaxial catalyst-free growth of InN nanorods on c- plane sapphire," Nanoscale research letters, vol. 4, no. 6, pp. 532-537, 2009.
- [62] A. Wohlfart, A. Devi, E. Maile, and R. A. Fischer, "Morphology controlled growth of arrays of GaN nanopillars and randomly distributed GaN nanowires on sapphire using $(N_3)_2 Ga [(CH_2)_3 NMe_2]$ as a single molecule precursor," Chemical communications, no. 9, pp. 998-999, 2002.
- [63] B. Simpkins, A. D. Kansal, and P. Pehrsson, "Induced epitaxy for growth of aligned indium nitride nano and microrods," Crystal growth & design, vol. 10, no. 9, pp. 3887-3891, 2010.
- [64] T. Kuykendall, P. Ulrich, S. Aloni, and P. Yang, "Complete composition tunability of InGaN nanowires using a combinatorial approach," Nature materials, vol. 6, no. 12, pp. 951-956, 2007.
- [65] W. Bergbauer, M. Strassburg, C. Kölper, N. Linder, C. Roder, J. Lähnemann, A. Trampert, S. Fündling, S. Li, H. Wehmann et al., "Continuous-flux MOVPE growth of position-controlled N-face GaN nanorods and embedded InGaN quantum wells," Nanotechnology, vol. 21, no. 30, p. 305201, 2010.
- [66] C. Durand, C. Bougerol, J.-F. Carlin, G. Rossbach, F. Godel, J. Eymery, P.-H. Jouneau, A. Mukhtarova, R. Butté, and N. Grandjean, "M-plane GaN/InAlN multiple quantum wells in core-shell wire structure for UV emission," ACS photonics, vol. 1, no. 1, pp. 38-46, 2014.
- [67] R. Calarco, M. Marso, T. Richter, A. I. Aykanat, R. Meijers, A. vd Hart, T. Stoica, and H. Lüth, "Size-dependent photoconductivity in MBE-grown GaN-nanowires," Nano letters, vol. 5, no. 5, pp. 981-984, 2005.
- [68] J. Segura-Ruiz, N. Garro, A. Cantarero, C. Denker, J. Malindretos, and A. Rizzi, "Optical studies of MBE-grown InN nanocolumns: Evidence of surface electron accumulation," Physical Review B, vol. 79, no. 11, p. 115305, 2009.
- [69] M. Ebaid, J.-W. Min, C. Zhao, T. K. Ng, H. Idriss, and B. S. Ooi, "Water splitting to hydrogen over epitaxially grown InGaN nanowires on a metallic titanium/silicon template: reduced interfacial transfer resistance and improved stability to hydrogen," Journal of Materials Chemistry A, vol. 6, no. 16, pp. 6922-6930, 2018.
- [70] L. Ravi, P. Chauhan, and D. Kuppulingam, "Fabrication of InGaN/Si (111) nanowire heterostructure photoanode for hydrogen generation under visible light," Applied Physics Letters, vol. 119, p. 153901, October 2021.

- [71] ZHAO, Yingzhi, XIE, Lingyun, CHEN, Hedong, et al. InGaN/Cu₂O Heterostructure Core-Shell Nanowire Photoanode for Efficient Solar Water Splitting. Frontiers in Physics, 2021, vol. 9, p. 684283.
- [72] J. Benton, J. Bai, and T. Wang, "Utilisation of GaN and InGaN/GaN with nanoporous structures for water splitting," Applied Physics Letters, vol. 105, no. 22, p. 223902, 2014.
- [73] J. Lin, W. Wang, and G. Li, "Modulating surface/interface structure of emerging InGaN nanowires for efficient photoelectrochemical water splitting," Advanced Functional Materials, vol. 30, no. 52, p. 2005677, 2020.
- [74] H. Chen, P. Wang, H. Ye, H. Yin, L. Rao, D. Luo, X. Hou, G. Zhou, and R. Nötzel, "Vertically aligned InGaN nanowire arrays on pyramid textured Si (1 0 0) : A 3D arrayed light trapping structure for photoelectrocatalytic water splitting," Chemical Engineering Journal, vol. 406, p. 126757, 2021.
- [75] H. Chen, P. Wang, X. Wang, X. Wang, L. Rao, Y. Qian, H. Yin, X. Hou, H. Ye, G. Zhou et al., "3d InGaN nanowire arrays on oblique pyramid-textured Si (311) for light trapping and solar water splitting enhancement," Nano Energy, vol. 83, p. 105768, 2021.
- [76] Y. Chen, H. Chen, J. Song, Y. Zhao, L. Rao, G. Zhou, and R. Notzel, "One-compartment InGaN nanowire fuel cell in the light and dark operating modes," ACS omega, vol. 6, no. 27, pp. 17464-17471, 2021.
- [77] S. Zhao, S. Sadaf, S. Vanka, Y. Wang, R. Rashid, and Z. Mi, "Sub-milliwatt AlGaIn nanowire tunnel junction deep ultraviolet light emitting diodes on silicon operating at 242 nm," Applied Physics Letters, vol. 109, no. 20, p. 201106, 2016.
- [78] A. Bengoechea-Encabo, S. Albert, D. Lopez-Romero, P. Lefebvre, F. Barbagini, A. Torres-Pardo, J. M. González-Calbet, M. A. Sanchez-Garcia, and E. Calleja, "Light-emitting-diodes based on ordered InGaIn nanocolumns emitting in the blue, green and yellow spectral range," Nanotechnology, vol. 25, no. 43, p. 435203, 2014.
- [79] K. Kishino, A. Kikuchi, H. Sekiguchi, and S. Ishizawa, "InGaIn/GaN nanocolumn LED emitting from blue to red," in Gallium nitride materials and devices II, vol. 6473. SPIE, 2007, pp. 222-233.
- [80] D.-J. Kong, C.-M. Kang, J.-Y. Lee, J. Kim, and D.-S. Lee, "Color tunable monolithic InGaIn/GaN led having a multi-junction structure," Optics Express, vol. 24, no. 6, pp. A667-A673, 2016.
- [81] Y. J. Hong, C.-H. Lee, A. Yoon, M. Kim, H.-K. Seong, H. J. Chung, C. Sone, Y. J. Park, and G.-C. Yi, "Visible-color-tunable light-emitting diodes," Advanced materials, vol. 23, no. 29, pp. 3284-3288, 2011.

- [82] F. Qian, S. Gradecak, Y. Li, C.-Y. Wen, and C. M. Lieber, "Core/multishell nanowire heterostructures as multicolor, high-efficiency light-emitting diodes," Nano letters, vol. 5, no. 11, pp. 2287-2291, 2005.
- [83] C. Hahn, Z. Zhang, A. Fu, C. H. Wu, Y. J. Hwang, D. J. Gargas, and P. Yang, "Epitaxial growth of InGaN nanowire arrays for light emitting diodes," ACS nano, vol. 5, no. 5, pp. 3970-3976, 2011.
- [84] D. Min, D. Park, J. Jang, K. Lee, and O. Nam, "Phosphor-free white-light emitters using in-situ GaN nanostructures grown by metal organic chemical vapor deposition," Scientific Reports, vol. 5, no. 1, pp. 1-8, 2015.
- [85] R. Wang, X. Liu, I. Shih, and Z. Mi, "High efficiency, full-color AlInGaN quaternary nanowire light emitting diodes with spontaneous core-shell structures on Si," Applied Physics Letters, vol. 106, no. 26, p. 261104, 2015.
- [86] K. Kishino, J. Kamimura, and K. Kamiyama, "Near-infrared InGaN nanocolumn light-emitting diodes operated at 1.46 μm ," Applied Physics Express, vol. 5, no. 3, p. 031001, 2012.
- [87] M.-L. Lee, Y.-H. Yeh, S.-J. Tu, P. Chen, W.-C. Lai, and J.-K. Sheu, "White emission from non-planar InGaN/GaN MQW LEDs grown on GaN template with truncated hexagonal pyramids," Optics express, vol. 23, no. 7, pp. A401-A412, 2015.
- [88] K. Kishino, N. Sakakibara, K. Narita, and T. Oto, "Two-dimensional multicolor (RGBY) integrated nanocolumn micro-LEDs as a fundamental technology of micro-LED display," Applied Physics Express, vol. 13, no. 1, p. 014003, 2019.
- [89] Y.-H. Ra and C.-R. Lee, "Core-shell tunnel junction nanowire white-light-emitting diode," Nano Letters, vol. 20, no. 6, pp. 4162-4168, 2020.
- [90] J. M. Smith, R. Ley, M. S. Wong, Y. H. Baek, J. H. Kang, C. H. Kim, M. J. Gordon, S. Nakamura, J. S. Speck, and S. P. DenBaars, "Comparison of size-dependent characteristics of blue and green InGaN microLEDs down to 1 μm in diameter," Applied Physics Letters, vol. 116, no. 7, p. 071102, 2020.
- [91] Y. Chen, "Plessey achieves native red InGaN LEDs on silicon for full color micro LED displays, at https://www.ledinside.com/news/2019/12/plessey_InGaN_red_led, 12 2019, 08-10-2022.
- [92] Z. Zhuang, D. Iida, M. Velazquez-Rizo, and K. Ohkawa, "630-nm red InGaN microlight emitting diode ($<20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$) exceeding 1 mw/mm^2 for full-color micro-displays," Photonics Research, vol. 9, no. 9, pp. 1796-1802, 2021.

- [93] S. S. Pasayat, C. Gupta, M. S. Wong, R. Ley, M. J. Gordon, S. P. DenBaars, S. Na-kamura, S. Keller, and U. K. Mishra, "Demonstration of ultra-small ($< 10 \mu\text{m}$) 632 nm red InGaN micro-LEDs with useful on-wafer external quantum efficiency ($> 0.2\%$) for mini-displays," Applied Physics Express, vol. 14, no. 1, p. 011004, 2020.
- [94] A. Dussaigne, F. Barbier, B. Damilano, S. Chenot, A. Grenier, A. Papon, B. Samuel, B. Ben Bakir, D. Vaufrey, J. Pillet et al., "Full InGaN red light emitting diodes," Journal of Applied Physics, vol. 128, no. 13, p. 135704, 2020.
- [95] I. Åberg, G. Vescovi, D. Asoli, U. Naseem, J. P. Gilboy, C. Sundvall, A. Dahlgren, K. E. Svensson, N. Anttu, M. T. Björk et al., "A GaAs nanowire array solar cell with 15.3% efficiency at 1 sun," IEEE Journal of photovoltaics, vol. 6, no. 1, pp. 185-190, 2015.
- [96] Y. Tang, Z. Chen, H. Song, C. Lee, H. Cong, H. Cheng, W. Zhang, I. Bello, and S. Lee, "Vertically aligned p-type single-crystalline GaN nanorod arrays on n-type Si for heterojunction photovoltaic cells," Nano letters, vol. 8, no. 12, pp. 4191-4195, 2008.
- [97] I. Segmene, Y. Sayad, N. Selatni, and A. Nouiri, "Design guidelines of InGaN nanowire arrays for photovoltaic applications," International Journal of Nano Dimension, vol. 12, no. 4, pp. 393-401, 2021.
- [98] X. Cai, Y. Leung, K. Cheung, K. Tam, A. Djurišić, M. Xie, H. Chen, and S. Gwo, "Straight and helical InGaN core-shell nanowires with a high In core content," Nanotechnology, vol. 17, no. 9, p. 2330, 2006.
- [99] F. Ye, X. Cai, X. Wang, and E. Xie, "The growth and field electron emission of InGaN nanowires," Journal of crystal growth, vol. 304, no. 2, pp. 333-337, 2007.
- [100] X. Cai, F. Ye, S. Jing, D. Zhang, P. Fan, and E. Xie, "CVD growth of InGaN nanowires," Journal of alloys and compounds, vol. 467, no. 1-2, pp. 472-476, 2009.
- [101] P. S. Venkatesh, G. Paulraj, P. Dharmaraj, V. Purushothaman, and K. Jegannathan, "Catalyst-assisted growth of InGaN NWs for photoelectrochemical water-splitting applications," Ionics, vol. 26, no. 7, pp. 3465-3472, 2020.
- [102] H.-C. Kuo, T. S. Oh, and P.-C. Ku, "MOCVD growth of vertically aligned InGaN nano-wires," Journal of crystal growth, vol. 370, pp. 311-313, 2013.
- [103] H.-C. Kuo, T. Oh, G. H. Jung, M. Hendrix, S. Kim, M. Shtein, X. Pan, and P.-C. Ku, "MOCVD-grown InGaN nanowires for photovoltaic applications," in 2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC). IEEE, 2014, pp. 1064-1067.
- [104] M. Ebaid, J.-H. Kang, Y.-S. Yoo, S.-H. Lim, Y.-H. Cho, and S.-W. Ryu, "Vertically aligned InGaN nanowires with engineered axial composition for highly efficient visible light emission," Scientific reports, vol. 5, no. 1, pp. 1-10, 2015.

- [105] A. Vajpeyi, A. Ajagunna, K. Tsagaraki, M. Androulidaki, and A. Georgakilas, "InGaN nanopillars grown on silicon substrate using plasma assisted molecular beam epitaxy," Nanotechnology, vol. 20, no. 32, p. 325605, 2009.
- [106] D. Nag, R. Sarkar, S. Bhunia, T. Aggarwal, K. Ghosh, S. Sinha, S. Ganguly, D. Saha, R.-H. Horng, and A. Laha, "Role of defect saturation in improving optical response from InGaN nanowires in higher wavelength regime," Nanotechnology, vol. 31, no. 49, p. 495705, 2020.
- [107] R. Reznik, V. Gridchin, K. Kotlyar, N. Kryzhanovskaya, S. Morozov, and G. Cir- lin, "Synthesis of morphologically developed InGaN nanostructures on silicon : Influence of the substrate temperature on the morphological and optical properties," Semiconductors, vol. 54, no. 9, pp. 1075-1077, 2020.
- [108] T. Tabata, J. Paek, Y. Honda, M. Yamaguchi, and H. Amano, "Growth of InGaN nanowires on a (111) Si substrate by RF-MBE," Physica Status Solidi c, vol. 9, no. 3-4, pp.646-649, 2012.
- [109] S.-U. Kim and Y.-H. Ra, "Modeling and epitaxial growth of homogeneous long-InGaN nanowire structures," Nanomaterials, vol. 11, no. 1, p. 9, 2020.
- [110] H. Zhang, M. Ebaid, J.-W. Min, T. K. Ng, and B. S. Ooi, "Enhanced photoelectrochemical performance of InGaN-based nanowire photoanodes by optimizing the ionized dopant concentration," Journal of Applied Physics, vol. 124, no. 8, p. 083105, 2018.
- [111] V. Gridchin, A. Dragunova, K. Kotlyar, R. Reznik, S. Komarov, N. Kryzhanovskaya, I. Soshnikov, Y. B. Samsonenko, and G. Cirlin, "Morphology transformation of InGaN nanowires grown on Si substrate by PA-MBE," in Journal of Physics : ConferenceSeries, vol. 2086, no. 1. IOP Publishing, 2021, p. 012013.
- [112] V. O. Gridchin, K. P. Kotlyar, R. R. Reznik, A. S. Dragunova, N. V. Kryzhanovskaya, V. V. Lendyashova, D. A. Kirilenko, I. P. Soshnikov, D. S. Shevchuk, and G. G. Cirlin, "Multi-colour light emission from InGaN nanowires monolithically grown on Si substrate by MBE," Nanotechnology, vol. 32, no. 33, p. 335604, 2021.
- [113] E. Roche, "Croissance par HVPE et étude des propriétés optiques de microfils de GaN et de nanofils d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en vue de la réalisation de diodes électroluminescentes," Ph.D. dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, France, 2016.
- [114] M. Zeghouane, "Contrôle de l'homogénéité et de la composition en indium dans les nanofils InGaN synthétisés par HVPE," Ph.D. dissertation, Université Clermont Auvergne (2017-2020), France, 2019.

Chapitre 2

Croissance sélective de micro et nanostructures GaN et InN par HVPE

Introduction

Avant-d'aborder l'étude de la croissance sélective des micro- et nanostructures d'InGaN qui fera l'objet du chapitre 3, nous présentons d'abord dans ce deuxième chapitre, la croissance de micro- et nanofils des deux binaires GaN et InN. L'état de l'art de la croissance sélective des micro et nanostructures GaN et InN est résumé dans la première partie. Les conditions expérimentales et les substrats utilisés sont ensuite rappelés. Des études systématiques en fonction des paramètres de croissance tels que la température, l'élément III, les dimensions de masque, sont alors présentées. L'étude du binaire GaN est discutée en premier lieu suivie des résultats de croissance sélective de l'InN.

2.1 Etat de l'art de la croissance sélective de GaN et de l'InN

2.1.1 Etat de l'art du GaN

La communauté scientifique s'intéresse au GaN depuis les années 1990. Bien que la croissance catalysée et la croissance auto-organisée de nanofils GaN aient abouti à divers résultats importants, la croissance sélective permet l'élaboration de structures bien organisées et de dimensions homogènes et identiques. Les micro- et nanofils de GaN obtenus par croissance sélective sont préservés de défauts et sont en plus prometteurs pour la réalisation de dispositifs performants en garantissant une surface non polaire de grande dimension lors de la croissance selon le plan-c.

La croissance sélective de nanofils GaN a été largement étudiée par MBE et MOVPE sur plusieurs types de substrats : saphir [1] [2] [3], Si [4] [5] [6] [7] et diamant [8].

❖ GaN par MOVPE

La croissance sélective de nanofils GaN par MOVPE est un sujet d'étude répandu au sein de plusieurs équipes de recherche dans le monde.

En 2005, Deb et al [9] était le premier groupe développant la croissance sélective de nanofils GaN sans catalyseur. Ils ont démontré qu'il est possible de contrôler le diamètre de fils GaN facettés en faisant varier le diamètre des pores de l'alumine anodique poreuse (PAA) utilisée comme template. Le diamètre de cette dernière peut être contrôlé en variant le potentiel d'anodisation (figure 2.1).

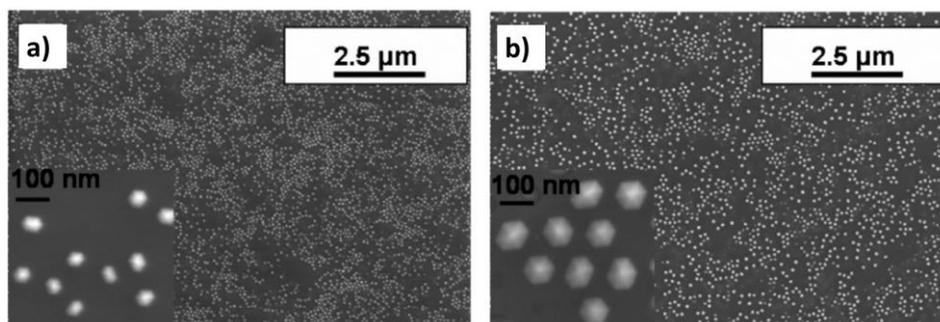


Figure 2.1 : (a) et (b) images MEB de nanofils de GaN ayant des diamètres moyens de 50 nm et 100 nm respectivement. Les inserts présentent les mêmes nanofils à plus grande échelle, issues de [9].

Une année plus tard, Stephen D. Hersee et al [10] ont réussi à élaborer sélectivement des nanofils de GaN de symétrie hexagonale sur des substrats de Saphir sur GaN à une température de

1050 °C. En utilisant un mode modifié de croissance, ce groupe a démontré qu'il est possible de garder le même diamètre et la même géométrie du nanofil après son émergence du masque. En premier lieu, ils effectuaient une croissance permettant la nucléation de GaN suivie d'un régime pulsé alternant les flux d'éléments III (TMGa) et V (NH_3) afin d'assurer une vitesse de croissance axiale plus élevée que la vitesse latérale des nanofils GaN. Des nanofils homogènes de forme hexagonale ont été obtenus. Le diamètre des nanofils était d'environ 220 nm. La nature monocristalline de ces nanofils est confirmée par la diffraction des électrons sur la figure 2.2.b. Plusieurs autres groupes de recherche ont aussi utilisé le même mode de croissance pulsé afin de croître des nanofils GaN [11] [12].

En 2012, Kihyun Choi et al [13], ont rendu compte de la croissance sélective de nanofils GaN MOVPE sur GaN/saphir (0001) de diamètres très petits de l'ordre de 50 nm. A 990 °C, des nanofils de 1,65 μm de longueur et de 56 nm de largeur ont été synthétisés (figure 2.2.c).

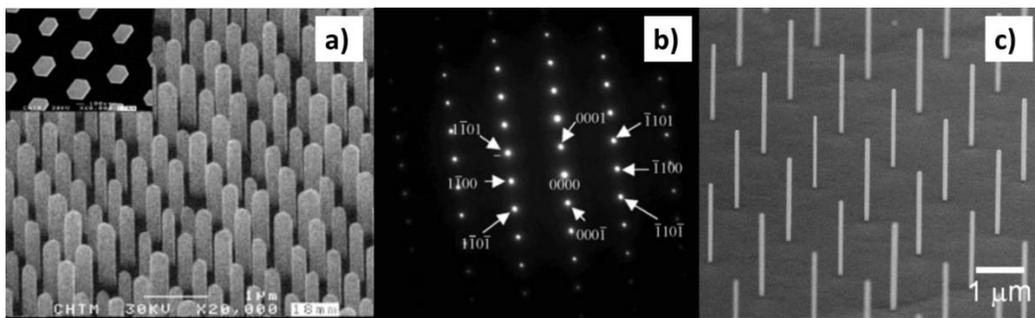


Figure 2.2 : (a) Image MEB d'un réseau de nanofils de GaN de 1 μm (l'insert présente une vue de dessus des nanofils GaN et montre une forme hexagonale de ces derniers), (b) Schéma de diffraction des électrons montrant la nature monocristalline des nanofils de GaN (c) Image MEB de nanofils de GaN avec des diamètres d'environ 50 nm, (a-b) issues de [10] et (c) issue de [13].

La croissance sélective de nanostructures GaN par MOVPE a également été le sujet des travaux de W Bergbauer et al [14]. Des nanofils verticaux de GaN ayant comme diamètre 400 nm ont été obtenus en utilisant un mélange contrôlé de gaz vecteur H_2/N_2 . Ce groupe confirme le résultat de P. Vennéguès et al [15] qui montre que la composition du gaz vecteur affecte la morphologie de nanofils GaN. En effet, W Bergbauer et al [14] ont signalé qu'en absence d'hydrogène dans le gaz porteur, des nanostructures pyramidales de GaN sont formées. En augmentant la quantité

d'hydrogène dans le gaz vecteur, les facettes m commencent à se former et se développent (voir la figure 2.3 (a-c)). L'augmentation d'hydrogène améliore la morphologie des nanofils, avec des rapports de forme plus élevés et des parois latérales droites (facettes m).

Dans le même contexte d'étude, Sonachand Adhikari et al [16] et Blandine Alloing et al [17] obtiennent des résultats qui convergent vers les travaux de W Bergbauer [14] et indiquent, récemment en 2022, que la composition du gaz vecteur influence la morphologie de nanorods GaN. Une augmentation de H_2 entraîne une baisse du volume total des nanofils. Cela est dû à la décomposition de GaN par H_2 et à la passivation des plans inclinés qui délimitent la structure ralentissant ainsi la vitesse de croissance de la structure élaborée. Sonachand Adhikari et al [16] retrouvent le même résultat et exposent dans leurs travaux une transformation de nanostructures GaN d'une forme pyramidale vers une forme hexagonale avec des facettes latérales (plans m) au lieu des plans (10-1-1).

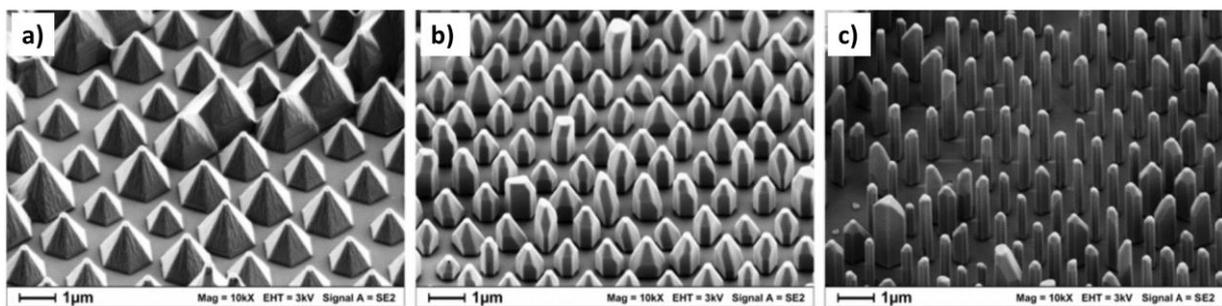


Figure 2.3: Image MEB de nanofils GaN sur un substrat de saphir (0001) masqué SiO_2 : (a) de forme pyramidale obtenue pour une croissance avec de l'azote pur comme gaz vecteur, (b) croissance de nanorods GaN à la suite de l'utilisation d'un mélange de gaz porteur H_2/N_2 d'une valeur de 1/2 et (c) nanofils verticaux et hexagonaux obtenus avec un mélange de gaz porteur H_2/N_2 de 2/1, issues de [14].

Parmi les travaux les plus connus dans la communauté de croissance sélective de GaN, nous citons ceux de Pierre-Marie Coulon et al [18] [19]. Dans la référence [18] les auteurs ont étudié l'influence des paramètres de croissance tels que le débit en ammoniac, la composition du gaz vecteur et la température de croissance, sur la morphologie et les dimensions de nanofils GaN élaborés par SAG-MOVPE. La figure 2.4 représente l'étude de la morphologie de nanofils GaN en fonction de ces paramètres et des différents pitch du masque. Les résultats de Pierre-Marie

Coulon et al seront discutés et commentés plus tard dans le manuscrit (paragraphe 2.2.3) lors de la présentation de nos propres résultats de croissance sélective de nanofils GaN.

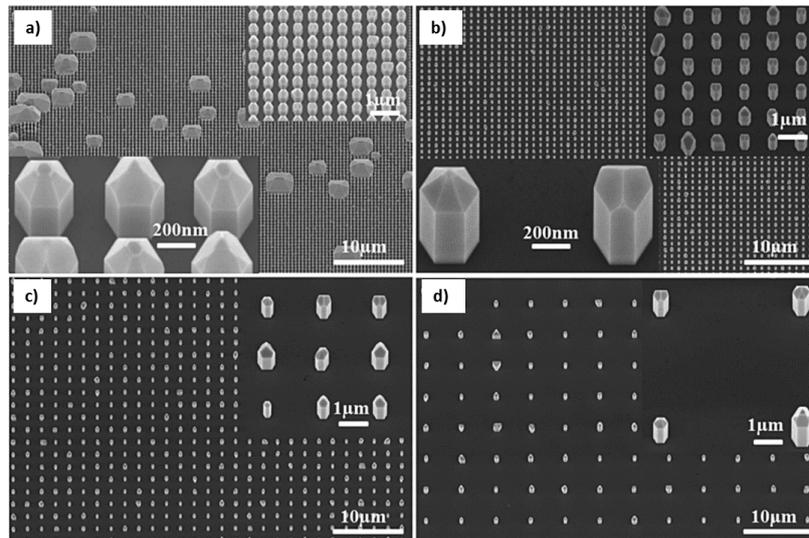


Figure 2.4: Images MEB de nanofils GaN de diamètre 215 nm à différents pitch : (a) 500 nm, (b) 1000 nm, (c) 2000 nm et (d) 5000 nm obtenus pour une température de 1150 °C, un flux de NH_3 de 15 sccm et un mélange de gaz vecteur H_2/N_2 de 0,4. Les inserts correspondent aux images MEB plus zoomées des mêmes nanofils, issues de [18].

❖ GaN par MBE

La croissance sélective de nanofils GaN par MBE paraît plus compliquée que celle réalisée par MOVPE. Les premiers travaux sur la croissance sélective de nanofils GaN par MBE ont été réalisés en 2007 par Calleja et al [20]. La croissance sélective n'était pas parfaite dans ces travaux avec des nanofils GaN qui s'élargissent en sortant des trous du masque SiO_2 . Les nanofils se présentaient par blocs d'ensemble de nanofils dans une même ouverture.

Katsumi Kishino et al [21] et al ont expliqué l'influence de la température et du taux d'azote N sur la croissance des nanostructures GaN (appelés dans leurs travaux nanocolonnes) sur un template de GaN. Un flux d'azote a été trouvé pour la réalisation de la SAG de GaN sans dépôt parasite sur le masque de croissance. Le contrôle de la croissance axiale (axe c) et latérale (axe m) de nanofils GaN est régie par le contrôle du flux d'azote dans le réacteur. Comme montré sur la figure 2.5.a, une augmentation de la quantité d'azote engendre une augmentation de la vitesse latérale. La croissance axiale quant à elle augmente avec l'élévation du flux d'azote comme le montre le tracé

sur la figure 2.5.b. Cette augmentation de croissance radiale s'explique par le fait que la désorption de Ga diminue avec l'augmentation de l'apport d'azote. Cela permet alors une augmentation de la quantité de Ga incorporée et par conséquent une augmentation de la vitesse de croissance [21].

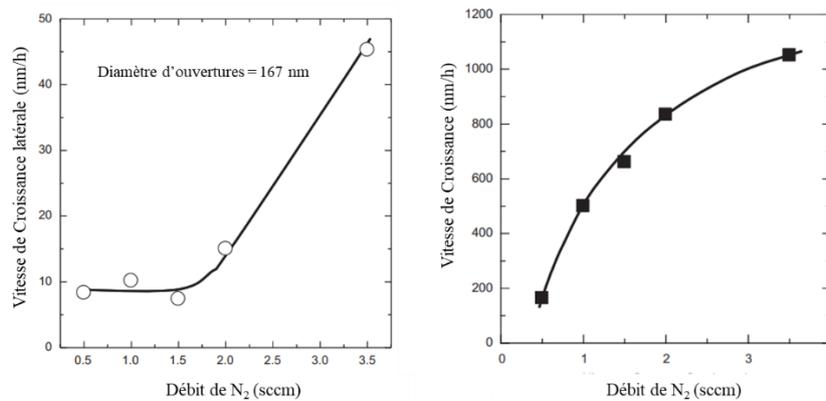


Figure 2.5 : a) Vitesse de croissance latérale des nanocolonnes de GaN en fonction du flux d’N₂,
 b) Vitesse de croissance de nanocolonnes en fonction du flux d’N₂, issues de [21].

Katsumi Kishino a réussi, avec Hiroto Sekiguchi et Akihiko Kikuchi [22], à épitaxier des nanofils GaN par PA-MBE sur un template de GaN (0001) masqué par du Ti. La sélectivité de la croissance et son homogénéité dépendent très fortement de la température de croissance. L’homogénéité des nanofils dépend de la température. En-dessous de 900 °C, la croissance n’est pas sélective. Au-dessus de cette température, la désorption des adatoms Ga de la surface s’élève et une inhomogénéité de dimensions et de formes est observée (figure 2.6). Une température optimale de 900 °C a été démontrée. L’étude de Hiroto Sekiguchi portant également sur l’impact du flux d’azote montre que la croissance latérale des nanofils diminue systématiquement avec la baisse d’azote, résultat identique à [21].

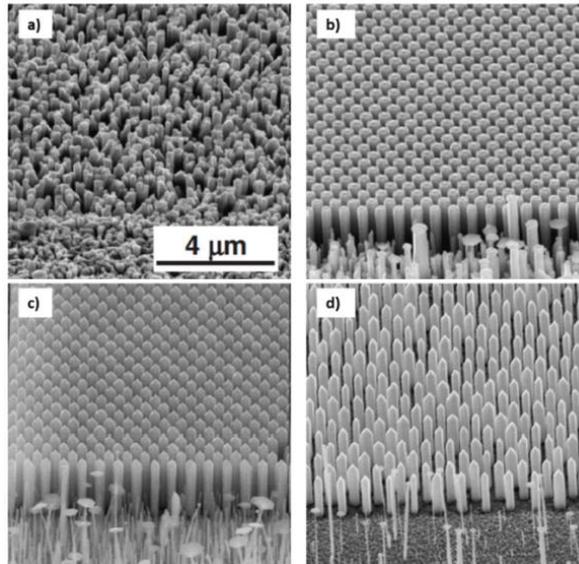


Figure 2.6 : Images MEB des nanofils GaN sur un template de GaN (0001) avec un masque Ti obtenus à différentes températures de croissance sélective : a) 880 °C, (b) 900 °C, (c) 915 °C, et (d) 925 °C, issues de [22].

Comme en MOVPE, J.E Kruse et al [5] se sont intéressés à l'étude de l'effet du motif du masque sur la croissance sélective des nanofils GaN par MBE. Il a été montré que le diamètre et le pas entre ouvertures du masque constituent un facteur important pour contrôler la croissance de nanofils. En dessous d'un diamètre de 50 nm, les nanofils sont verticaux par rapport à la surface du substrat qui est le Si (111). Au-delà de cette valeur, la densité d'atomes apportés dans les trous augmente et par conséquent plusieurs fils poussent dans une seule ouverture. Les nanofils dans ce cas sont inclinés et non pas verticaux. J.E Kruse et al [5] affirment qu'en utilisant un motif de masque dense la plupart de trous restent inoccupés. En effet, si le motif est dense (figure 2.7.a), la surface de substrat par unité de surface totale est faible et donc l'apport de matière en Ga est limité. En revanche, un masque avec des ouvertures plus espacées (figure 2.7.b), permet une nucléation et une concentration plus importante d'atomes de Ga dans les trous pendant les premiers stades de croissance expliquée par la diffusion et la quantité (ou concentration) des atomes de Ga sur la surface du masque.

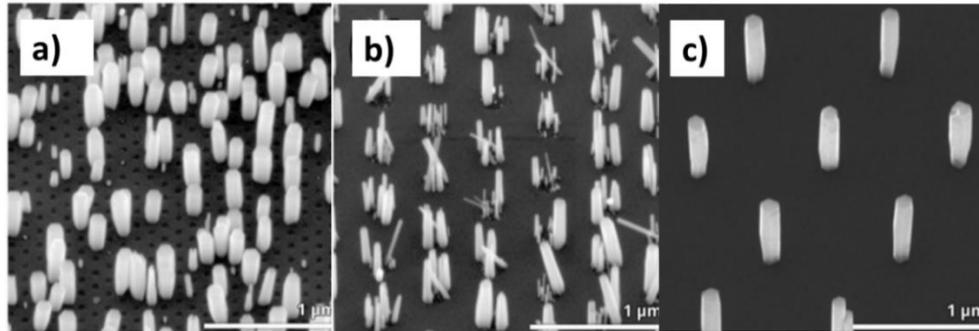


Figure 2.7 : Images MEB des nanofils sur Si (111) à différentes dimensions de masque SiO_2 :
 a) $D=40\text{ nm}$, $P=125\text{ nm}$. b) $D=200\text{ nm}$, $P=500\text{ nm}$ c) $D=40\text{ nm}$, $P=1\text{ }\mu\text{m}$, issues de [5].

En plus des études effectuées par plusieurs autres groupes sur différents substrats comme le saphir [1] [2] [3], le diamant [8] et le Si [5] [4] [6] [7], la croissance sélective de nanofils GaN a été aussi réalisée sur du graphène. C'est une nouvelle approche initiée par quelques groupes de recherche [23] [24], qui connaît un fort engouement compte-tenu de la facilité de détacher les nanofils du substrat (liaisons faibles de Van der Waals entre le substrat et le graphène) après la croissance. Vishnuvarthan Kumaresan et al [24] et Sergio Fernandez-Garrido et al [23] ont démontré que le graphène constitue un très bon substrat pour la croissance de nanofils GaN par PA-MBE.

Martina Morassi et al [25] ont réussi à mettre au point la nucléation et la croissance des nanofils GaN à $815\text{ }^\circ\text{C}$ en utilisant le graphène comme substrat. Ils ont fait croître des nanofils sur des marqueurs micrométriques et sur des « nano dots » de différents diamètres (figure 2.8 (a-e)). La sélectivité était parfaite et aucune croissance sur le masque SiO_2 n'a été observée. Il était décrit que les nanofils nucléent préférentiellement sur les bords des « nano dots ». Par conséquent, le nombre de nanofils augmente linéairement avec la taille de ces « nano dots ». L'inconvénient de cette approche réside dans le fait que les nanofils ne sont pas identiques puisque le temps d'incubation dépend fortement de la taille du « dot », voir figure 2.8.f. Martina Morassi et al [25] ont constaté que le temps d'incubation (temps avant apparition des premiers germes détectables en MBE) augmente si le rayon du nano-dot est inférieur à 150 nm . Cela implique alors une diminution de la longueur des nanofils, et donc une distribution inhomogène des longueurs de nanofils, et une réduction du facteur de remplissage des nanofils.

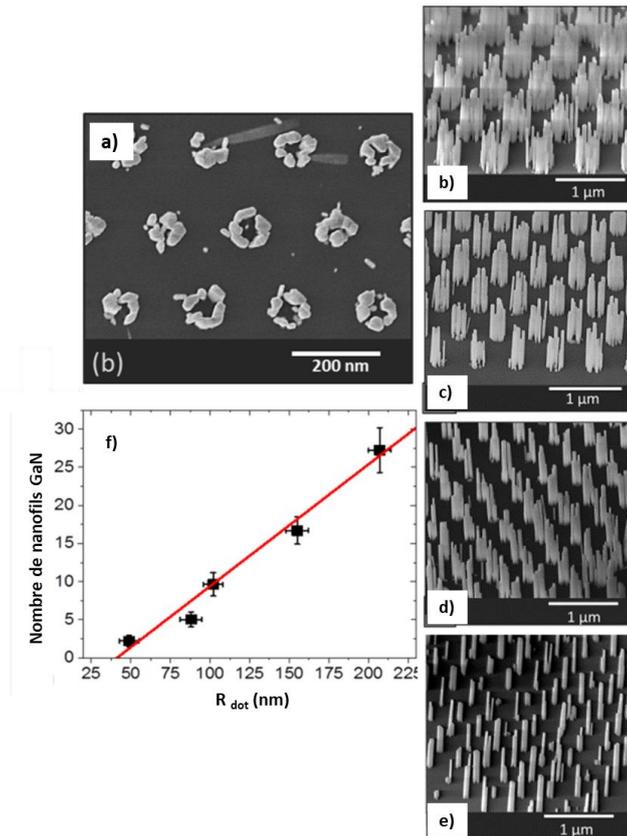


Figure 2.8 : (a) Images MEB en vue de dessus de nanofils de GaN élaborés avec avec $R_{\text{dot}}= 100$ nm pendant 4h, (b-e) images MEB inclinées à 45° de nanofils de GaN cultivés pendant 4h sur du graphène masqué, (f) variation du nombre de nanofils par point de graphène en fonction de R_{dot} (échantillon après une croissance de 4h), issues de [25].

❖ GaN par HVPE

La croissance sélective de structures GaN a été également réalisée par la technique HVPE dans quelques laboratoires de recherche. Ce procédé semble être l'option la plus efficace pour l'obtention de structures homogènes de GaN. Rares sont les laboratoires qui se sont intéressés à la croissance sélective de GaN/Si (111). Nous citons très brièvement les travaux de D. H. Shin et al [26] qui se sont intéressés à l'étude de la croissance sélective de GaN en fonction de la nature de la couche tampon utilisée. Ils ont montré que les vitesses verticale et latérale du GaN dépendent très fortement de la couche intermédiaire utilisée : AlN, GaN ou AlGaIn. La figure 2.9 montre des images MEB des croissances sélectives de GaN sur un substrat de Si (111) avec AlGaIn (a), GaN

(b) et AlN (c) comme couches « tampon ». La figure 2.9.d présente un diagramme de la croissance latérale (ELO) en croissance sélective de GaN.

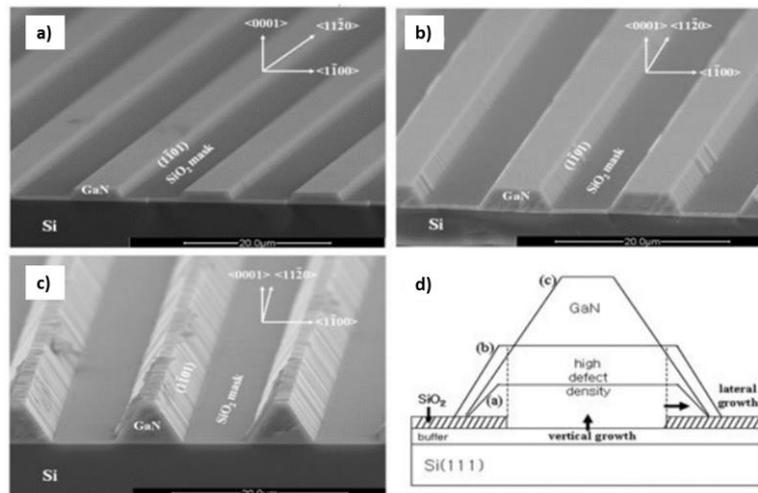


Figure 2.9 : Images MEB en coupe transversale de SAG-GaN avec des couches de (a) AlGaIn, (b) GaN et (c) AlN. (d) Schéma de de la surcroissance latérale épitaxiale (ELO) dans le GaN obtenu par croissance sélective sur substrat Si (111), issues de [26].

En 2003, Honda et al [27] ont mis en œuvre la croissance ELO par SAG-GaN, sur un substrat de Si (111). Ils ont ainsi étudié les taux de dislocations dans les structures élaborées par cathodoluminescence.

Contrairement à plusieurs études portant sur la croissance ELO par SAG-GaN par HVPE et utilisant une couche tampon, Raj Singh et al [28], ont démontré la croissance directement sur un substrat de saphir (0001) sans avoir utilisé une couche tampon. Leurs croissances ont donné lieu à des structures hexagonales en forme de pyramides.

Plus récemment, en 2020, Yasutoshi Kawaguchi et al [29] ont publié leurs travaux concernant la croissance ELO par SAG de GaN par HVPE. En utilisant un masque peu standard et peu employé, qui est le tungstène (W), ces auteurs ont comparé la croissance ELO réalisée par SAG-HVPE et par SAG-MOVPE. Dans le cas de HVPE, des structures de GaN s'élargissent en raison d'une vitesse latérale plus importante pour ensuite coalescer et former une couche continue après un temps de croissance prolongé, voir la figure 2.10.

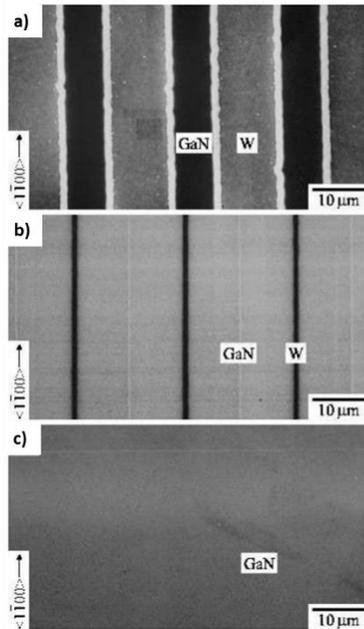


Figure 2.10 : Images MEB du SAG-GaN par HVPE en utilisant le masque W le long de l'axe cristallin $\langle 1100 \rangle$. Le temps de croissance du SAG est (a) 3 min, (b) 30 min et (c) 60 min, issues de [29].

Malgré les nombreuses études réalisées sur la croissance sélective de GaN, la croissance de nanofils GaN de petits diamètres n'a jamais été atteinte par HVPE. Nos études de croissance sélective de nanofils GaN sont présentées plus loin dans ce même chapitre.

2.1.2 Etat de l'art de l'InN

Concernant la croissance sélective des nanofils InN, peu de laboratoires s'y sont intéressés en raison de la difficulté provenant de la faible température de décomposition d'InN et de l'absence de substrats adaptés.

En 2010, Kamimura et al [30] ont réalisé la croissance sélective de nanofils InN sur saphir par MBE en employant un masque de Molybdène (Mo). En se plaçant dans des conditions très riches indium, ils ont atteint une sélectivité assez bonne. Une dépendance de la morphologie en fonction de la température et du rapport III/V a été observée. Une température de croissance élevée est nécessaire pour assurer une bonne migration des atomes d'indium et un rapport de III/V bien maîtrisé est indispensable pour une bonne sélectivité.

La figure 2.11 montre des images MEB des structures élaborées par MBE à différents rapport de III/V allant de 0.5 jusqu'à 1.

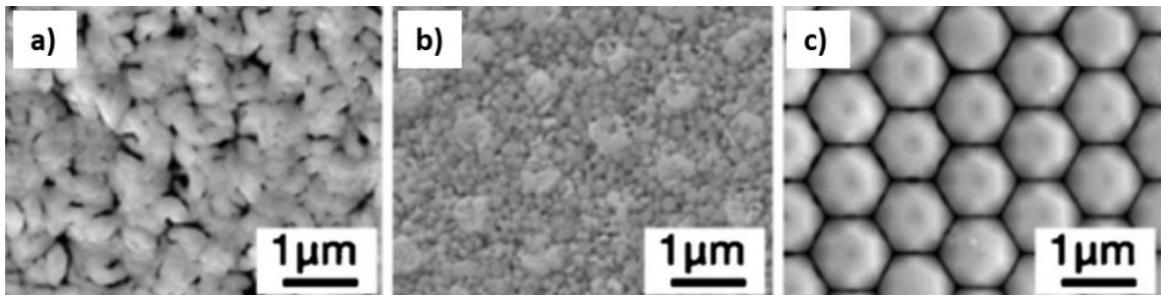


Figure 2.11: images MEB des nanofils InN élaborés par SAG-MEB sur un substrat de saphir (0001) masqué Mo, les nanofils ont été synthétisés à différents rapports III/V de : (a) 0,5, (b) 0,75 et (c) 1, issues de [30].

Plus récemment en 2018, S. Weiszer et al [31] ont démontré la croissance sélective de nanofils InN sur Si (111) à l'aide d'un masque de Titane (Ti). L'analyse HR-TEM confirme une structure wurtzite avec une forme hexagonale plate entourée par une coquille d'oxyde d'indium (figure 2.12.a). Une distribution homogène d'indium, d'azote et d'oxygène tout le long du nanofil est montrée par EELS (electron energy loss spectroscopy) (figure 2.12.b). Des études systématiques en fonction de la température et du rapport III/V ont été réalisées non seulement sur la croissance sélective mais également sur la croissance auto-organisée dans le but de comparer et de comprendre les mécanismes. Les figures 2.12.c et 2.12.d montrent la variation des hauteurs et des diamètres des nanofils InN en fonction de la température tout en comparant la croissance sélective à celle auto-assemblée.

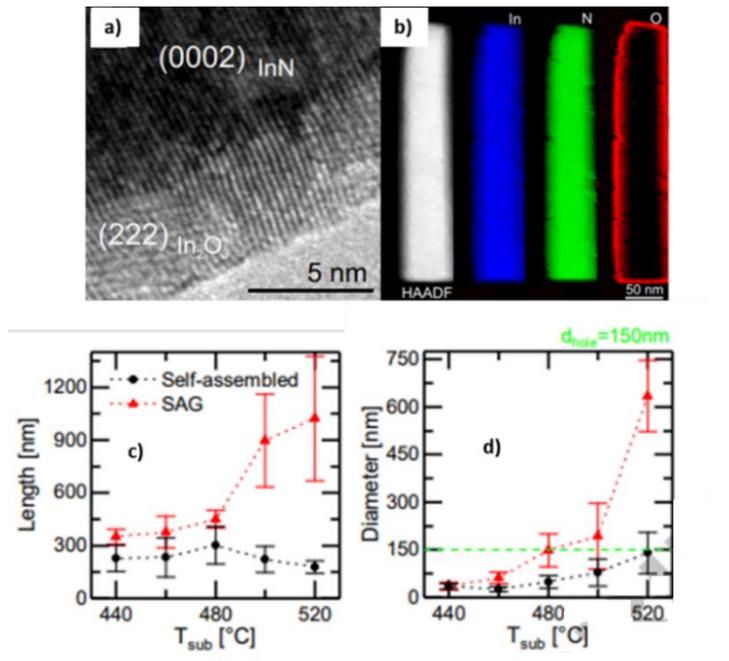


Figure 2.12: (a) Image HR-TEM d'un nanofil InN, (b) cartographie de distributions d'In, N et O tout le long du nanofil InN, (c-d) courbes de variation des (c) longueurs de nanofils et (d) des diamètres de nanofils en fonction de la température du substrat. Pour (c) et (d), en rouge le cas d'une croissance sélective et en noir pour une croissance auto-organisée, issues de [31].

A l'Institut Pascal, des croissances sélectives de nanofils InN ont été réussies récemment lors de la thèse de M. Zeghouane [32]. Les croissances ont été réalisées sur des templates GaN/c-Al₂O₃ masqués SiN_x (D= 200 nm et P= 2 μm) et des templates GaN/Si (111) masqués SiO₂ (D= 2 μm et P= 10 μm). Les structures obtenues sont homogènes en termes de morphologie. La figure 2.13 montre des nanofils InN hexagonaux ainsi obtenus. Les caractérisations structurales ont révélé que les fils InN présentent une forme structurale type wurtzite de bonne qualité cristalline.

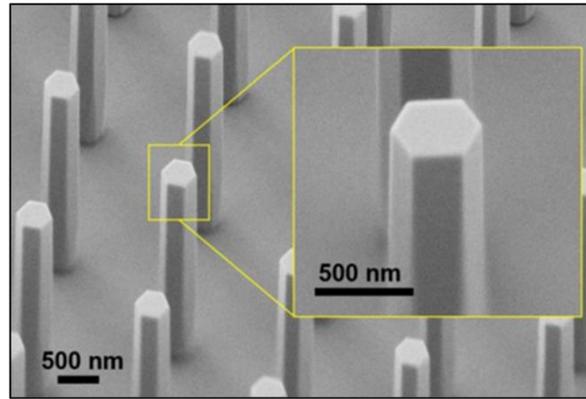


Figure 2.13 : Image MEB de nanofils InN/GaN/Al₂O₃ réalisée à l'Institut Pascal. Une forme hexagonale des nanofils est observée. L'insert présente un zoom d'un nanofil InN, issues de [32].

L'image 2.14.a montre un nanofil droit après croissance sur un template GaN. La HR-TEM est réalisée le long de l'axe de zone [11-20] des nanorods d'InN. La figure 2.14. (b-c) présentent des images HR-TEM de la base et du sommet de nanofil. L'interface masque-nanofil montre la présence de quelques défauts (fautes d'empilement). La partie supérieure du nanofil est propre sans défaut.

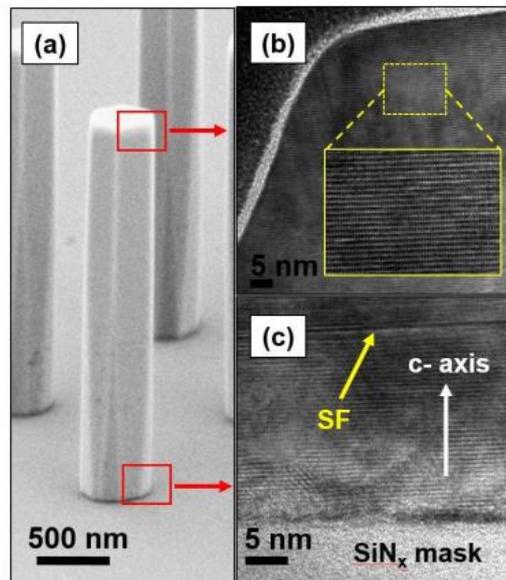


Figure 2.14: Image MEB d'un nanofil InN, (b) image HR-TEM de la partie supérieure du nanofil montrant un arrangement structural sans défaut, (c) image HR-TEM de la partie inférieure du nanofil montrant la présence de quelques défauts, issues de [32].

2.2 Etude de la croissance sélective du binaire GaN

La faisabilité de la croissance sélective de microbandes GaN par HVPE à l'Institut Pascal a été déjà démontrée par Julie Tourret [33] et Ouassila Gourmala [34] mais plutôt sur des ouvertures linéaires sur masque de diamètres plus élevées (entre 1 μm et 5 μm).

Néanmoins, la croissance sélective de nano-objets GaN par HVPE et donc le passage à l'échelle nanométrique (200 nm) est une nouvelle activité, non seulement à l'Institut Pascal mais aussi dans le monde entier, à ma connaissance.

Dans cette partie du chapitre, nous présentons dans un premier temps les résultats de validation de la croissance sélective de microstructures GaN. La deuxième partie sera consacrée à la présentation des résultats de croissance sélective de nanofils GaN en fonction de différents paramètres expérimentaux.

Les substrats utilisés dans cette partie sont des substrats de saphir plan-c, ou silicium (111), sur lequel une couche de GaN est déposée. Ces templates sont patternés à l'aide d'un masque SiN ou SiO₂. Des diamètres d'ouvertures nanométriques (200 nm et 565 nm) sont utilisées pour les masques.

Les noms et les caractéristiques des templates et masques sont décrits dans l'annexe A.

Durant la croissance, le mélange H₂ /N₂ est utilisé comme gaz vecteur. L'ammoniac NH₃ est utilisé comme précurseur en élément V. Le passage du gaz HCl sur une source de gallium métallique liquide, présente dans la zone source du réacteur HVPE, produit le précurseur en élément III qui est le GaCl. Un débit de gaz HCl_{add} et un flux de H_{2add} (définis dans le chapitre 1) sont introduits dans le réacteur et sont connectés en zone mélange du réacteur. La température de la zone source est maintenue à une valeur de 800 °C afin de garantir un bon rendement de la source gallium. Le profil de température sur les trois zones, source, mélange et dépôt, est ajusté grâce à l'utilisation du four à 6 zones.

2.2.1 Croissance sélective des microstructures GaN sur différents substrats masqués à l'échelle micrométrique

Nous précisons que cette partie consiste à valider la croissance sélective de microstructures, déjà réalisée auparavant dans le cadre d'une ancienne thèse de l'IP [35] compte-tenu de l'arrêt de

l'activité de croissance GaN depuis 2014 remplacée par la croissance de l'InGaN. Donc les conditions de manipulation sont issues de l'état de l'art de notre équipe. Les expériences réalisées dans cette partie nous ont permis de recalibrer la croissance sélective du matériau GaN sur des substrats masqués à l'échelle micrométrique.

Les études de croissance de microstructures GaN par HVPE à l'Institut Pascal ont montré que la température optimale de dépôt est de 980 °C. Nous avons maintenu alors cette température pour notre étude de croissance sélective de GaN dans ce manuscrit.

Pour la série d'expérimentation N°1 de l'annexe B, un flux de HCl de 20 sccm a été appliqué sur la source de gallium et un débit d'ammoniac NH₃ de 300 sccm a été envoyé dans le réacteur. Nous avons ajouté 500 sccm et 20 sccm de H₂_{add} et de HCl_{add} respectivement. Pour cette partie, deux substrats différents ont été employés : le A1 qui consiste en GaN/Si et le B1, du GaN/Al₂O₃. Comme détaillé dans l'annexe A, les deux templates présentent des ouvertures micrométriques, 1 µm pour le A1 et de 2 µm pour le B1.

La figure 2.1 présente deux images MEB des deux croissances de GaN obtenues. Dans les deux cas, la croissance de GaN est sélective. Aucune croissance sur le masque n'est observée comme le montrent les figures 2.15.a et 2.15.b.

Sur l'image 2.15.a, les piliers obtenus sont perpendiculaires à la surface du substrat avec une forme hexagonale. Les facettes supérieures (0001) de ces piliers ne sont pas toutes plates mais plutôt irrégulières sur la plupart des fils. Nous attribuons ce résultat au fait du non contrôle de la phase finale de la croissance suite à l'arrêt des gaz. En effet, nous précisons que pour ces deux croissances de GaN, nous n'avons pas utilisé l'élément qui permet d'isoler la zone source de la zone dépôt pour stopper simultanément l'arrivée en zone dépôt de tous les gaz.

Les microstructures GaN obtenus sur le deuxième substrat, figure 2.15.b, présentent aussi de morphologies hexagonales avec des terminaisons différentes (facettes r et facettes c). Dans le but de vérifier la polarité des piliers de la figure 2.15.a, une attaque KOH a été réalisée. Des domaines de Ga et d'autres de N ont été observés sur le sommet des piliers GaN (figure 2.15.c) ayant peut être comme origine la double polarité du substrat de départ.

Nous supposons alors que la dispersion en diamètres et longueurs des microfils et l'obtention de différentes morphologies sont attribués à cette double polarité, polarité Ga et polarité N.

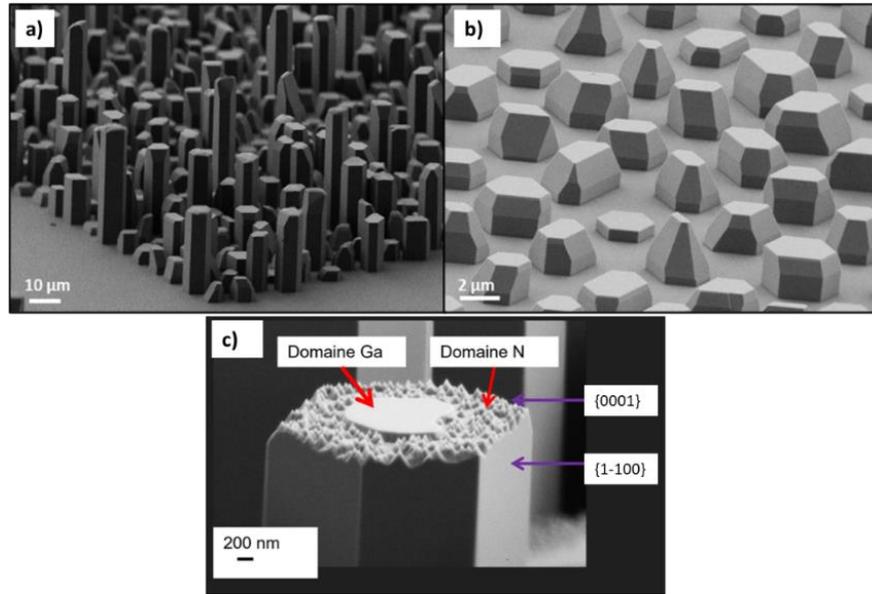


Figure 2.15 : Nanofils GaN élaborés sur des ouvertures de masque de (a) 1 μm de diamètre sur GaN/Si et (b) 2 μm sur GaN/ Al_2O_3 . L'image (c) correspond au résultat de l'attaque KOH d'un pilier de la figure (a) révélant deux types de polarité : polarité N et polarité Ga.

Nous constatons aussi que les hauteurs et les diamètres des microstructures présentent des dispersions importantes. Les deux images MEB de la figure 2.15 montrent des anisotropies de dimensions des microstructures. La longueur des piliers de GaN de la figure 2.15.a varie de 5 μm à 40 μm . Sur la figure 2.15.b, la hauteur varie entre 500 nm et 3 μm . Cette dispersion dans les dimensions est nuisible pour obtenir des morphologies reproductibles et utilisables dans des dispositifs optoélectroniques.

Dans ce qui suit, je vais présenter la croissance sélective de GaN sur des ouvertures de plus faible diamètre à l'échelle nanométrique pour l'obtention de nano-objets GaN.

2.2.2 Croissance sélective de nanofils GaN sur des substrats masqués ayant des ouvertures de diamètres nanométriques

Nous étudions dans ce qui suit la croissance sélective de nanofils GaN par HVPE sur des ouvertures nanométriques, réalisée pour la première fois. Les substrats utilisés sont C1, C2, C3 et C4. Sur la figure 2.16, correspondant à la série d'expérimentations N°2 dans l'annexe B, nous

pouvons observer les résultats de croissance sélective de GaN obtenus sur différentes dimensions de masque avec des diamètres de trous notés D, et le pas du masque noté P.

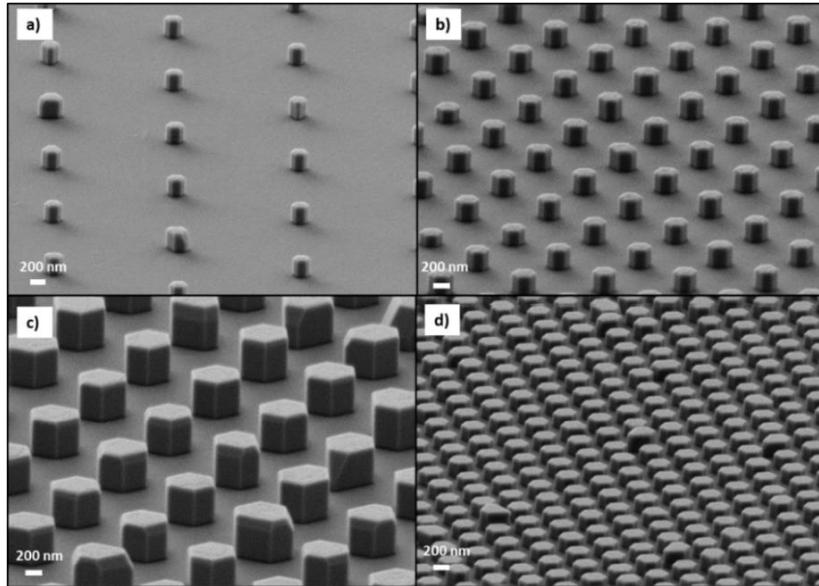


Figure 2.16 : (a-d) nanofils GaN élaborés sur différentes dimensions de masque, a) $D=200\text{ nm}$ et $P=2\text{ }\mu\text{m}$, b) $D=200\text{ nm}$ et $P=1\text{ }\mu\text{m}$ c) $D=565\text{ nm}$ et $P=1.5\text{ }\mu\text{m}$ et d) $D=200\text{ nm}$ et $P=500\text{ nm}$.

Toutes les croissances sont sélectives quel que soit le diamètre des ouvertures et le pitch du masque. Une très bonne sélectivité est montrée sur les quatre substrats de la figure 2.16. La densité des nanofils est également élevée (figure 2.16 (a-d)). Pour un motif de masque donné, les nanofils possèdent tous la même morphologie et les mêmes dimensions. Un réseau de nanofils de dimension et densité contrôlées est donc obtenu.

2.2.3 Etude des nanofils GaN de petits diamètres en fonction du pas de masque (pitch)

Il est important d'étudier l'effet des dimensions du masque sur la morphologie des nanofils GaN et spécifiquement l'effet du pas du masque (pitch) à diamètre d'ouverture constant. Pour se faire, une série d'expérimentation N°3 de l'annexe B a été effectuée à une température de croissance de

980 °C, pour un temps de croissance de 15 minutes. La croissance a été effectuée sous un flux de HCl/Ga, NH₃, HCl_{add} et H_{2add} de 20 sccm, 300 sccm, 40 sccm et 250 sccm respectivement. Les substrats C1, C2 et C3 utilisés diffèrent seulement par la taille du pitch du masque. Le diamètre de l'ouverture sur le masque est de 200 nm pour les trois échantillons. La figure 2.17 montre les nanofils GaN élaborés sur du GaN patterné avec des distances entre trous de (a) 500 nm, (b) 1 µm et (c) 2 µm. La morphologie des nanofils obtenus par croissance sélective est identique pour tous les nanofils. Tous les nanofils sont hexagonaux adoptant un sommet plat. Nous notons également une bonne sélectivité pour tous les motifs du masque.

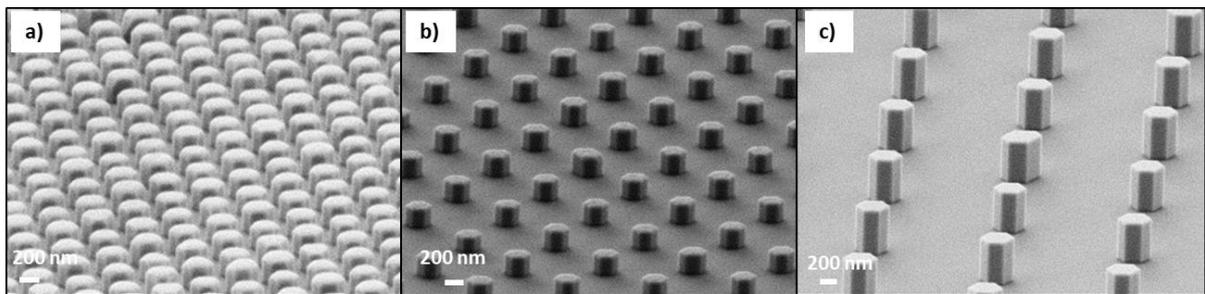


Figure 2.17 : Images MEB montrant les nanofils GaN élaborés avec des pitch sur le masque de : (a) 500 nm, (b) 1 µm et (c) 2 µm. La croissance a été réalisée sur un substrat de GaN/Al₂O₃ à une température de 980 °C pendant 15 minutes.

La variation des hauteurs et diamètres des nanofils GaN obtenus par SAG-HVPE en fonction du pitch a été tracée sur les figures 2.18. Les courbes montrent que lorsque la distance entre les ouvertures du masque augmente de 500 nm à 1 µm, la longueur des nanofils augmente de 200 nm à 240 nm jusqu'à atteindre une valeur de 547 nm pour un pitch de 2 µm.

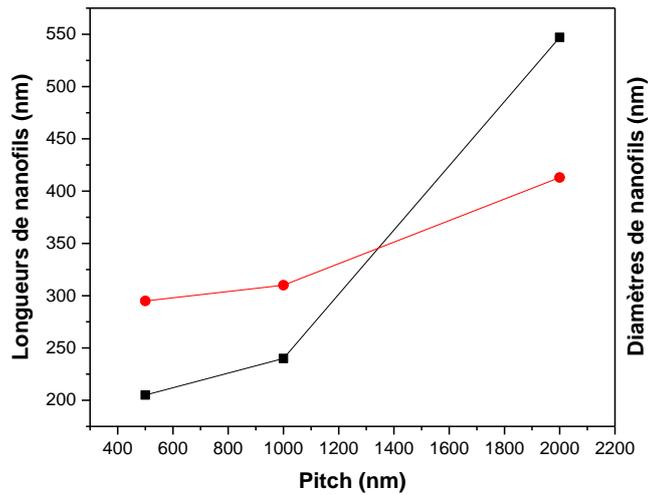


Figure 2.18 : Variation de la hauteur et diamètre de nanofils GaN en fonction du pitch.

En HVPE, la quantité de matière apportée sur la surface du substrat via la phase gazeuse n'est jamais limitée. Cela doit mener à des structures épitaxiées de dimensions indépendantes de la géométrie du masque Ceci n'est pas observé expérimentalement et sera investigué en détails dans la prochaine thèse portant sur la croissance sélective de GaN.

2.2.4 Influence de différents paramètres expérimentaux sur la croissance de nanofils GaN

Afin d'étudier l'influence des paramètres expérimentaux sur les propriétés des nanofils GaN, des études systématiques en fonction de la pression partielle de GaCl (débit de HCl sur la source de Ga), de la température de croissance et de la composition du gaz vecteur ont été effectuées.

2.2.4.1 Etude des nanofils GaN en fonction de la pression partielle GaCl

Comme première étude, il est indispensable de connaître la quantité de matière en élément III (Ga) nécessaire et suffisante pour la croissance sélective des nanofils GaN.

La figure 2.19 montre des images MEB de nanostructures élaborées à différents débits d'entrée en GaCl sur le même substrat C2, expérimentation N°4 de l'annexe B.

A 5 sccm de HCl envoyé sur la source de Ga, des petites nanostructures pyramidales commencent à peine à apparaître dans les trous. La vitesse de croissance des plans m est rapide, donc les facettes latérales n'apparaissent pas. Les facettes qui délimitent les structures sont alors les plans r. En augmentant le débit de HCl/Ga à 10 sccm, les facettes latérales apparaissent, preuve du ralentissement de leurs vitesses de croissance. Cependant, la quantité de GaCl reste toujours insuffisante pour avoir des nanofils de GaN. En augmentant le HCl à 20 sccm, des nanofils réguliers de GaN issus d'une croissance dans les trous sont formés. Nous observons les plans m et le plan c sur tous les nanofils avec une homogénéité parfaite de morphologie. Nous observons aussi une augmentation des diamètres des nanofils par comparaison au cas avec 10 sccm.

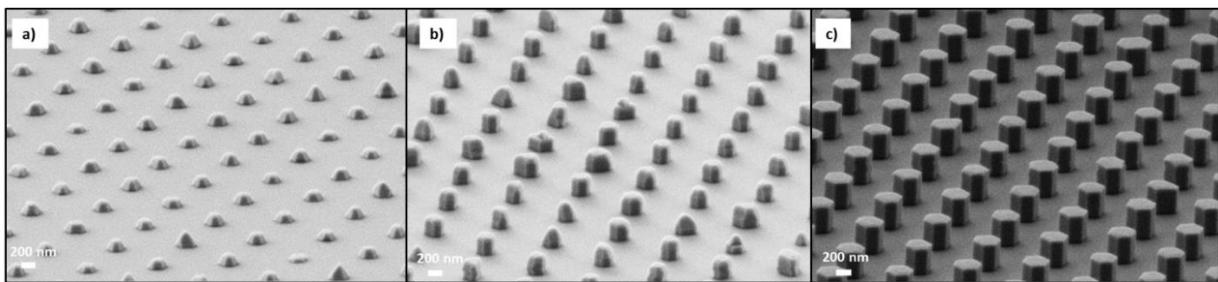


Figure 2.19 : Images MEB de nanofils GaN obtenus pour différents débits de HCl/Ga: (a) 5 sccm, (b) 10 sccm et (c) 20 sccm.

2.2.4.2 Etude des nanostructures GaN en fonction de T

La température de croissance est un facteur décisif des propriétés des nanofils GaN. La figure 2.20, correspondant à l'expérimentation N°5 de l'annexe B, montre une image MEB de nanofils GaN élaborés par HVPE sur un substrat C3 masqué SiN à différentes températures de croissance. Le masque utilisé est caractérisé par des ouvertures de diamètre égale à 200 nm et de pitch égal à 2 μm .

A basse température de 880 °C, un réseau de nanofils très serré est obtenu. Les fils sont très proches les uns des autres. Des piliers coalescés, à la suite d'une large croissance latérale, sont aussi observés sur la figure (a) pour donner suite à une structure totalement coalescée après un temps t plus long de 30 minutes. Cependant, la morphologie obtenue à plus haute température de 930 °C a clairement changé et consiste en des piliers bien séparés. Aucune coalescence n'a été

observée sur le substrat. Les diamètres de ces piliers GaN ont donc diminué en augmentant la température. La température semble donc réduire le diamètre des nanofils à cause de la forte décomposition de GaN par l'hydrogène, présent en plus grande quantité quand la température augmente. Des nanofils de GaN d'une longueur moyenne de 4 μm et de 600 nm de largeur ont été observés, figure (b). En augmentant la température à 955 °C, les fils présentent une longueur plus faible de 1.5 μm en moyenne et de diamètre 470 nm. Moins de dispersion dans les dimensions a été observée en augmentant la température. Une température de 980 °C permet la croissance sélective de nanofils GaN ayant en moyenne une hauteur de 550 nm et un diamètre de 400 nm avec un rapport de forme de 1.4. Une augmentation de la température de croissance conduit donc à la diminution de la longueur des nanofils GaN élaborés et de leurs diamètres.

Nous pouvons également expliquer la diminution de la hauteur des nanofils par la réaction chimique qui peut avoir lieu entre le masque SiN et l'ammoniac NH₃. En effet [36] montre que cette réaction est plus favorable à haute température. Donc si elle existe, elle doit bien empêcher et inhiber la nucléation de nanofils dans les trous d'où l'obtention d'une dimension, plus petite en augmentant la température de croissance.

Dans ces conditions de croissance et de température, nous concluons qu'au-dessous d'une certaine valeur critique de température, une croissance latérale importante a lieu. En augmentant la température, cette croissance latérale diminue et par conséquent un rapport de forme plus important est atteint pour un réseau de nanofils GaN parfaitement sélectif, où toutes les ouvertures du masque sont remplies et tous les nanofils adoptent la même forme et les mêmes caractéristiques. Nos résultats sont en accord en terme de rapport de forme avec plusieurs études qui ont aussi montré qu'une température plus élevée est nécessaire pour augmenter le rapport de forme et l'homogénéité des nanofils GaN [16] [18] [37] [38]. D'autres études affirment aussi ce résultat et montre en plus qu'une température très élevée, au-dessus d'une valeur critique, favorise plutôt la croissance des nanostructures inhomogènes et irrégulières. Dans notre cas, la température maximale a été fixée à 980 °C. D'autres études à plus hautes températures sont nécessaires et à effectuer dans le futur pour examiner l'évolution des morphologies et des dimensions à plus hautes températures et comprendre ainsi les mécanismes mis en jeu.

Contrairement à ce que nous avons démontré, Byung Oh Jung et al [37] ont annoncé que la hauteur des nanofils augmentent avec la température de croissance. La désorption en est la cause. Selon Byung Oh Jung et al, la vitesse de désorption des atomes Ga, qui est accélérée avec la température,

dans le plan m est plus élevée que celle dans le plan c. En plus, une température plus élevée stimule la diffusion surfacique sur le masque des atomes de Ga ce qui génère une augmentation des longueurs des nanofils à la suite d'une concentration plus élevée en espèces. En HVPE, la diffusion des atomes sur le masque est négligée. Donc nous ne retenons pas cet argument dans notre cas. Et contrairement à plusieurs études, une diminution des hauteurs de nanofils est bien logique en HVPE.

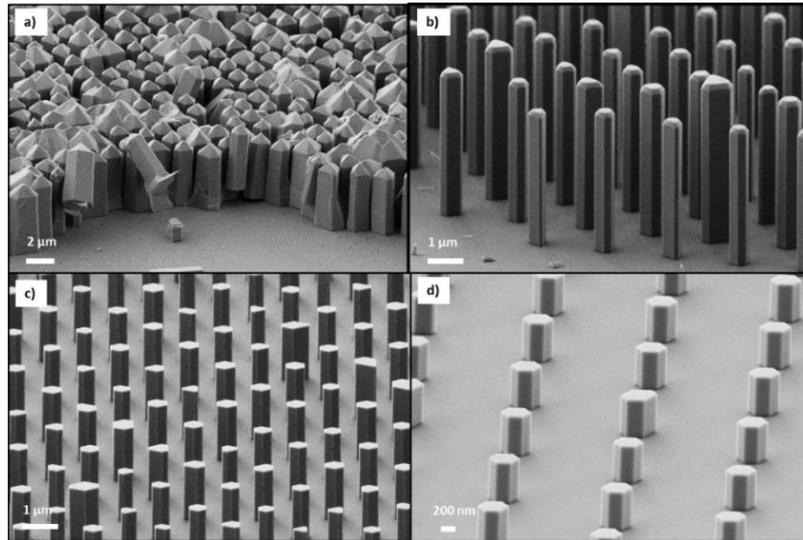


Figure 2.20 : Images MEB de nanofils GaN élaborés par HVPE sur GaN/Al₂O₃ masqué SiN de D=200 nm et P= 2 µm à différentes températures de croissance : (a) 880 °C, (b) 930 °C, (c) 955 °C et (d) 980 °C.

Dans le futur prochain, il est important aussi d'étudier la variation des croissances sélectives de nanofils GaN en fonction de la température pour différentes dimensions d'ouvertures. Il a été déjà montré que pour des ouvertures micrométriques, il est nécessaire de travailler à plus haute température afin d'avoir un réseau de nanofils GaN parfaitement sélectif et surtout afin d'avoir des nanofils identiques de forme hexagonale parfaite.

2.2.4.3 Etude des nanostructures GaN en fonction du gaz vecteur

L'influence de l'hydrogène dans le gaz vecteur sur les caractéristiques structurales et morphologiques des nanofils GaN a été examinée. Nous avons systématiquement fait varier la composition du gaz vecteur dans le réacteur HVPE en changeant le débit d'hydrogène H_{2add} dans

le flux vecteur. Les débits de $H_{2\text{add}}$ utilisées sont : 0 sccm, 250 sccm, 500 sccm et 1000 sccm. Tous les autres débits d'entrée pour la croissance sont maintenus identiques : $NH_3 = 300$ sccm, $HCl/Ga=20$ sccm, $T = 980$ °C et $t = 15$ minutes. La Figure 2.21 montre des croissances localisées de nanofils GaN sur un substrat C2, expérimentations N°6 en annexe B. La croissance sous un flux nul de $H_{2\text{add}}$ génère des piliers de GaN larges, de diamètre 300 nm et de hauteur environ égale à 450 nm (figure 2.21.a). Quand $H_{2\text{add}}$ augmente à une valeur de 250 sccm, la hauteur et le diamètre des nanofils diminuent à une valeur de 250 nm et 200 nm respectivement. Pour $H_{2\text{add}}$ élevé, figure 2.21.d, des nanostructures pyramidales ont été obtenues pour toute la surface de l'échantillon. L'augmentation de la pression partielle de $H_{2\text{add}}$ a donc pour effet de diminuer la croissance latérale des nanofils GaN avec un ralentissement de la vitesse des plans m. De plus, nous remarquons une variation de la terminaison des structures GaN obtenues. Une augmentation de $H_{2\text{add}}$ transforme la morphologie des structures de hexagonales plates à hexagonale prismatique. En effet, l'excès d'espèces H_2 dans le réacteur provoque un ralentissement de la vitesse de croissance des plans r. Le ralentissement des vitesses de croissance des plans m reste négligeable devant celui des plans r. Par conséquent, une variation très légère et presque négligeable du diamètre des structures GaN élaborées est observée sur la courbe en bleu de la figure 2.22. Ce phénomène a déjà été observé dans le cas de la croissance auto-organisée des microstructures GaN [35].

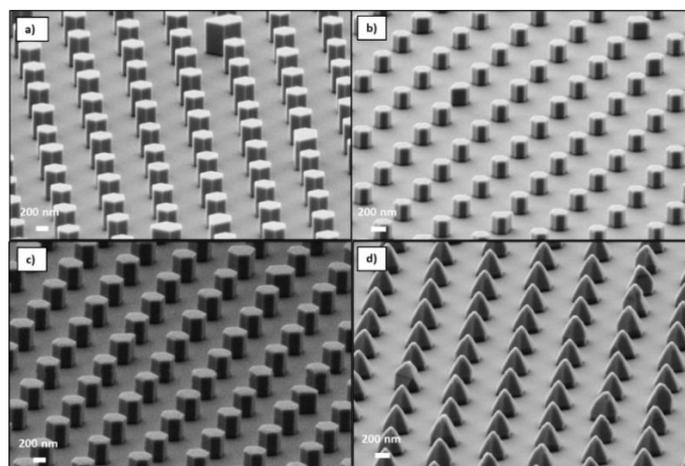


Figure 2.21 : Etude de la croissance de nanofils GaN en fonction du débit de H_2 introduit dans le mélange du gaz vecteur H_2/N_2 : (a) 0 sccm, (b) 250 sccm, (c) 500 sccm et (d) 1000 sccm.

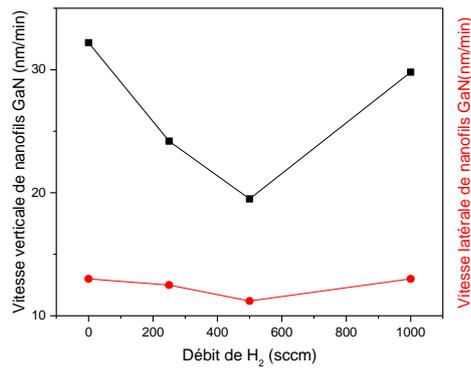


Figure 2.22 : Vitesses de croissance latérale et axiale en fonction du débit d'H₂ introduit dans le gaz vecteur.

2.3 Résultats de la croissance sélective d'InN

Dans cette partie, nous rappelons les substrats utilisés pour la croissance sélective des nanofils InN ainsi que la procédure technique de croissance.

Une étude systématique de croissance de micro et nanostructures InN en fonction de différents paramètres expérimentaux est mise en œuvre. Cette partie a pour but le contrôle et la maîtrise de la phase vapeur dans le réacteur, indispensable, à la réalisation et à la croissance du ternaire InGaIn dans le chapitre suivant.

Le choix des substrats à utiliser pour la croissance des nanofils InN est limité. En effet, comme expliqué dans le chapitre 1, il est important de choisir un substrat ayant un paramètre de maille et un coefficient thermique proche du matériau à croître. Nous rappelons le tableau 1.1 se trouvant dans le chapitre 1 qui présente un résumé des différents substrats. Ainsi, des templates de GaN sont utilisés pour la croissance sélective des nanofils InN. Les substrats de GaN sont patternés par des masques spécifiques de dimensions précises et souhaitées, comme présentés dans le chapitre 1.

L'annexe A présente les caractéristiques des différents échantillons utilisés dans cette partie dédiée à la croissance sélective des nanofils InN.

Une étude de la croissance des nanofils InN, qui a été initiée dans une thèse précédente (thèse M. Zeghouane), a ouvert la voie vers d'autres études complémentaires afin de mieux comprendre la croissance des nanofils InN.

Avant la croissance, et comme expliqué précédemment dans la section 1.7.1 du chapitre 1, les substrats sont introduits dans le réacteur après leur nettoyage. L'azote N_2 est utilisé comme gaz vecteur durant toute la croissance. L' $InCl_3$ est utilisé comme sources de précurseurs en élément III. La température de la zone source est maintenue constante à 440 °C afin d'assurer un rendement constant de la formation des précurseurs d'élément III. La température de croissance, quant à elle, a été variée dans un intervalle entre 620 °C et 690 °C. La température de la zone mélange a été ajustée de manière à assurer l'homogénéité et la stabilité de la phase gazeuse dans la zone dépôt. Comme présentés dans le chapitre 1, des modifications géométriques (positions de sources et profil de températures) ont été apportées au bâti de croissance au début de ma thèse. Les paramètres de croissance utilisés sont donc différents de ceux utilisés par M. Zeghouane. Avant de présenter les études systématiques de la croissance sélective d'InN, une phase de validation de la nouvelle géométrie du réacteur HVPE est indispensable.

2.3.1 Validation de la nouvelle géométrie du réacteur pour la croissance InN

Avant de débiter nos études de croissance sélective des nanofils InN en fonction des différents paramètres expérimentaux, nous avons dans un premier temps vérifié la faisabilité et la validité de croître de l'InN sélectif en utilisant les nouvelles conditions expérimentales, autrement dit après avoir apporté des modifications sur le réacteur HVPE (comme décrit dans la dernière partie du chapitre 1).

Pour se faire, deux substrats de GaN /c- Al_2O_3 ont été placés sur le porte-échantillons dans la zone de dépôt du réacteur. Le premier est un substrat C2 et le deuxième est le C4, décrits tous les deux dans l'annexe A. Des débits d'entrée d'ammoniac NH_3 et d'azote N_2 sur la source $InCl_3$ de 300 sccm et 30 sccm ont été respectivement utilisés. La température de dépôt a été fixée à $T_d = 640$ °C (expérimentations N° 1 dans l'annexe C).

La figure 2.23 représentent des images MEB tiltées à 20 ° des nanofils InN obtenus après 15 minutes de croissance sur des templates GaN ayant des ouvertures de 200 nm (figure 2.23.a) et de 565 nm (figure 2.23.b) sur un masque SiN. On observe dans les deux cas une croissance des nanopiliers d'InN parfaitement sélective quelle que soit la taille de l'ouverture.

Les nanostructures d'InN évoluent suivant l'orientation (0001) par rapport à la surface du substrat GaN. Sur les substrats de petites ouvertures de 200 nm, le diamètre moyen des nanopiliers est de 300 nm indiquant l'existence d'une croissance radiale qui n'est pas très élevée.

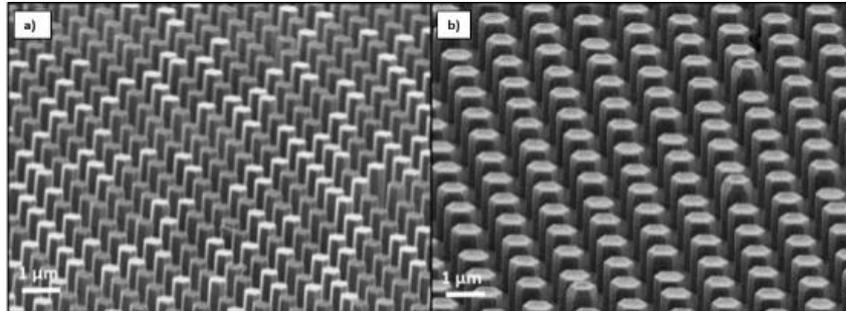


Figure 2.23 : Images MEB tiltées à 20 ° des nanofils InN sur des templates GaN (0001) masqué par des ouvertures de (a) 200 nm et (b) 565 nm sur un masque SiN.

Concernant la longueur, les nanopiliers font en moyenne 2 μm . Les nanostructures élaborées sur les templates GaN ayant des ouvertures de 565 nm, possèdent un rapport de forme de 2,2 correspondant à un diamètre et longueur moyens de 2.5 μm et 2 μm respectivement.

Nous validons alors la faisabilité de la croissance de nanofils InN, après modifications de la géométrie du réacteur. L'homogénéité et la sélectivité des croissances sont quasi-parfaites sur les deux échantillons.

2.3.2 Croissance des nanofils InN sur différents substrats

Dans cette partie, nous allons tenter d'isoler le rôle fondamental du substrat sur la croissance des nanofils d'InN.

Tout d'abord, une croissance d'InN sélective a été effectuée sur un substrat GaN/c-Al₂O₃ qui est notre substrat modèle que nous utilisons le plus souvent pour la croissance HVPE des nitrures à l'IP (expérimentation N°2 dans l'annexe C). Ce template est le C3 (voir annexe A) masqué avec du SiN d'ouvertures de 200 nm espacées de 2 μm . Comme démontré dans la section précédente, l'InN sur un substrat de GaN/Al₂O₃ montre une bonne sélectivité et uniformité tout le long du substrat (voir figure 2.24.b). Une comparaison avec la croissance sur un substrat de GaN/Si, nommé A1 (annexe A), pour laquelle des conditions de croissance similaires à N°2 (annexe C)

sont utilisées, est présentée dans la figure 2.24.c. Cette dernière nous montre également des nanostructures InN poussant seulement dans les trous du masque perpendiculairement à la surface du GaN.

Ce résultat permet de conclure que la nature du substrat (Saphir ou silicium) n'impacte pas visiblement la croissance des nanostructures InN.

Un autre substrat, le D dans l'annexe A, a été essayé afin de confirmer que la nature du substrat utilisé n'influence pas le résultat de la croissance. Ce substrat est constitué d'AlN déposé sur un wafer de silicium (substrat D, annexe A). Les nanofils InN présentent la même morphologie que les nanofils élaborés sur les deux substrats précédents et ne diffèrent des autres nanostructures en aucun point.

Nous avons donc démontré par ces expériences de croissance sélective d'InN que la nature du substrat n'a aucun impact apparent sur le processus de croissance des nanofils, la sélectivité, l'homogénéité et l'orientation des nanofils. Cette indépendance de la nature du substrat par la croissance suivant le mode Volmer-Weber peut être expliqué par le fait que l'énergie du système est favorable pour que le matériau élaboré (InN) ne mouille pas le substrat. La croissance donc se fait par dépôt d'îlots dans les trous. Par conséquent, même en utilisant un substrat d'AlN ou GaN, qui possèdent un désaccord de maille de 13.7 % et 11 % respectivement avec l'InN, ce décalage reste suffisamment important pour assurer la nucléation de Volmer-Weber dans les ouvertures du masque.

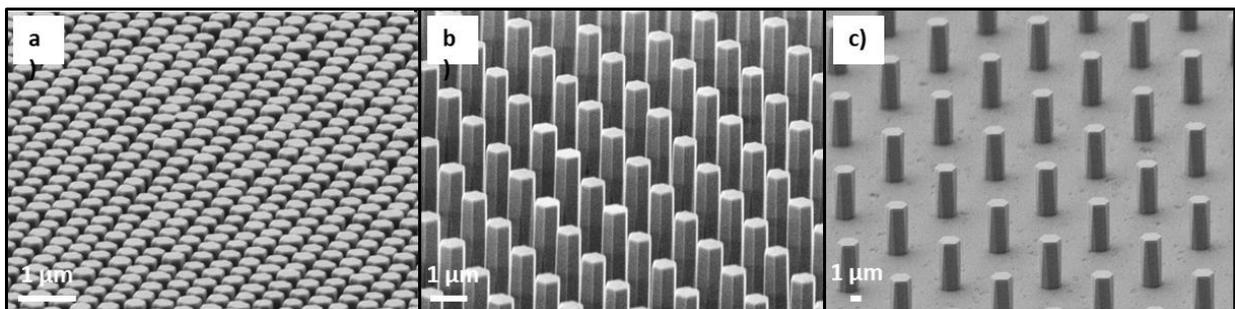


Figure 2.24 Images MEB de nanofils InN élaborés sur différents substrats : (a) Substrat de AlN/Si, (b) substrat de GaN/Al₂O₃ et (c) substrat de GaN/Si.

En plus des interprétations faites précédemment suite à l'expérimentation N°2 de l'annexe C, par rapport à la nature du substrat utilisé pour la croissance sélective d'InN, nous avons eu aussi

l'opportunité de tirer d'autres conclusions de la même étude. Comme observé dans la figure 2.24, les essais de croissance ont été faits sur des masques de différentes dimensions D et P. Nous avons essayé des trous de 200 nm de diamètre D (figure 2.24 (a-b)) et d'autres de diamètre D égale à 1 μm (figure 2.24.c). Les pitch sont égaux à 500 nm, 2 μm et 10 μm respectivement pour les figures 2.24.a, 2.24.b et 2.24.c.

Notons tout d'abord une très bonne sélectivité pour des diamètres de 200 nm ainsi que pour les diamètres supérieurs de 1 μm et ce quels que soient le diamètre des trous et le pitch du masque. La croissance localisée est favorisée avec une absence totale de nucléation sur le masque pour les trois configurations du masque. Ces résultats confirment que l'homogénéité et la sélectivité de la croissance des nanofils InN ne dépendent pas des dimensions de masques.

2.3.3 Croissance de nanofils InN sur différentes natures de masques

Des essais de croissance sélective d'InN, expérimentation N°3 de l'annexe C, ont été aussi effectués sur un autre type de masque qui est le SiO_2 (substrats A3 et B1 dans l'annexe A). Les deux substrats présentent les mêmes dimensions de masques sauf qu'ils ne proviennent pas du même fournisseur.

Une croissance sélective très réussie est démontrée sans nucléation sur le masque. La figure 2.25 confirme que la nature du masque n'affecte pas la sélectivité et ni la reproductibilité de la croissance des nanostructures entre un trou et son voisin. La morphologie sur les deux substrats consiste en un microfil vertical avec un sommet hexagonal plat de facette supérieure.

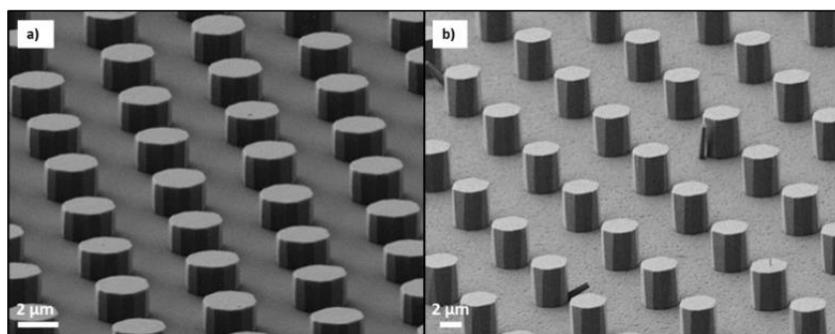


Figure 2.25 : Images MEB de réseaux de microfils InN sur (a) substrat B1 et (b) substrat A3 masqués SiO_2 .

2.3.4 Variation de nanofils InN en fonction des dimensions de masque (diamètre et pas entre ouvertures)

i) Evolution de la morphologie en fonction du pas à diamètre constant

Afin de juger si le pitch peut impacter ou non la croissance sélective de nanofils InN, différents pas ont été réalisés sur trois templates GaN/c-Al₂O₃. Le diamètre des trous pour ces derniers a été fixé à 200 nm. Les conditions de croissance pratiquées pour la croissance sélective des nanofils InN ne sont pas très différentes de celles employées précédemment dans l'expérimentation N°3 de l'annexe C. Un flux d'entrée d'NH₃ de 300 sccm et d'azote N₂ de 30 sccm ont été adoptés pour une durée de 30 minutes de croissance sur 3 types de substrats qui sont C1, C2 et C4, voir annexe A et expérimentations N°4 dans l'annexe C résumant toutes les expérimentations d'InN à la fin de ce manuscrit. La figure 2.26 montre des croissances localisées de nanofils InN obtenues pour des masques patternés avec des trous de 200 nm espacés de 500 nm (a), 1 μm (b) et 2 μm (c). Une croissance localisée des nanofils InN bien respectée est observée sur les différents substrats.

Nous constatons aussi que les structures épitaxiées présentent toutes la même morphologie. Que ce soit pour une distance de 500 nm, 1 μm ou 2 μm entre trous, les nanofils InN poussent verticalement et d'une manière homogène dans toutes les ouvertures du masque. Nous soulignons aussi que pour les différents pitch, aucune coalescence des nanostructures n'est constatée. Cela signifie que la croissance latérale des nanofils InN n'est pas élevée.

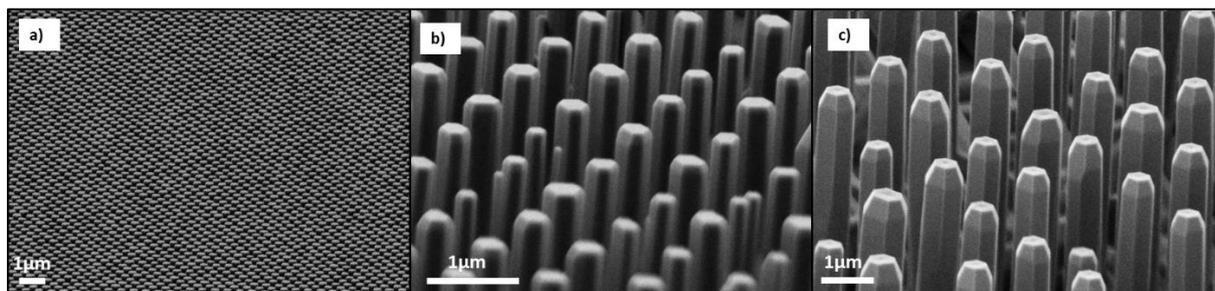


Figure 2.26 : Images MEB de nanofils InN obtenus par croissance sélective sur diamètre constant d'ouvertures de masque égal à 200 nm et à différentes valeurs de pitch : (a) 500 nm, (b) 1 μm et (c) 2 μm .

Afin de mieux visualiser l'effet du pitch sur les dimensions des fils InN élaborés par HVPE sur un masque SiN, la longueur et le diamètre des nanofils ont été tracés sur la figure 2.27. Les vitesses axiales sont aussi montrées dans la figure 2.28.

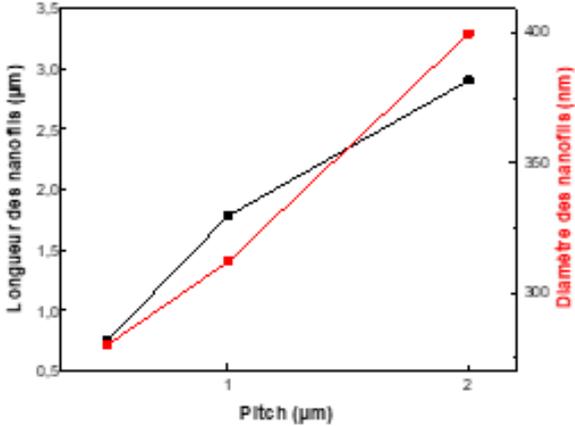


Figure 2.27: Variation de la longueur (en noir) et diamètre (en rouge) de nanofils InN en fonction du pitch.

La figure 2.27 montre ainsi que lorsque le pitch augmente de 500 nm à 1 μm, les nanofils croissent axialement de 750 nm à 1,78 μm, correspondant à une augmentation de la vitesse axiale de 25 nm/min à 59 nm/min comme montré sur la courbe 2.28. Un doublement de la distance entre les ouvertures entraîne une augmentation supplémentaire de la hauteur des nanofil InN. Les hauteurs sont ainsi comprises entre 2,8 μm et 3 μm et ont une vitesse axiale d'environ 100 nm/min pour un pitch de 2 μm.

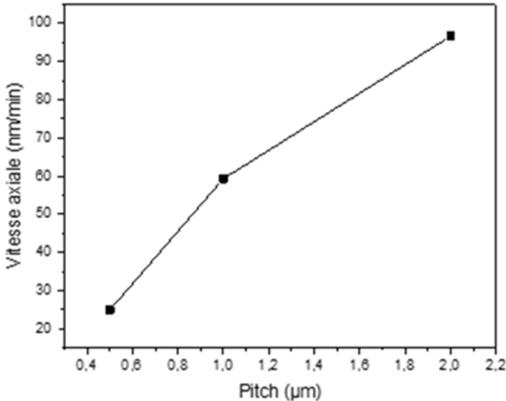


Figure 2.28 : Evolution de la vitesse axiale des nanofils InN en fonction du pitch.

S'agissant du diamètre des nanostructures en fonction du pitch du masque, la figure 2.27 montre que la largeur des nanofils InN augmente également de manière très légère. La vitesse de croissance radiale varie en fonction du pitch entre trous de 9 nm/min à 10 nm/min jusqu'à atteindre 13 nm/min. Ces observations indiquent que la croissance latérale des nanofils InN reste très faible et n'est pas impactée par le pitch. Le tableau 2.1 résume les observations obtenues et issues de l'étude des nanofils InN en fonction du pitch du masque.

Pitch	Longueur	Diamètre	Vitesse axiale suivant (0001)	Vitesse radiale (m)
500 nm	750 nm	280 nm	25 nm/min	9 nm/min
1 μm	1780 nm	312 nm	59 nm/min	10 nm/min
2 μm	2900 nm	400 nm	97 nm/min	13 nm/min

Tableau 2.1 : Variations de la longueur, du diamètre et des vitesses axiale et latérale des nanofils InN en fonction du pitch.

Pour un pitch de 500 nm, la morphologie des nanofils élaborés en croissance sélective est similaire d'un nanofil à l'autre. Tous les nanofils présentent 6 facettes latérales $\{10-10\}$ et une facette supérieure du type $c\{0001\}$. Cependant, l'image 2.29.b, correspondant à un pitch de 1 μm, montre que les nanofils possèdent toujours les facettes latérales $\{10-10\}$ avec cette fois-ci l'apparition légère des facettes $r\{1-10-1\}$. Les nanostructures présentent la facette $c\{0001\}$ en leur sommet. Cette dernière est moins développée pour ce pitch de 1 μm comparé à celui de 500 nm. Le même comportement est observé pour les nanofils élaborés sur un masque avec un pitch plus grand de 2 μm : présence des six facettes latérales $\{10-10\}$, de facettes $r\{1-10-1\}$ et d'une facette $c\{0001\}$ au sommet de la structure. Pour ce pitch de 2 μm, un développement des facettes $r\{1-10-1\}$ au détriment de la face c est remarqué.

Ces trois morphologies des nanofils InN observées peuvent être expliquées par la variation de la vitesse de croissance des différentes facettes en fonction du pitch utilisé.

En effet, en épitaxie les facettes ayant des faibles vitesses de croissance apparaissent contrairement aux facettes avec des grandes vitesses de croissance qui elles disparaissent. Ceci est en accord avec

nos résultats de la figure 2.26. Pour un pitch de 500 nm, le nanofil adopte une morphologie hexagonale avec une facette supérieure plate (facette c). Cette dernière qui est large devrait alors avoir une plus faible vitesse comparée à celle de la facette c dans le cas d'un pitch de 1 μm (facette c plus étroite). Alors d'après notre étude, la vitesse de la facette c {0001} croît si le pitch augmente engendrant ainsi sa disparition. Pour les facettes de type r {1-10-1}, les vitesses de croissance diminuent en fonction du pitch, elles apparaissent donc plus développées pour un pitch plus grand.

ii) Evolution en fonction du diamètre d'ouvertures à pas constant

Dans le but de visualiser l'effet du diamètre des trous du masque sur l'élaboration sélective de nanofils InN, une croissance a été réalisée sur un même substrat patterné avec un masque spécifique, le C5 dans l'annexe A. Ce dernier se présente comme un ensemble de deux réseaux hexagonaux ayant deux diamètres différents et un pitch constant. La figure 2.29.a montre une image MEB des deux sous-réseaux d'ouvertures de diamètre de 185 nm et de 425 nm. La croissance sélective de nanofils InN a été réalisée dans les conditions standard de flux de gaz et de températures. La figure 2.29, expérimentations N°5 dans l'annexe C, présente les nanofils InN après une croissance de 30 minutes.

Comme observé sur cette figure, les nanofils poussent toujours perpendiculairement au substrat. La hauteur des fils n'est cependant pas identique pour les deux diamètres. Ceux dans les ouvertures de 425 nm sont plus longs que ceux des ouvertures de 185 nm. Autrement dit, la longueur des nanofils augmentent avec le diamètre des trous. Le rapport des diamètres entre ouvertures est d'environ 2, c'est ce qu'on observe aussi expérimentalement entre hauteurs des fils élaborés sur les ouvertures de 425 nm et les fils élaborés sur les trous de 185 nm.

Cela revient à dire qu'à un instant t, le nombre d'atomes qui atteint l'ouverture de 425 nm et participant à la croissance du nanofil est plus élevé que celui qui arrive dans la plus petite ouverture. Ce phénomène est négligé en HVPE puisque nous n'avons pas de diffusion surfacique des atomes sur le masque.

En théorie, la matière déposée dans les ouvertures ne provient que de la phase vapeur. Ceci n'est pas observé sur la figure 2.29. Pour deux diamètres d'ouvertures donnés, à un même stade de nucléation (même hauteurs), la somme des surfaces latérales est plus grande pour les nanofils qui croissent dans les grandes ouvertures. Les vitesses axiales sont plus grandes pour des fils de grande

circonférence. Il n'est donc pas possible que cette différence des hauteurs des nanofils soit due à une diffusion des atomes inter-facettes (des plans m vers le plan c) comme observé pour la croissance de nanofils GaN par MOVPE [39]. Nous supposons, à ce stade d'étude que la croissance sélective de nanofils InN sur les petits diamètres est bloquée par des espèces inconnues jusqu'à présent. Ce phénomène de blocage est aussi observé dans le cas de la croissance sélective de nanofils GaN synthétisés sur des petites ouvertures (études en cours).

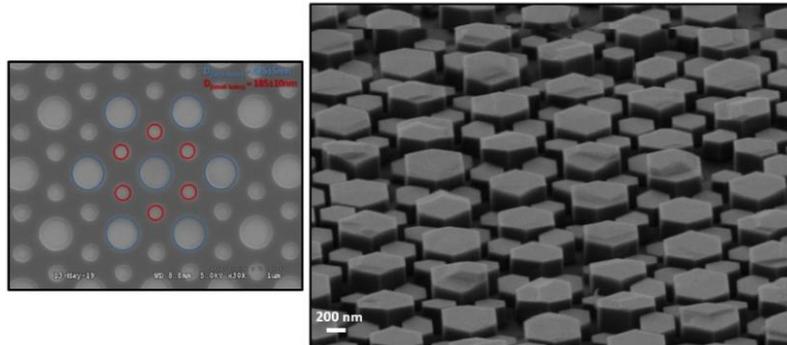


Figure 2.29 : (a) Image MEB du masque, on observe les deux réseaux d'ouvertures de diamètre 185 nm (en rouge) et 425 nm. (en bleu), (b) image MEB des nanofils InN élaborés sur le masque de la figure (a).

2.3.5 Etude des microstructures en fonction du temps de croissance

Le temps de croissance semble être un facteur important dans l'étude de la croissance sélective des nanofils InN. La figure 2.30, correspondant à l'expérimentation N°6 de l'annexe C, montre des image MEB de nanofils InN élaborés sur un substrat A3 masqué SiO_2 ($D= 2 \mu\text{m}$ et $P= 6 \mu\text{m}$) à différents temps de croissance : 5 min, 10 min, 15 min et 20 min.

Pour un temps court de 5 minutes, figure (a), nous observons quelques nanofils poussant dans les trous du masque d'une façon sélective. Les ouvertures ne sont pas toutes remplies. Après 10 minutes de croissance, les ouvertures commencent à se remplir, on observe plusieurs nanofils par trou. En augmentant le temps de croissance, des microfils commencent à se développer par coalescence des nanofils. Au bout de 20 minutes de croissance, des microfils entiers sont formés avec la coalescence totale des différents nanofils par ouverture. Les microfils synthétisés sont perpendiculaires à la surface du substrat et de forme hexagonale plate. Les microfils présentent 12

facettes résultant d'après nos observations de la coalescence des plusieurs nanofils dans la même ouverture. Nous avons schématisé le mécanisme de croissance dans la figure 2.31.

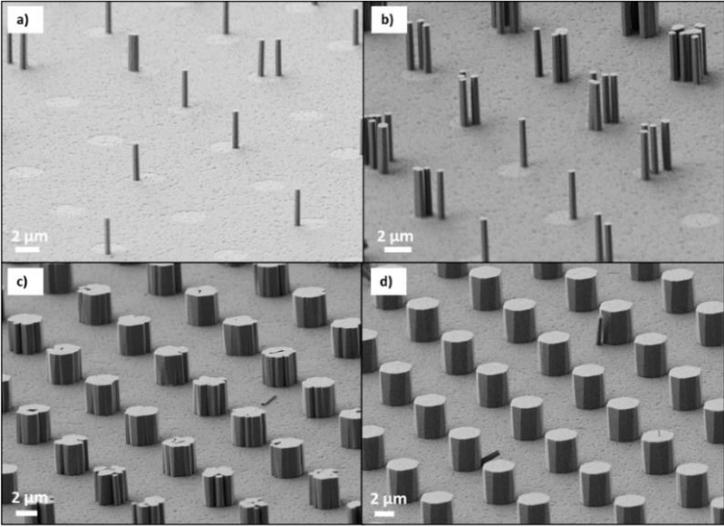


Figure 2.30 : Images MEB des croissances InN élaborés sur GaN/Si (111) en fonction du temps.

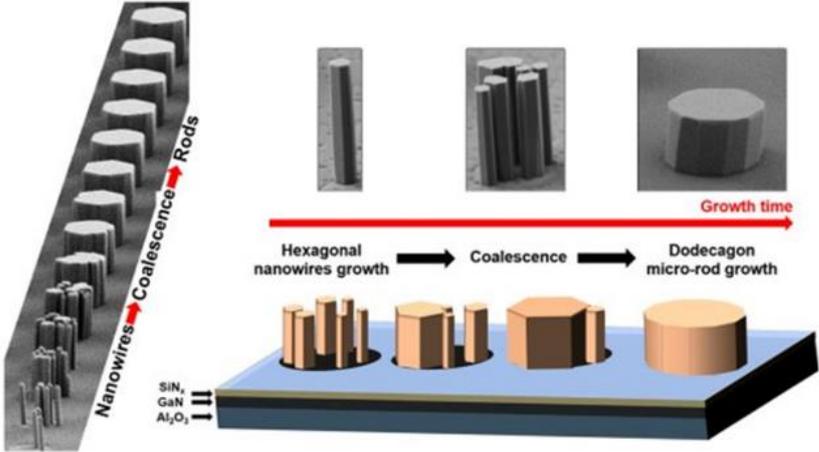


Figure 2.31 : schématisation de la croissance des microfils InN dans des ouvertures micrométriques. De la croissance de plusieurs nanofils par ouverture jusqu'à coalescence totale pour former un microfil entier après un plus long temps de croissance.

2.3.6 Etude des nanostructures InN en fonction de la température

Comme déjà mentionné, la température de croissance influe sur la croissance en termes de morphologie de nanofils et de vitesse de croissance. Donc faire varier la température de croissance permet d'accéder à la compréhension des mécanismes de croissance mis en jeu. Pour cette étude, l'effet de la température de croissance a été étudié pour les quatre températures suivantes : 620 °C, 640 °C, 660 °C et 690 °C. Nous rappelons que nous sommes limités en termes de température pour la croissance d'InN compte-tenu de sa faible température d'évaporation. Des diamètres d'ouvertures de 1.5 μm et un pitch de 4 μm ont été choisis (template A2 dans l'annexe A). La figure 2.32 regroupe les images MEB montrant l'effet de la température sur la croissance sélective de nanofils InN après 30 minutes de croissance. Les longueurs et les diamètres de nanofils InN élaborés et extraits des images MEB sont tracés sur la courbe de la figure 2.33.

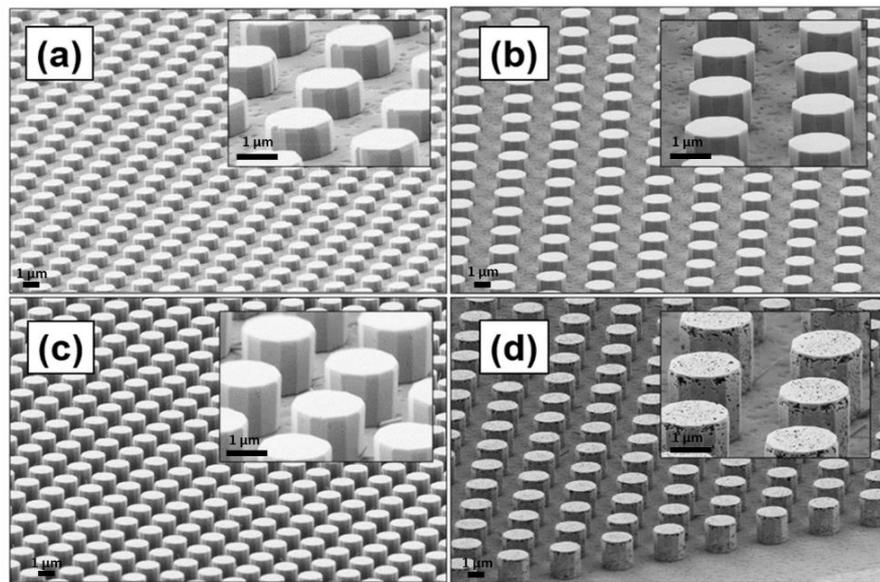


Figure 2.32 : Images MEB de piliers InN sur GaN/Si (111) à différentes températures de croissance (a) 620 °C, (b) 640 °C (c) 660 °C et (d) 690 °C.

Pour une température de croissance de 620 °C, la longueur des nanofils InN est en moyenne de 1.2 μm correspondant à une vitesse axiale de 40 nm/min. La hauteur des nanofils atteint 2 μm ,

correspondant à une vitesse axiale de 66 nm/ min, pour une température de 640 °C. La longueur des nanofils et leur vitesse de croissance augmentent encore jusqu'à 3 µm et 100 nm/min respectivement en augmentant la température à 660 °C. Lorsque la température est égale à 690 °C, la hauteur des nanofils commence à diminuer et par conséquent leur vitesse axiale également. A très hautes températures de 690 °C, la désorption de espèces est favorisée par rapport à la croissance et l'adsorption des espèces. En plus, la décompositions d'InN est favorisée en raison de la faible liaison In-N à haute température.

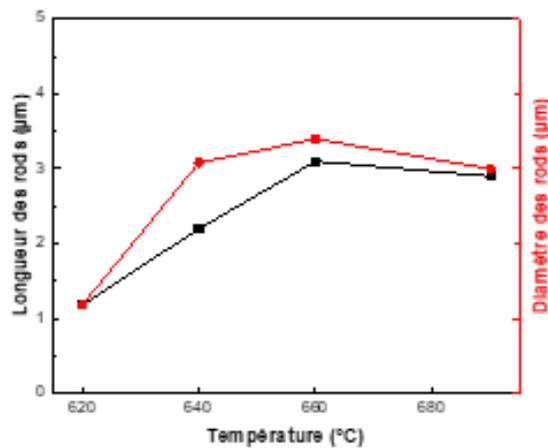


Figure 2.33 : Variation des longueurs et diamètres des piliers InN, présentés dans la figure 2.38 en fonction de la température de croissance allant de 620 °C à 690 °C.

Le mécanisme de croissance des microfils dans les ouvertures micrométriques repose sur la coalescence de plusieurs nanofils dans une seule ouverture. Cette coalescence constitue un obstacle pour l'obtention de microfils de bonnes qualités cristallines. Ainsi, la croissance des structures du ternaire InGaN sera étudiée pour des ouvertures nanométriques.

2.3.7 Caractérisation optique des micro et nanofils InN

2.3.7.1 Nanofils InN

Les nanofils InN élaborés sur un substrat C1 (SiN/GaN/Al₂O₃) ont été caractérisés optiquement par photoluminescence à l'Institut Pascal en collaboration avec l'équipe de spectroscopie optique (OSS). Une excitation laser, caractérisée par une longueur d'onde de 780 nm et un spot de diamètre

de 200 μm est choisie, la puissance est de 100 mW. L'expérimentation de PL est réalisée à une température de 5 K. La figure 2.34 montre les spectres PL des nanofils InN élaboré sur C1. Les deux spectres en PL correspondent aux mesures effectuées sur deux positions différentes sur l'échantillon.

Ces spectres PL montrent la présence d'un pic de photoluminescence avec la coupure du détecteur à 1600 nm. Le signal, qui est large, se situe à une longueur d'onde d'environ 1425 nm correspondant à une énergie d'émission d'InN 0.87 eV. Sur les deux spectres nous observons une déformation du signal autour de 1400 nm (0.89 eV) et qui est attribué à l'absorption de l'eau. Un épaulement est observé à 0.78.

Comme présenté dans la figure 2.34, les deux spectres mesurés dans deux positions sur le substrat se superposent. Cela montre l'homogénéité du comportement PL des nanofils le long du substrat. Un décalage vers les hautes énergies de l'émission des nanofils par rapport à la valeur de la littérature pour le gap InN qui est de 0.692 eV [40] est observé. Ce décalage du pic vers les hautes énergies par rapport à la littérature peut être associé à des effets de contraintes dans les nanofils InN. Ce shift peut être aussi attribué au dopage n non intentionnel. En effet, plusieurs groupes de recherche [41] [42] ont montré que l'InN peut être dopé par des impuretés comme l'oxygène et le carbone puisque l'incorporation de ces derniers est beaucoup plus facile dans le binaire InN à cause de la faible température de croissance.

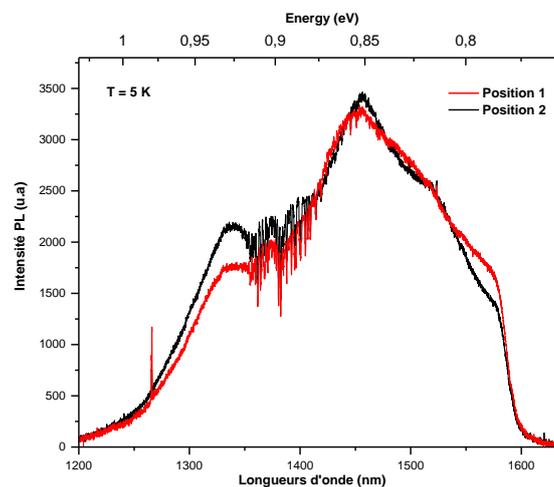


Figure 2.34 : Spectres de photoluminescence à 5 K des nanofils InN obtenus dans deux positions différentes sur le même substrat GaN/Al₂O₃ avec un masque d'ouvertures de 200 nm.

2.3.7.2 Comparaison en PL entre microfils et nanofils

Comme présenté précédemment dans ce chapitre, et en plus des croissances sélectives de nanofils InN élaborés par HVPE, des microfils InN ont été synthétisés sur des templates d'ouvertures micrométriques. Des mesures de PL ont été alors réalisées sur ces microfils InN.

La figure 2.35 montre les spectres PL mesurés pour deux dimensions d'ouvertures : ouvertures nanométriques de 200 nm (montrée déjà dans la section précédente) et ouvertures micrométriques de 1.5 μm . Pour les deux types de structures élaborées d'InN, un pic large est présent avec une coupure du détecteur à 1600 nm. Le signal correspondant aux microfils InN présente également un pic très large situé autour de 0.9 eV. On remarque aussi la présence d'un épaulement sur son flanc « basses énergies » situé à 0,78 eV. Ce dernier est aussi présent sur le spectre correspondant aux nanofils.

La largeur du signal émis par les microfils par rapport aux nanofils InN peut être expliqué par la présence de plus de défauts dans ces structures micrométriques. Nous avons, en effet, démontré précédemment dans ce même chapitre que le microfil InN élaboré par la croissance sélective est le résultat de la coalescence de plusieurs nanofils poussant dans la même ouverture et finissant par coalescer. Ce phénomène de coalescence engendre ainsi la création de défauts dans la structure micrométrique et c'est ce qui peut expliquer par conséquent la présence d'un pic large, voir un peu décalé en énergie et décalé par rapport à celui de nanofils InN.

Nous précisons que ces expérimentations ont été réalisées sur un nouveau banc de photoluminescence monté récemment à l'Institut Pascal par l'équipe de spectroscopie optique.

Ces résultats préliminaires nous ont permis d'avoir une idée sur la qualité cristalline de microfils InN doit être améliorée au futur. L'amélioration de la qualité cristalline des nanofils est en effet nécessaire pour mieux comprendre et appréhender les mécanismes conduisant à l'émission des nanofils (position du gap du matériau, impuretés, contraintes).

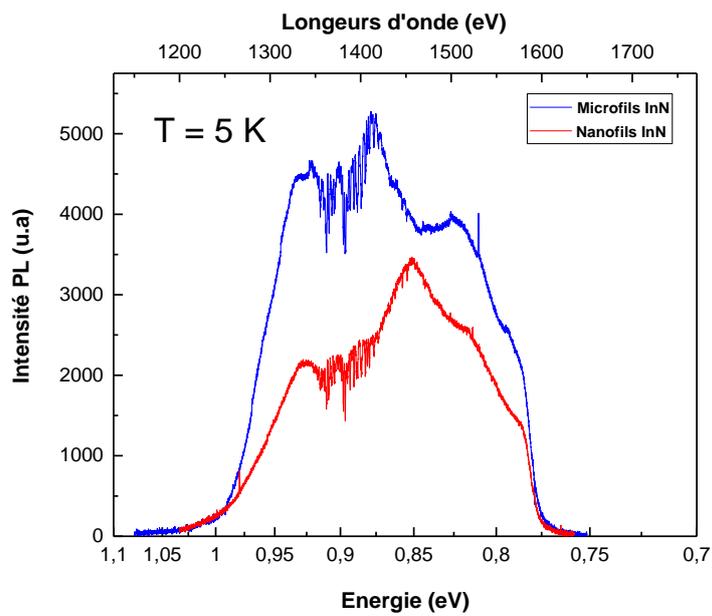


Figure 2.35 : Spectres de photoluminescence à 5 K des microfils et nanofils InN.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de la croissance sélective des nanofils d'GaN et d'InN par HVPE. Les deux types de croissance ont été mises en œuvre sur différentes natures de substrats.

Pour le GaN, nous avons montré la faisabilité de la croissance sélective de nanofils sur différents types de substrats et nous sommes pionniers dans ce domaine. Les études systématiques ont été effectuées sur des ouvertures de masque de 200 nm. La température de croissance, le flux du gaz vecteur, la quantité de GaCl d'entrée et les dimensions de masque ont été vairés pour suivre l'évolution des nanofils en termes de dimensions et morphologies.

Pour l'InN, nous avons démontré la croissance sur deux types de masque (SiN et SiO₂). La morphologie et les dimensions des nanofils dépendent très fortement de la température de croissance et des dimensions de masque utilisées (pitch et diamètre d'ouvertures). Des caractérisations structurales sont ainsi nécessaires au futur pour la détection de la qualité cristalline des nanofils homogènes obtenus.

Les paramètres de croissance des deux binaires GaN et InN ont été étudiés dans le but de déterminer les conditions expérimentales nécessaires à la croissance sélective du ternaire InGaN sous formes de nano et microfils. Cette étude fait l'objet du chapitre suivant.

Bibliographie du chapitre 2

- [1] Z. Gacevic, D. Gomez Sanchez, and E. Calleja, "Formation mechanisms of GaN nanowires grown by selective area growth homoepitaxy," Nano letters, vol. 15, no. 2, pp. 1117-1121, 2015.
- [2] T. Kano, J. Yoshida, R. Miyagawa, Y. Mizuno, T. Oto, and K. Kishino, "GaN nanocolumn arrays with diameter < 30 nm prepared by two-step selective area growth," Electronics Letters, vol. 51, no. 25, pp. 2125-2126, 2015.
- [3] A. Bengoechea-Encabo, F. Barbagini, S. Fernandez-Garrido, J. Grandal, J. Ristic, M. A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, U. Jahn, E. Luna, and A. Trampert, "Understanding the selective area growth of GaN nanocolumns by MBE using Ti nanomasks," Journal of Crystal Growth, vol. 325, no. 1, pp. 89-92, 2011.
- [4] T. Schumann, T. Gotschke, F. Limbach, T. Stoica, and R. Calarco, "Selective-area catalyst-free MBE growth of GaN nanowires using a patterned oxide layer," Nanotechnology, vol. 22, no. 9, p. 095603, 2011.
- [5] J. Kruse, L. Lymperakis, S. Eftychis, A. Adikimenakis, G. Doundoulakis, K. Tsagaraki, M. Androulidaki, A. Olziersky, P. Dimitrakis, V. Ioannou-Sougleridis, P. Normand, T. Koukoulou, T. Kehagias, P. Komninou, G. Konstantinidis, and A. Georgakilas, "Selective-area growth of GaN nanowires on SiO₂-masked Si (111) substrates by molecular beam epitaxy," Journal of Applied Physics, vol. 119, p. 224305, 06 2016.
- [6] K. A. Bertness, A. W. Sanders, D. M. Rourke, T. E. Harvey, A. Roshko, J. B. Schlager, and N. A. Sanford, "Controlled nucleation of GaN nanowires grown with molecular beam epitaxy," Advanced functional materials, vol. 20, no. 17, pp. 2911-2915, 2010.
- [7] M. D. Brubaker, S. M. Duff, T. E. Harvey, P. T. Blanchard, A. Roshko, A. W. Sanders, N. A. Sanford, and K. A. Bertness, "Polarity-controlled GaN/AlN nucleation layers for selective-area growth of GaN nanowire arrays on Si (111) substrates by molecular beam epitaxy," Crystal Growth & Design, vol. 16, no. 2, pp. 596-604, 2016.
- [8] F. Schuster, M. Hetzl, S. Weiszer, J. A. Garrido, M. De La Mata, C. Magen, J. Arbiol, and M. Stutzmann, "Position-controlled growth of GaN nanowires and nanotubes on diamond by molecular beam epitaxy," Nano letters, vol. 15, no. 3, pp. 1773-1779, 2015.
- [9] P. Deb, H. Kim, V. Rawat, M. Oliver, S. Kim, M. Marshall, E. Stach, and T. Sands, "Faceted and vertically aligned GaN nanorod arrays fabricated without catalysts or lithography," Nano Letters, vol. 5, no. 9, pp. 1847-1851, 2005.

- [10] S. D. Hersee, X. Sun, and X. Wang, "The controlled growth of GaN nanowires," Nanoletters, vol. 6, no. 8, pp. 1808-1811, 2006.
- [11] Z. Gacevic, D. Gomez Sanchez, and E. Calleja, "Formation mechanisms of GaN nanowires grown by selective area growth homoepitaxy," Nano letters, vol. 15, no. 2, pp. 1117-1121, 2015.
- [12] A. Debald, S. Kotzea, H. Ahmadsad, M. Heuken, H. Kalisch, and A. Vescan, "Selective-area growth study of GaN micropillars for quasi-vertical schottky diodes," Semiconductor Science and Technology, vol. 36, no. 3, p. 034005, 2021.
- [13] K. Choi, M. Arita, and Y. Arakawa, "Selective-area growth of thin GaN nanowires by MOCVD," Journal of Crystal Growth, vol. 357, pp. 58-61, 2012.
- [14] W. Bergbauer, M. Strassburg, C. Kölper, N. Linder, C. Roder, J. Lähnemann, A. Trampert, S. Fündling, S. Li, H. Wehmann et al., "Continuous-flux MOVPE growth of position-controlled N-face GaN nanorods and embedded InGaN quantum wells," Nanotechnology, vol. 21, no. 30, p. 305201, 2010.
- [15] P. Vennéguès, B. Beaumont, S. Haffouz, M. Vaille, and P. Gibart, "Influence of in situ sapphire surface preparation and carrier gas on the growth mode of GaN in MOVPE," Journal of crystal growth, vol. 187, no. 2, pp. 167-177, 1998.
- [16] S. Adhikari, M. Lysevych, C. Jagadish, and H. H. Tan, "Selective area growth of GaN nanowire : Partial pressures and temperature as the key growth parameters," Crystal Growth & Design, vol. 22, no. 9, pp. 5345-5353, 2022.
- [17] B. Alloing and J. Zúñiga-Pérez, "Metalorganic chemical vapor deposition of GaN nanowires : from catalyst-assisted to catalyst-free growth, and from self-assembled to selective-area growth," Materials Science in Semiconductor Processing, vol. 55, pp. 51-58, 2016.
- [18] P.-M. Coulon, B. Alloing, V. Brändli, D. Lefebvre, S. Chenot, and J. Zúñiga-Pérez, "Selective area growth of Ga-polar GaN nanowire arrays by continuous-flow MOVPE : A systematic study on the effect of growth conditions on the array properties," Physica Status Solidi (b), vol. 252, no. 5, pp. 1096-1103, 2015.
- [19] P.-M. Coulon, B. Alloing, V. Brändli, P. Vennéguès, M. Leroux, and J. Zúñiga-Pérez, "Dislocation filtering and polarity in the selective area growth of GaN nanowires by continuous-flow metal organic vapor phase epitaxy," Applied Physics Express, vol. 9, no. 1, p. 015502, 2015.

- [20] E. Calleja, J. Ristić, S. Fernández-Garrido, L. Cerutti, M. Sánchez-García, J. Grandal, A. Trampert, U. Jahn, G. Sánchez, A. Griol *et al.*, “Growth, morphology, and structural properties of group-III-nitride nanocolumns and nanodisks,” Physica Status Solidi (b), vol. 244, no. 8, pp. 2816-2837, 2007.
- [21] K. Kishino, H. Sekiguchi, and A. Kikuchi, “Improved Ti-mask selective-area growth (SAG) by RF-plasma-assisted molecular beam epitaxy demonstrating extremely uniform GaN nanocolumn arrays,” Journal of Crystal Growth, vol. 311, no. 7, pp. 2063-2068, 2009.
- [22] H. Sekiguchi, K. Kishino, and A. Kikuchi, “Ti-mask selective-area growth of GaN by RF-plasma-assisted molecular-beam epitaxy for fabricating regularly arranged InGaN/GaN nanocolumns,” Applied physics express, vol. 1, no. 12, p. 124002, 2008.
- [23] S. Fernandez-Garrido, M. Ramsteiner, G. Gao, L. A. Galves, B. Sharma, P. Corfdir, G. Calabrese, Z. de Souza Schiaber, C. Pfuller, A. Trampert *et al.*, “Molecular beam epitaxy of GaN nanowires on epitaxial graphene,” Nano letters, vol. 17, no. 9, pp. 5213-5221, 2017.
- [24] V. Kumaresan, L. Largeau, A. Madouri, F. Glas, H. Zhang, F. Oehler, A. Cavanna, A. Babichev, L. Travers, N. Gogneau *et al.*, “Epitaxy of GaN nanowires on graphene,” Nano letters, vol. 16, no. 8, pp. 4895–4902, 2016.
- [25] M. Morassi, N. Guan, V. G. Dubrovskii, Y. Berdnikov, C. Barbier, L. Mancini, L. Largeau, A. V. Babichev, V. Kumaresan, F. H. Julien *et al.*, “Selective area growth of GaN nanowires on graphene nanodots,” Crystal Growth & Design, vol. 20, no. 2, pp. 552-559, 2019.
- [26] D. Shin, M. Bae, S. Yi, J. Na, K. Lee, R. Taylor, S. Doh, and S. Park, “Properties of selective-area-growth GaN grown on various buffered Si (111) substrates by HVPE,” Journal of the Korean Physical Society, vol. 51, no. 6 Supp., pp. S220-S224, 2007.
- [27] Y. Honda, T. Ishikawa, Y. Nishimura, M. Yamaguchi, and N. Sawaki, “HVPE growth of GaN on a GaN templated (111) Si substrate,” Physica Status Solidi (c), no. 1, pp. 107-111, 2003.
- [28] R. Singh, R. J. Barrett, J. J. Gomes, F. P. Dabkowski, and T. Moustakas, “Selective area growth of GaN directly on (0001) sapphire by the HVPE technique,” Materials Research Society Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, vol. 3, 1998.
- [29] Y. Kawaguchi, S. Nambu, H. Sone, M. Yamaguchi, H. Miyake, K. Hiramatsu, N. Sawaki, Y. Iyechika, and T. Maeda, “Selective area growth (SAG) and epitaxial lateral overgrowth (ELO) of GaN using tungsten mask,” MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, vol. 4, no. 1, pp. 441-446, 1999.

- [30] J. Kamimura, K. Kishino, and A. Kikuchi, "Dislocation reduction via selective-area growth of InN accompanied by lateral growth by RF-plasma-assisted molecular-beam epitaxy," Applied Physics Letters, vol. 97, no. 14, p. 141913, 2010.
- [31] S. Weiszer, A. Zeidler, M. de la Mata, and M. Stutzmann, "Growth of self-assembled and position-controlled InN nanowires on Si (1 1 1) by molecular beam epitaxy," Journal of Crystal Growth, vol. 510, pp. 56-64, 2019.
- [32] M. Zeghouane, G. Avit, T. W. Cornelius, D. Salomon, Y. André, C. Bougerol, T. Ta-liercio, A. Meguekam-Sado, P. Ferret, D. Castelluci et al., "Selective growth of ordered hexagonal InN nanorods," CrystEngComm, vol. 21, no. 16, pp. 2702-2708, 2019.
- [33] J. Turret, "Etude de l'épitaxie sélective de GaN/saphir et GaN/GaN-MOVPE par HVPE : application à la croissance de structures périodiques de faible dimensionnalité," Ph.D. dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, France, 2008.
- [34] O. Gourmala, "Optimisation de la croissance de GaN de bonne qualité par HVPE et ELO-HVPE," Ph.D. dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, France, 2010.
- [35] G. Avit, "Micro-et nanofils de Ga (In) N et GaAs par épitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures (HVPE)," Ph.D. dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, France, 2014.
- [36] K. Yacoubi, C. Azzaro, and J. Couderc, "Low pressure CVD of silicon nitride from a silane-ammonia mixture : analysis of preliminary experimental and simulation results," Le Journal de Physique IV, vol. 5, no. C5, pp. C5-291, 1995.
- [37] B.-O. Jung, S.-Y. Bae, Y. Kato, M. Imura, D.-S. Lee, Y. Honda, and H. Amano, "Morphology development of GaN nanowires using a pulsed-mode MOCVD growth technique," CrystEngComm, vol. 16, pp. 2273-2282, 01 2014.
- [38] S. Li, X. Wang, M. S. Mohajerani, S. Fündling, M. Erenburg, J. Wei, H.-H. Wehmann, A. Waag, M. Mandl, W. Bergbauer, and M. Strassburg, "Dependence of N-polar GaN rod morphology on growth parameters during selective area growth by MOVPE," Journal of Crystal Growth, vol. 364, pp. 149-154, 2013.
- [39] X. Wang, J. Hartmann, M. Mandl, M. S. Mohajerani, H.-H. Wehmann, M. Straßburg, and A. Waag, "Growth kinetics and mass transport mechanisms of GaN columns by selective area metal organic vapor phase epitaxy," Journal of Applied Physics, vol. 115, 03 2014.
- [40] B. Arnaudov, et al. Energy position of near-band-edge emission spectra of InN epitaxial layers with different doping levels. Physical review B, 2004, 69, 115216.

[41] L. F. Piper, et al. Origin of the n-type conductivity of InN: The role of positively charged dislocations, Appl. Phys. Lett., 2006, 88, 252109.

[42] A. Janotti, et al. Sources of unintentional conductivity in InN. Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 032104.

Chapitre 3
Croissance sélective de micro et nanofils
InGaN par HVPE

Introduction

Dans le chapitre précédent les résultats de croissance sélective des deux binaires InN et GaN ont été discutés. Jusqu'à aujourd'hui, à ma connaissance, aucune croissance sélective des nanofils InGaN par HVPE n'a été réalisée. Dans ce travail, la croissance sélective de micro et nanofils InGaN élaborés sur des substrats GaN/c-Al₂O₃ par HVPE sur des petites et larges ouvertures est détaillée pour la première fois. Nous présentons en premier lieu l'analyse thermodynamique et le procédé technique de croissance mis en œuvre. La validation de la nouvelle géométrie du réacteur est démontrée à travers les premiers résultats de croissance auto-organisée et sélective de fils InGaN. Nous précisons que dans ce chapitre, la croissance est étudiée pour deux dimensions d'ouvertures (nanométriques et micrométriques). Les études systématiques de la croissance de micro et nanofils InGaN sur les ouvertures micrométriques en fonction des paramètres de croissance expérimentaux sont présentés dans un premier temps. L'étude de la croissance sélective de nanofils InGaN sur des ouvertures sub-micrométriques et nanométriques est détaillée dans un second temps.

3.1 Etude thermodynamique et expérimentations

3.1.1 Influence des paramètres de dépôt sur la phase vapeur

Dans la littérature, les chercheurs ont utilisé plusieurs espèces de précurseurs en éléments III pour la croissance du ternaire InGaN par HVPE [1] [2] [3]. Le choix était partagé entre l'utilisation des espèces monochlorés (InCl et GaCl), produits de la réaction chimique entre l'indium et le gallium métalliques liquides avec l'HCl gazeux [1] [4], et les espèces trichlorés (InCl₃ et GaCl₃), résultant de la sublimation de ces mêmes espèces solides [2] [3] [5] [6]. Des études portant sur la croissance de couches d'InGaN ont montré que les précurseurs InCl₃ permettent une incorporation plus élevée d'indium dans le ternaire [5] [6] [7].

A l'Institut Pascal, il a été démontré que la pression partielle de l'InCl nécessaire à la croissance de l'InGaN est très élevée (entre 10⁻¹ et 6.10⁻¹ atm) et donc impossible à atteindre dans le réacteur HVPE. Le choix a donc été d'utiliser des espèces trichlorées de précurseurs en éléments indium InCl₃. En effet, cela a permis dans le cadre de la thèse d'Elissa Roche [8], d'incorporer de l'indium dans les structures InGaN élaborés par croissance auto-organisée.

La littérature montre que le choix du précurseur de l'élément gallium est plus simple. En effet, en utilisant les deux types de précurseurs GaCl et GaCl₃, la réaction de dépôt de GaN est favorable [6] [7]. Nous avons aussi rejoint ces affirmations et choisi d'utiliser une source de Ga métallique. La figure 3.1 représente la variation des constantes d'équilibre pour les deux réactions de dépôt InN et GaN avec les précurseurs choisis, InCl₃ et Ga métallique, en fonction de la température de croissance.

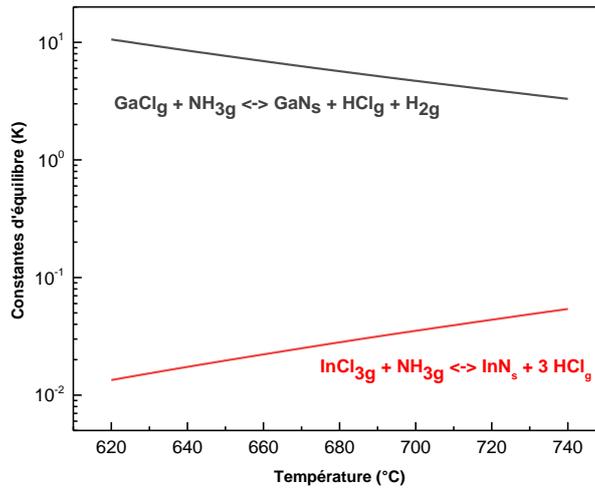
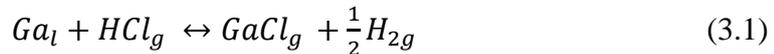


Figure 3.1 : Constantes d'équilibre des réactions de dépôt des deux binaires InN et GaN en fonction de la température.

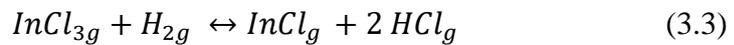
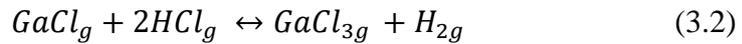
L'équilibre est déplacé vers les produits pour une valeur de $K > 1$. Si $K < 1$, l'équilibre est alors déplacé vers les réactifs. Nous constatons que la réaction de formation du binaire InN est favorable à haute température. La réaction de formation de GaN, elle est favorable à des température plus faibles comparé à celle pour la formation d'InN.

La réaction du gallium liquide avec l'HCl gazeux dans la zone source du réacteur HVPE donne naissance aux espèces gazeuses GaCl suivant la réaction :



Des études de variation des pressions partielles d'équilibre ont été effectuées en se basant sur les précédents résultats des travaux de l'équipe. La figure 3.2 représente la variation de pressions partielles d'équilibre en zone dépôt sur le substrat des espèces mises en jeu dans la réaction de formation du GaN en fonction du débit d'entrée de HCl sur la source de Ga, et donc en fonction de la pression partielle de GaCl. Comme présentée sur cette figure, les pressions partielles de GaCl, de H_2 , et de HCl augmentent avec l'augmentation du flux d'HCl/Ga en raison de la réaction couplée (équations 3.2 et 3.3) entre espèces chlorés qui ne peut pas être négligée dans la phase gazeuse. La pression partielle d' $InCl_3$ diminue en augmentant l'HCl sur la source de gallium en raison de l'augmentation de la pression partielle de H_2 , voir la réaction couplée (3.3) qui montre

la formation de HCl gazeux à la suite de la réaction entre l'InCl₃ et l'H₂ Il est donc indispensable de travailler à des valeurs faibles en débit de HCl pour favoriser l'incorporation d'indium.



La formation des précurseurs gazeux d'indium est assurée par la sublimation de la poudre source d'indium solide sur laquelle circule un flux contrôlé d'azote, à une température donnée. La réaction de sublimation pour la formation de l'InCl₃ gazeux peut s'écrire suivant l'équation suivante :

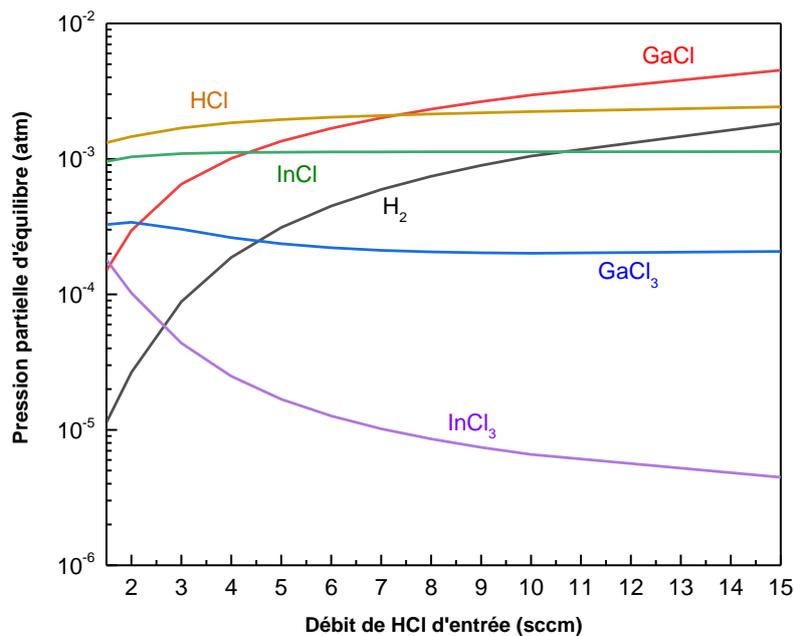


Figure 3.2 : Evolution des pressions partielles d'équilibre en zone dépôt en fonction du débit d'entrée de HCl sur la source de Ga.

La variation des pressions partielles d'équilibre en zone dépôt en fonction de la pression partielle d'entrée d'InCl₃, à la suite de la variation du débit d'azote N₂, est présentée dans la figure 3.3.

Nous remarquons une augmentation de la pression partielle d'équilibre d' InCl_3 en zone dépôt avec l'augmentation de la pression partielle d'entrée d' InCl_3 , qui est calculée à partir de la pression de vapeur saturante d' InCl_3 pour une température de source d'indium donnée [9]. Cette augmentation est inversement proportionnelle à la variation de H_2 . Autrement dit, pour une incorporation d'indium garantie dans les structures à élaborer, une pression partielle d' InCl_3 supérieure de celle de H_2 est indispensable.

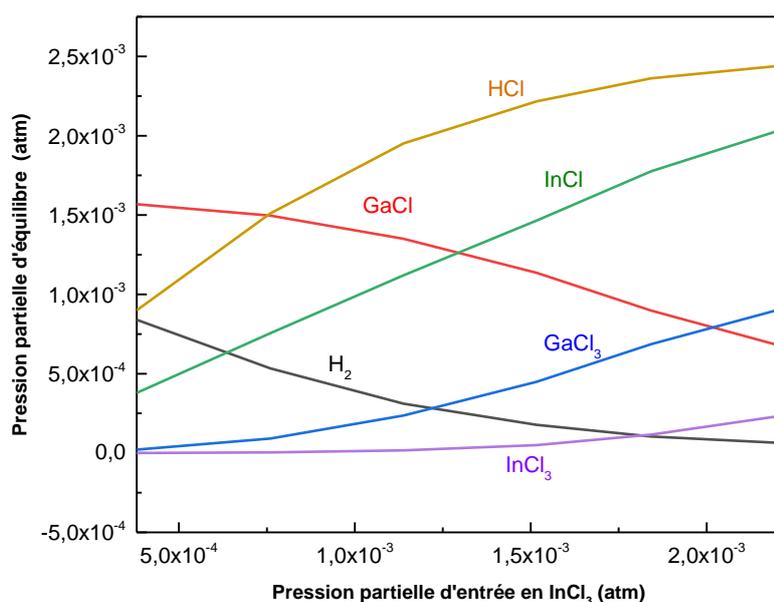
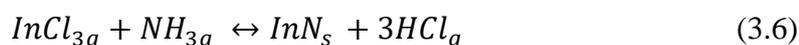


Figure 3.3 : Evolution des pressions partielles d'équilibre en zone dépôt en fonction de la pression partielle d'entrée d' InCl_3 .

Le dépôt d' InGaN a lieu suivant les deux réactions ci-dessous :



Des pressions partielles de HCl et H_2 faibles sont nécessaires pour favoriser l'incorporation d'indium comme rappelé précédemment.

Les sursaturations des deux binaires InN et GaN sont calculées en suivant la démarche décrite dans le chapitre 1. Les figures 3.4.a et 3.4.b représentent l'évolution des sursaturations d'InN et de GaN en fonction de la température. Pour rappel, les sursaturations de la phase vapeur en InN et en GaN s'écrivent sous la forme suivante :

$$\gamma_{InN} = \frac{K_{InN}(T)P_{InCl_3}P_{NH_3}}{P_{HCl}^3 x a_{InN}} - 1 \quad (3.7)$$

$$\gamma_{GaN} = \frac{K_{GaN}(T)P_{GaCl}P_{NH_3}}{P_{HCl}P_{H_2}(1-x) a_{GaN}} - 1 \quad (3.8)$$

Avec $K_{InN}(T)$ et $K_{GaN}(T)$ les constantes d'équilibre des réactions de formation standard d'InN et GaN. P_{InCl_3} , P_{NH_3} , P_{HCl} , P_{GaCl} et P_{H_2} correspondent aux pressions partielles d'InCl₃, NH₃, HCl, GaCl et H₂. a_{InN} et a_{GaN} représentent les constantes d'activité.

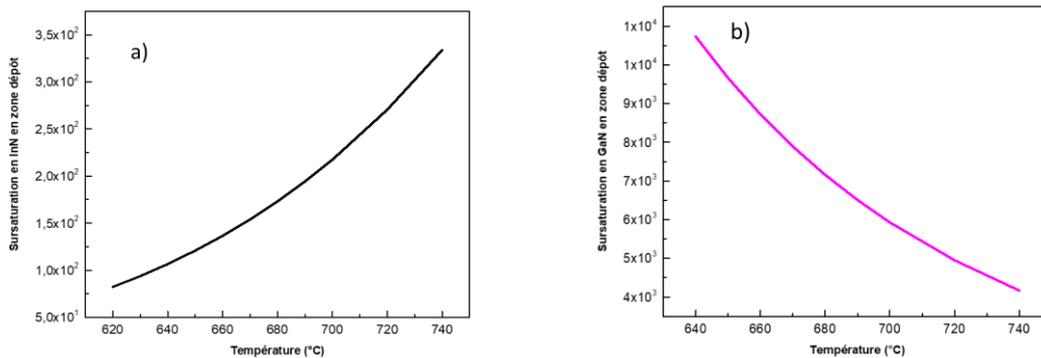


Figure 3.4 : Evolution des sursaturations en zone dépôt de (a) InN et (b) GaN en fonction de la température.

Les sursaturations des composés InN et GaN en fonction des pressions partielles d'entrée en GaCl et InCl₃ sont tracées sur la figure 3.5. Nous vérifions que le potentiel chimique des deux espèces InN et GaN, décrit par les deux équations A et B ci-dessous, est bien supérieur à 1 et donc qu'un dépôt d'InN et de GaN se produit.

$$\Delta\mu_{\text{InN}} = \mu_{\text{InN}(s)}^0 + 3 \mu_{\text{HCl}(g)}^0 - \mu_{\text{InCl}_3(g)}^0 - \mu_{\text{NH}_3(g)}^0 + RT \ln(Q_{\text{InN}}(x, T)) \quad (3.9)$$

$$\Delta\mu_{\text{GaN}} = \mu_{\text{GaN}(s)}^0 + \mu_{\text{HCl}(g)}^0 + \mu_{\text{H}_2(g)}^0 - \mu_{\text{GaCl}(g)}^0 - \mu_{\text{NH}_3(g)}^0 + RT \ln(Q_{\text{GaN}}(x, T)) \quad (3.10)$$

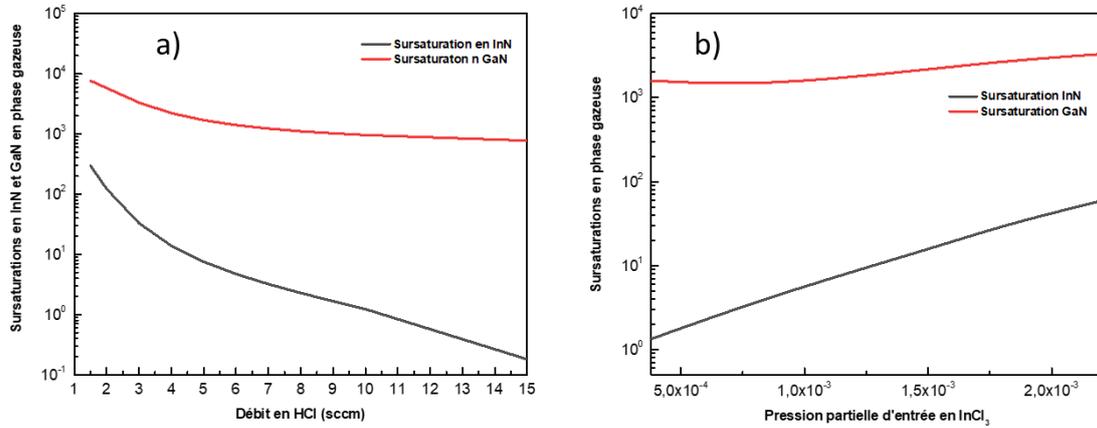


Figure 3.5 : Evolutions des sursaturations relatives en InN et GaN en zone dépôt (a) en fonction de la pression du débit de HCl et (b) en fonction de la pression partielle d'entrée en InCl₃.

3.1.2 Présentation des expérimentations

Les résultats de la croissance de nanofils et microfils InGaN par la méthode HVPE sont maintenant présentés. La partie qui suit est consacrée à la présentation des conditions expérimentales et des substrats. Les modifications techniques apportées au réacteur HVPE sont ensuite rappelées.

Afin de contrôler la composition des nanostructures InGaN et leurs morphologies lors de la croissance, des études systématiques en fonction des différents paramètres de croissance ont été réalisées. Des épitaxies sélectives ont été effectuées sur différents substrats ayant différents diamètres de trous sur les masques (200 nm et 2 μm). Nous démontrons, pour la première fois, que la croissance sélective de microfils et nanofils d'InGaN par HVPE est réalisée avec succès tout en obtenant les différentes compositions en indium allant de 0 à 100 % dans le ternaire InGaN.

Les conditions de croissance de GaN et d'InN, détaillées dans le chapitre précédent, ont permis de délimiter les choix des conditions expérimentales de croissance du ternaire InGaN. La recherche

des conditions adaptées à la croissance de l'InGaN s'est donc concentrée autour de celles obtenues pour les deux binaires.

Deux approches ont été mises en œuvre. La première consiste à adopter, comme conditions expérimentales de départ, celles utilisées pour la croissance du binaire InN et à modifier la composition de la phase vapeur en introduisant le précurseur GaCl. La seconde est la procédure inverse, c'est-à-dire que les conditions de références sont celles de la croissance de GaN modifiées en introduisant de l'InCl₃. Dans les deux approches, la température de dépôt et les autres conditions de croissance sont ajustées.

À une température supérieure à 650 °C, la réaction entre le gallium métallique et le gaz HCl en zone source permet la production des espèces gazeuses GaCl. En parallèle, les espèces InCl₃ gazeuses sont obtenues par sublimation à 440 °C, grâce à la réaction de l'azote gazeux avec la poudre solide InCl₃. Des températures de croissance variant de 660 à 750°C sont utilisées. Les nano et microstructures InGaN sont caractérisées systématiquement, en collaboration avec l'entreprise 2Matech, par microscopie électronique à balayage (MEB) Carl Zeiss Supra, utilisant une tension d'accélération de 3 kV. Un détecteur de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), couplé au MEB, est utilisé pour étudier la composition chimique des structures d'InGaN. Les propriétés optiques des microfils et nanofils d'InGaN sont étudiées par photoluminescence à basse température en collaboration avec l'équipe de Spectroscopie Optique de l'Institut Pascal. La structure cristalline des nanostructures est examinée par microscopie électronique à transmission à haute résolution (HR-TEM) et par imagerie annulaire en champ noir (HAADF-STEM) à NPSC/PHELIQS/IRIG, CEA-Grenoble par Catherine Bougerol. La croissance est étudiée sur deux types de substrats : des substrats non masqués et des substrats masqués (voir la section suivante). Les substrats sont nettoyés chimiquement puis introduits dans le réacteur comme présenté dans le chapitre 1.

3.1.3 Fabrication et préparation de substrats

La croissance auto-organisée des nanofils InGaN dans ce chapitre est démontrée sur des substrats AlN/Si et GaN/Al₂O₃. La croissance sélective de nanostructures InGaN, elle est étudiée sur deux types de templates : GaN/Al₂O₃ plan-c et GaN/Si (111). Pour la croissance sélective, différentes géométries de masques sont utilisées sur le Template de GaN/Al₂O₃. Le premier est

caractérisé par un diamètre d'ouvertures de 200 nm avec un pas de 500 nm. Le deuxième masque présente le même diamètre de trous mais le pas est de 1 μm . Un troisième masque dispose d'ouvertures de 565 nm de diamètre et des pitch 1.5 μm . D'autres ouvertures de 2 μm de diamètre et de 1.5 μm de pitch ont été employées. Le dernier masque est caractérisé par un diamètre de trous de 2 μm et un pitch de 6 μm . Pour le Template GaN/Si, une seule dimension de masque a été utilisée : des ouvertures de 1 μm de diamètre et de 10 μm de pitch. Nous rappelons qu'avant de procéder à la croissance, les templates de GaN sont nettoyés chimiquement comme déjà mentionné dans le chapitre 1 afin d'éliminer les impuretés et les contaminations organiques de la surface du substrat. Les échantillons sont ensuite séchés et introduits dans le réacteur.

3.2 Faisabilité de la croissance de fils InGaN auto-organisée et sélective

Après avoir apporté des modifications techniques nécessaires et maîtrisées au bâti HVPE, comme décrit dans le chapitre 1, des essais de croissance de nanofils InGaN sont indispensables dans le but de valider ces changements pour la croissance du ternaire. Autrement dit, nous avons testé la croissance auto-organisée des nanofils InGaN déjà démontrée dans le cadre de la thèse de M. Zeghouane [10], mais cette fois-ci avec la nouvelle géométrie du réacteur.

Pour ce faire, des profils de températures ont été, en premier lieu, établis expérimentalement pour s'assurer que les températures choisies sur les sources d'indium et de gallium sont suffisantes à la production des précurseurs chlorés. Cette étape est essentielle afin de garantir un bon rendement des sources comme expliqué à la fin du chapitre 1.

La figure 3.6 présente un profil de température utilisé pour la croissance d'InGaN avec 420 °C et 570 °C sur les sources d'indium et de gallium respectivement.

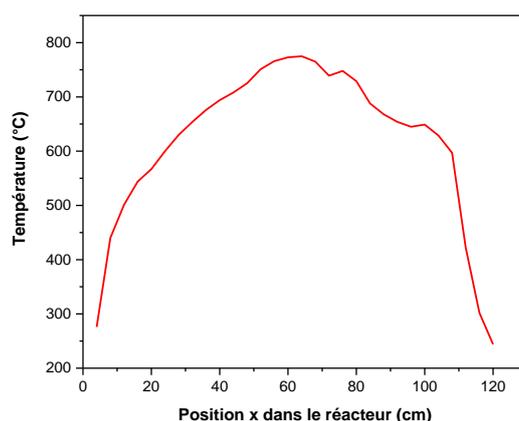


Figure 3.6 : Exemple de profil de température pour la croissance du ternaire InGaN.

3.2.1 Croissance des nanofils InGaN sur différents substrats

Les conditions de croissance utilisées ici sont issues de celles employées pour la croissance du binaire InN dans le chapitre 2. Dans ces expérimentations, nous avons fixé une température de croissance égale à 710°C. Le HCl est ajouté sur la source de gallium varie de x sccm à y sccm pour l'étude. Un tableau récapitulant les conditions expérimentales de croissance de nanofils InGaN utilisées dans cette partie se trouve dans l'annexe D. Les conditions de croissance de cette étude correspondent à l'expérimentation N°1.

Comme le montre la figure 3.7, la croissance des nanofils InGaN est obtenue sur les deux substrats GaN/Al₂O₃ plan-c et AlN/Si (111) nommés respectivement E et F dans l'annexe A. Après 10 minutes, la croissance sur le template GaN/Al₂O₃ permet d'obtenir des nanofils InGaN droits et verticaux à la surface du substrat suivant l'axe c de direction [0001]. Ces résultats de nanofils droits obtenus nous rappellent également les nanofils élaborés par croissance auto-organisée MOCVD et MBE [11] [12] [13] [14] [15].

Dans ces conditions expérimentales de croissance, série de expérimentations N°1 dans l'annexe D, les nanofils observés sur l'image a) de la figure 3.7 possèdent des longueurs d'environ 300 nm et des diamètres de 40 nm à 60 nm. La vitesse de croissance axiale de ces nanofils est donc de 30 nm/min.

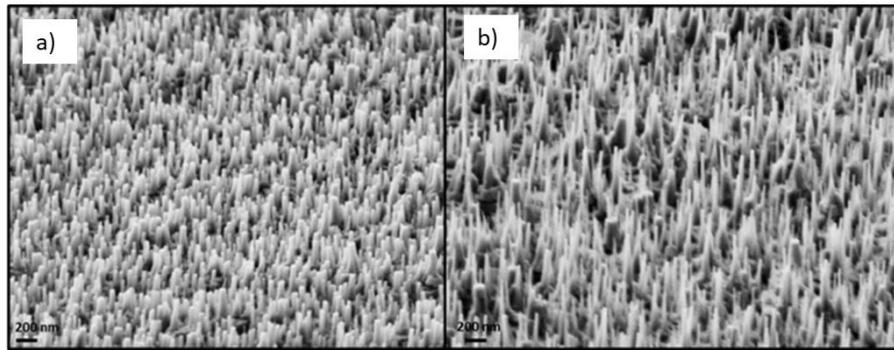


Figure 3.7 : Images MEB des nanofils InGaN obtenus a) sur un substrat E (GaN/Al₂O₃ plan-c) et b) F (AlN/Si (111)).

Les premiers essais de croissance des nanofils InGaN sur le template AlN/Si (111) (substrat F) aboutissent à des nanostructures perpendiculaires à la surface du substrat (0001) figure 3.7.b). Les longueurs des nanofils sont identiques à celles obtenues sur un substrat de GaN/Al₂O₃ (substrat E). Les nanofils possèdent des diamètres hétérogènes variant entre 20 à 50 nm. Dans le cadre de travaux de thèse réalisés sur la croissance des nanofils InGaN sur Si par Elissa. Roche [8], des structures ayant différentes orientations cristallines sur un substrat de Si ont été obtenues. Cela est attribué au fort désaccord de maille entre InGaN et Si. E. Roche [8] a aussi observé une couche intermédiaire polycristalline de GaN qui se forme entre les nanofils InGaN et le substrat Si.

Concernant les essais de croissance présentés ici pour l'échantillon F, les nanofils InGaN poussent perpendiculairement à la surface. Aucune couche parasite de GaN n'a été observée à l'interface entre les nanofils InGaN et le substrat. Cela montre le rôle majeur que joue la couche AlN, déposée sur le substrat de Si, dans la formation des nanofils InGaN orthogonalement au substrat tout en améliorant les premiers stades de croissance et en évitant la formation d'une couche intermédiaire. Les résultats des travaux issus de [16] [17] [18] [19] [20] sont en accord avec nos résultats et montrent également que l'ajout d'une couche tampon sur un substrat de silicium assure une croissance verticale de nanostructures.

La croissance des nanofils InGaN sur le substrat F n'a pas été étudiée dans le cadre d'une démarche de variation systématique des paramètres de croissance. Seules quelques expérimentations ont été réalisées dans le but de prouver la faisabilité de la croissance sur AlN/Si (111) pour des essais plus approfondis dans le futur.

Nous validons alors la croissance auto-organisée, montrée à l'Institut Pascal par M. Zeghouane au cours de sa thèse [10], en utilisant la nouvelle géométrie du réacteur. La démonstration de la croissance verticale de nanofils InGaN sur le template E (GaN/Al₂O₃) est très importante pour la suite de l'étude. La croissance de nanofils sur AlN/Si est un très beau résultat ouvrant des perspectives sur l'étude et la maîtrise de la croissance de nanofils InGaN sur AlN/Si puisque ce substrat est un matériau à bas coût par rapport au GaN.

3.2.2 Variation de la composition en indium en fonction des conditions

La qualité des nanofils InGaN dépend fortement de la nature du substrat. Une différence de paramètre de maille faible entre l'InGaN et le substrat est alors nécessaire pour une croissance de nanofils InGaN de bonne qualité. Pour cette raison, nous avons choisi de travailler sur le template de GaN/Al₂O₃ (voir E dans l'annexe A).

La figure 3.8 regroupe deux images MEB de nanofils InGaN épitaxiés pour deux compositions différentes de la phase vapeur avec un flux d'entrée en InCl₃ tel que $F_{\text{InCl}_3} = 30$ sccm, un débit de gaz à l'entrée en HCl tel que $F_{\text{HCl}} = 3$ sccm et une consigne en débit d'entrée en NH₃ telle que $P_{\text{NH}_3} = 300$ sccm, expérimentations N°2 dans l'annexe D. L'image MEB 3.8.b est une présentation de nanofils obtenus dans les mêmes conditions de pression partielle de InCl₃ et NH₃. Seul le flux d'entrée de HCl change tel que $F_{\text{HCl}} = 5$ sccm. Dans les deux cas de figure, la température de croissance a été fixée à 640 °C.

On observe sur la figure 3.8 que les nanofils poussent toujours perpendiculairement à la surface du substrat quelles que soient les conditions expérimentales choisies. L'évolution des morphologies et des dimensions des nanofils en fonction des conditions utilisées (flux d'HCl) est clairement visible en figure 3. Les diamètres et les hauteurs des nanofils changent en fonction de la condition de la phase vapeur utilisée.

Il est important de noter que le but de ces deux croissances présentées dans la figure 3.8 n'était pas d'étudier l'effet de la variation de la composition de la phase vapeur sur la morphologie et ou la qualité des nanofils InGaN, mais plutôt de démontrer la faisabilité de croître des nanofils InGaN avec différentes dimensions et morphologies en variant un seul paramètre expérimental, surtout après avoir réalisé des modifications techniques majeures dans le réacteur HVPE (détaillées à la fin du chapitre 1).

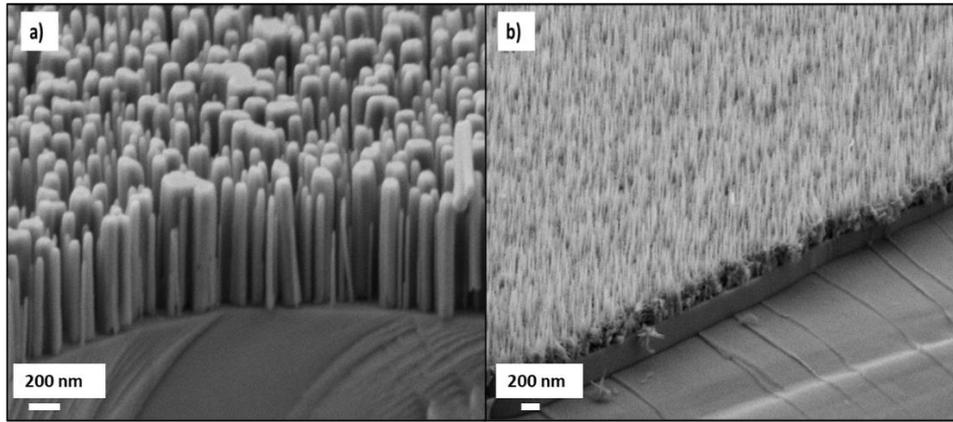


Figure 3.8 : Images MEB des nanofils InGaN obtenus à 640 °C sous deux conditions expérimentales différentes sur un substrat GaN/Al₂O₃ (E), (a) avec un HCl/Ga =3 sccm et b) avec HCl/Ga = 5 sccm.

Afin de déterminer la composition en indium et gallium des nanofils InGaN, nous avons analysé ces derniers à l'aide de l'EDX. La figure 3.9 montre deux spectres EDX correspondant respectivement aux nanofils de la figure 3.8.a et 3.8.b ci-dessus. Les spectres prouvent l'existence des deux espèces indium et gallium par la présence des pics de ces deux éléments métalliques. Le spectre correspondant à la condition de croissance N°1 révèle une composition atomique en indium de 95 %. Le spectre 3.9.b illustre une composition plus riche en gallium avec seulement 37 % d'indium présent.

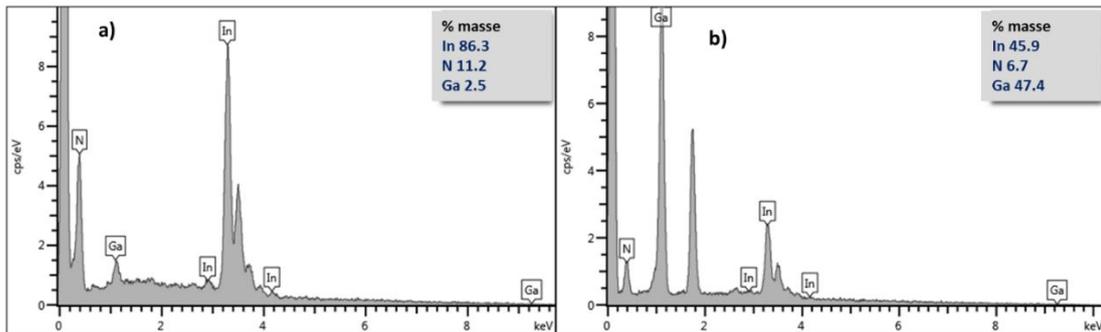


Figure 3.9 : Spectres EDS des nanofils InGaN montrant des concentrations en indium :
a) 95 % et b) 37 %.

3.2.3 Première démonstration de la croissance sélective de nanofils InGaN

Les résultats de croissance auto-organisée de nanofils InGaN, décrits précédemment nous ont permis de délimiter les conditions expérimentales de croissance du matériau ternaire InGaN. La croissance de réseaux de nanofils organisés et le contrôle de leurs dimensions et de leur distribution constituent un enjeu majeur pour leur intégration dans des dispositifs optoélectroniques afin de garantir de bonnes performances des dispositifs. L'étape suivante consiste alors à la démonstration de la faisabilité de la croissance sélective de l'InGaN par HVPE en s'appuyant sur les conditions expérimentales utilisées pour la croissance auto-organisée des nanofils InGaN.

L'étude débute par une démonstration de la croissance sélective des structures InGaN sur deux types de substrats. Les morphologies des structures InGaN obtenues sont présentées sur la figure 3.10. Les deux résultats présentés, montrent une bonne sélectivité de la croissance de l'InGaN sur deux types de substrats mais également pour des compositions différentes de la phase vapeur. En effet, la figure 3.10.a représente une image MEB des nanofils InGaN obtenus sur un substrat de GaN/Si (111), nommé A3 dans l'annexe A. Ce dernier est masqué à l'aide d'une couche SiO₂ de 50 nm d'épaisseur avec des ouvertures de taille 2 µm espacées de 6 µm. La composition de la phase vapeur est la même que celle utilisée pour la croissance des nanofils de la figure 3.8.a. La figure 3.10.b présente des structures InGaN obtenus sur un substrat C4, voir annexe A, avec des ouvertures de 565 nm de largeur et un pitch de 1.5 µm.

Les deux croissances présentées dans cette figure 3.10 ne sont pas effectuées en vue d'étude ou de comparaison des structures élaborées, mais plutôt afin de démontrer comme première étape la faisabilité de la croissance sélective d'InGaN. Les deux croissances ne sont pas donc effectuées sous les mêmes conditions de pressions partielles. Les microfils de la figure 3.10.a sont effectués à 3 sccm de HCl/Ga et 300 sccm d'NH₃ et ceux de la figure 3.10.b sont réalisés avec 1 sccm de HCl/Ga et 500 sccm d'NH₃. Le résumé des conditions de croissance utilisées dans cette partie, expérimentation N°3, sont incluses dans le tableau de l'annexe D.

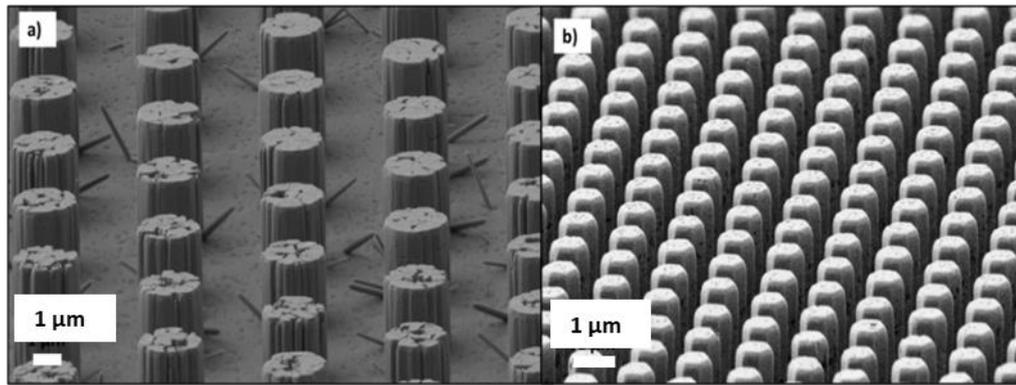


Figure 3.10 : Première démonstration de la croissance sélective d'InGaN sur deux types de substrats : a) structures InGaN élaborées sur GaN/Si (111) de $D = 2 \mu\text{m}$ et $P = 6 \mu\text{m}$, b) Structures InGaN obtenues sur le substrat de GaN/Al₂O₃ avec $D = 565 \text{ nm}$ et $P = 1,5 \mu\text{m}$.

On observe sur la figure 3.10.a et 3.10.b une croissance sélective quel que soit le template utilisé (GaN/Si et GaN/Al₂O₃). Cette sélectivité est aussi conservée quelle que soit la nature du masque (SiO₂ et SiN) et quelles que soient les dimensions des ouvertures sur le masque. Les spectre EDX de la figure 3.11, réalisé au MEB montrent que les structures InGaN obtenues de la figure 3.10.a sont très riches indium (96 %).

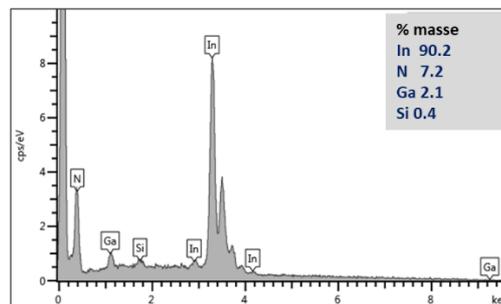


Figure 3.11 : Spectre EDS des nanofils InGaN montrant la composition des microfils correspondants à la figure 3.10.a.

Dans ce manuscrit, l'effet de la nature du masque sur la croissance sélective de nanostructures InGaN n'est pas étudié pour des raisons de disponibilités d'échantillons.

Sur des ouvertures de $2 \mu\text{m}$, figure 3.10.a, les microfils d'InGaN verticaux et bien organisés présentent un rapport de forme de 1.8 correspondant à des longueurs moyennes de $2,7 \mu\text{m}$ et de

diamètre moyen de 1,5 μm . Concernant la croissance sélective sur les ouvertures de 565 nm, les structures sont moins longues (1.5 μm en moyenne) et présentent un diamètre d'environ 650 nm. Quelle que soit la nature du substrat, Si ou Al_2O_3 , la croissance sélective des structures InGaN est assurée. Sur les deux substrats, les diamètres des structures InGaN obtenus sont supérieurs au diamètre initial d'ouvertures. Cela est expliqué par la croissance latérale, qui est faible par rapport à la croissance axiale. De plus, une croissance homogène est observée sur toute la surface des deux substrats de taille 1 cm^2 .

Sur les ouvertures de 2 μm , figure 3.10.a, les microfils ne sont pas bien fermés et ne présentent pas des plans bien développés. Deux hypothèses peuvent expliquer ce phénomène. La première consiste en une décomposition des microfil à cause de la haute température de croissance. La seconde converge vers la croissance de plusieurs fils dans une même grande ouverture de 2 μm pour ensuite coalescer partiellement ou totalement.

En s'appuyant sur les résultats précédents de croissance auto-organisée de nanofils InGaN, élaborés dans des conditions expérimentales similaires, et sur les résultats de croissance sélectives des nanofils d'InN étudiés par M.Zeghouane [21] [22], la première hypothèse ne semble pas réaliste. Une température de croissance de 640°C n'est pas suffisamment élevée pour conduire à la décomposition des microfils InGaN.

Afin de vérifier, ou non, la seconde hypothèse, une épitaxie à plus faible temps de croissance (manipulation N°4) toutes les conditions de croissance étant maintenues constantes par ailleurs, a été réalisée pour observer les premières stades de croissance sur le même substrat que celui de la figure 3.10.a. Le résultat obtenu pour un temps plus court est représenté sur la figure 3.12. Ainsi, la présence de plusieurs nanofils dans une même ouverture est observée. Ces derniers coalescent au cours du temps pour donner naissance à un microfil InGaN.

Ce phénomène de coalescence de nanofils a été aussi observé pendant ma thèse dans le cas de la croissance sélective InN comme décrit dans le chapitre 2. La coalescence des nanofils InGaN a été également observée dans le cas d'une croissance auto-organisée [13] [23].

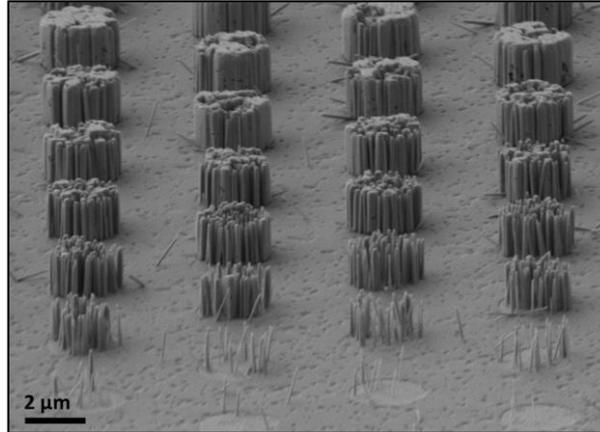


Figure 3.12 : Image MEB des nanofils InGaN montrant les premiers stades de croissance avant coalescence totale des nanofils dans le même trou.

Les résultats de croissance sélective d'InGaN présentés dans les sections 3.2.2 et 3.2.3 montrent qu'il est envisageable de contrôler la quantité d'indium incorporé dans l'InGaN. En fonction des conditions choisies, la composition et la morphologie des nanostructures varient. Pour ce faire, l'étude de l'effet des variations des paramètres de croissance sur la croissance sélective InGaN est nécessaire.

En se basant sur les résultats théoriques et les résultats expérimentaux précédents, il est primordial de contrôler la composition des structures InGaN, vérifier l'homogénéité de distributions de compositions dans et entre les nanostructures et révéler leurs qualités cristallines. Les différentes études systématiques sont présentées dans la partie suivante.

3.3 Croissance sélective de microstructures InGaN

Le choix a été fait de travailler sur un seul type de substrat qui est le GaN/Al₂O₃ pour des raisons cristallographiques (paramètre de maille entre matériau épitaxié et substrat), mais aussi pour des raisons de disponibilité de bonnes quantités de ce type de template : collaboration avec l'Université de Bath pour patterner les substrats GaN/Al₂O₃ (voir substrats C1, C2, C3, C4 et C5 dans l'annexe A) avec des ouvertures nanométriques, et collaboration avec le laboratoire CRHEA à Nice pour fabriquer des masques avec larges trous sur GaN/Al₂O₃ (B1, B2 et B3 dans l'annexe A). Donc, toute la suite de ce manuscrit sera consacré à l'étude de croissance InGaN sur GaN/Al₂O₃.

Ces études débutent par la croissance sélective d'InGaN sur un masque de larges ouvertures (2 μm) suivie par la croissance pour des petits diamètres d'ouvertures (200 nm) sur le masque diélectrique.

3.3.1 Croissance de microfils InGaN riches indium

L'étude de la croissance des microfils InGaN sur GaN/Al₂O₃ (substrat B1, annexe A) est initiée par la réalisation d'une croissance sous conditions riche-indium (rapport V/III= 9.2). Pour ce faire nous avons ajusté les paramètres expérimentaux. Les pressions partielles sont régulées tout le long de l'expérimentation à $F_{\text{InCl}_3} = 30$ sccm $F_{\text{HCl}} = 2.5$ sccm et $F_{\text{NH}_3} = 300$ sccm. Un temps de croissance de 15 minutes a été choisi et une température de dépôt de 680 °C a été fixée, voir l'expérimentation N°5 dans l'annexe D.

▪ Morphologies

Les images MEB des microfils InGaN obtenus sont données sur la figure 3.13. La sélectivité de l'épitaxie des microfils InGaN est atteinte dans des ouvertures de 2 μm . Une distribution homogène de diamètres et de longueurs de microfils est observée sur toute la surface de substrat. Les microfils obtenus possèdent une longueur moyenne de 3.5 μm et un diamètre moyen de 2 μm . La vitesse de croissance axiale est de 350 nm/min. Ces structures présentent 12 facettes. La croissance à 12 facettes peut être due au fait que les microfils n'ont pas encore atteint leur forme d'équilibre. Alors, des croissances plus longues (30 minutes) ont été effectuées. Ces épitaxies ont donné des microfils gardant toujours une forme caractérisée par 12 facettes. Les longueurs et les diamètres en fonction du temps n'ont pas évolué.

Un essai dans ces conditions expérimentales à faible temps de croissance (5 minutes) a abouti à une forme de microfils à 12 facettes. Compte-tenu des caractéristiques techniques du procédé HVPE, essentiellement l'inertie d'arrivée et d'évacuation des gaz au dessus du substrat, il n'est pas envisageable de réaliser des croissances pour des temps de dépôt inférieurs.

Selon nous, cette forme de 12 facettes peut être engendrée par la coalescence de plusieurs nanofils poussant dans une seule ouverture comme déjà montré dans la figure 3.12.

L'autre explication qui peut être donnée est que le temps nécessaire pour atteindre des formes hexagonales à 6 facettes dans des ouvertures micrométriques de 2 μm est plus élevé que celui pour

les ouvertures nanométriques (Cas similaire à la croissance sélective des microfils InN présentés dans le chapitre 2).

Les microfils obtenus sont analysés par EDS à 2Matech, et sont très riches en indium avec une composition de 95 % .

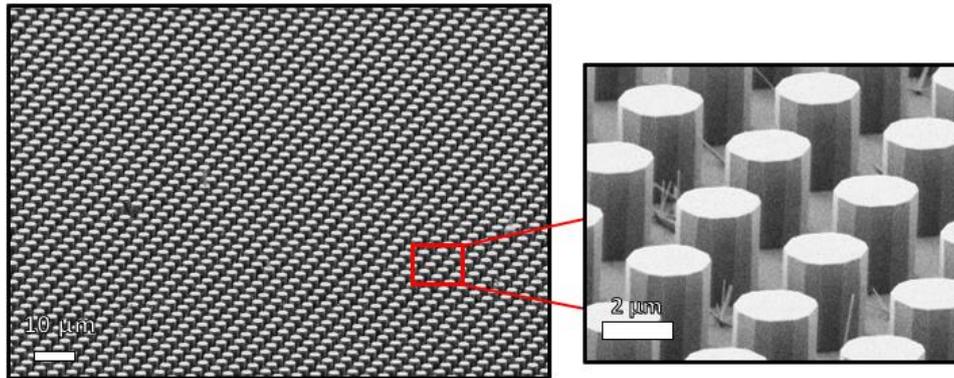


Figure 3.13 : Images MEB inclinées de 20 ° des microfils InGaN selectifs épitaxiés sur le template de B1 à 680 °C, dans des ouvertures de 2 µm de diamètre.

▪ Photoluminescence

L'échantillon a été caractérisé optiquement par photoluminescence à l'Institut Pascal en collaboration avec l'équipe optique et spectroscopie. Une excitation laser, caractérisée par une longueur d'onde de 780 nm et un spot de diamètre de 200 µm perpendiculaire à la surface de l'échantillon a été appliquée. La puissance fixée est de 100 mW. La figure 3.14 montre le spectre de photoluminescence PL réalisé à 5 K des microfils d'InGaN de la figure 3.13.

Le pic de photoluminescence obtenu est caractérisé par une émission d'intensité très élevée centrée à 1516,2 nm (émettant dans l'IR) correspondant à une énergie d'émission de 0,81 eV. La largeur à mi-hauteur (FWHM) calculée est égale à 200 meV. Le spectre n'est pas symétrique en raison du détecteur qui coupe à une longueur d'onde de 1600 nm. Le pic inversé se trouvant à 1400 nm est attribué à l'absorption de l'eau.

Les microfils obtenus ont été également caractérisés par PL à température ambiante de 300 K. Un pic qui est 4 fois plus faible que celui obtenu à 5 K est observé.

La composition d'indium dans ces microfils InGaN a été calculée en utilisant la loi de Vegard [24]:

$$E_g (\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = x \cdot E_g (\text{InN}) + (1 - x) \cdot E_g (\text{GaN}) - x \cdot (1 - x) \cdot b \quad (3.11)$$

Les énergies de bande interdite des deux binaires GaN et InN à 300 K sont respectivement prises égales à 3,503 eV [3], et 0,66 eV [3]. b est un paramètre de "bowing" qui varie de 1,4 eV à 2,8 eV selon la composition en indium dans les alliages InGaN [24]. La composition en indium calculée est donc de 91 %. Ce résultat est compatible avec la morphologie des microfils et la composition de 95 % issue des analyses EDS.

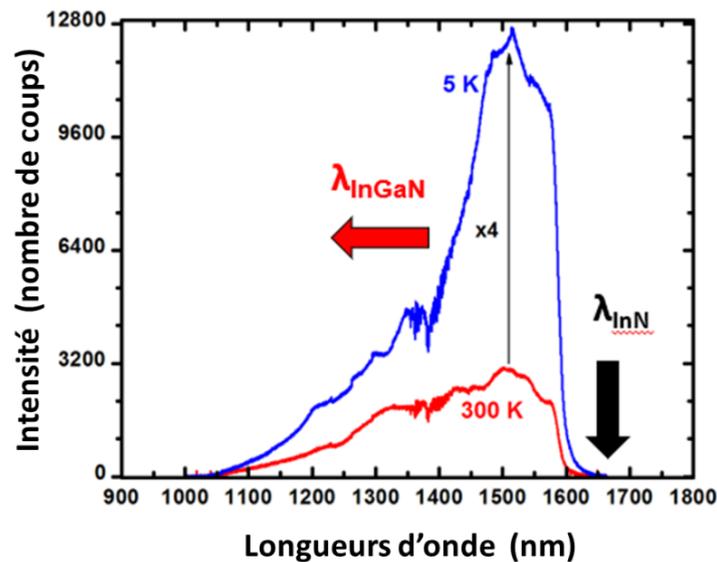


Figure 3.14 : Spectres de photoluminescence à 5 K et à 10 K des microfils InGaN obtenus à 680 °C. L'énergie d'émission est égale à 0,81 eV.

3.3.2 Variation de la composition des microfils InGaN en fonction de GaCl

Afin d'étudier l'impact de la variation de la phase vapeur sur la morphologie, la composition et la qualité cristalline des croissances InGaN par HVPE, des études systématiques, en fonction des paramètres expérimentaux de croissance, ont été réalisées. La composition de la phase vapeur a été modifiée en ajustant le rapport $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III}$, la température de croissance en zone dépôt et la pression partielle d'entrée de l'élément V (NH_3).

L'étude de la croissance d'InGaN en fonction de la pression partielle en GaCl a été réalisée sous les mêmes conditions que celles utilisées dans la partie 3.3.1, expérience N°6 dans le tableau en annexe D. Le substrat utilisé est aussi le même : le B1 de l'annexe A.

Dans cette étude, seul le rapport $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III}$ varie. Le rapport $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III}$ correspond au rapport entre le débit d'entrée de HCl/Ga (HCl sur la source de Ga) et la somme des débits d'entrée de HCl/Ga et N_2/InCl_3 . Cette variation de $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III}$ est assurée en changeant le flux d'entrée de HCl qui réagit avec la source de gallium métallique pour former le GaCl.

L'étude de la croissance sélective InGaN sur ces ouvertures micrométriques a permis d'obtenir toute la gamme de composition en indium dans les microfils. La figure 3.15 montre les images de microscopie électronique à balayage (MEB) tiltées à 20° de microfils d'InGaN élaborés et obtenus à différentes valeurs de débit de HCl d'entrée sur la source Ga. Les débits utilisés sont de 2,5 sccm, 3,5 sccm et 5 sccm, correspondant respectivement à des rapport $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III}$ de 0,08, 0,1, et 0,14. Comme le montre la figure 3.15, une bonne sélectivité de la croissance de microfils InGaN est observée pour les différentes conditions en $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III}$. L'homogénéité sur l'ensemble des substrats est bien validée quelle que soit la valeur du rapport $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III}$. Comme le montrent clairement les images MEB, la morphologie des microfils d'InGaN change d'un échantillon à l'autre en fonction du rapport $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III}$. Plusieurs morphologies d'InGaN sont obtenues. En effet, pour la valeur la plus faible du rapport $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III}$ (0,08), correspondant à l'image (a) de la 3.15, des microfils perpendiculaires à la surface du substrat sont obtenus, résultats déjà présentés dans la section précédente. Quand le rapport $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III}$ est augmenté à 0,1, une morphologie différente d'InGaN, présentée sur la 3.16.b, est obtenue. Cette structure se présente comme un microfil à la base de la structure avec l'apparition de nanofils parasites au sommet de cette dernière formant une structure en « bouquet de fleurs ».

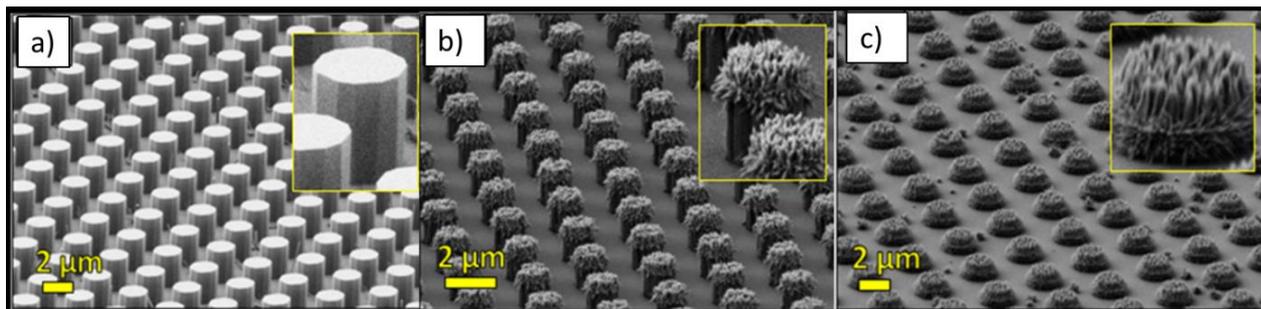


Figure 3.15: L'évolution de la morphologie des microstructures d'InGaN en faisant varier le rapport $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III}$: a) 0,08, b) 0,1, et c) 0,14.

Lorsque le rapport $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III}$ est encore augmenté à 0,14, la morphologie de l'InGaN passe d'un régime de bouquets à un régime filaire (figure 3.15.c). Cette structure consiste en un plot à la base au-dessus duquel des fils poussent perpendiculairement à ce plot.

Afin de déterminer la teneur en indium de ces structures InGaN élaborées à différents rapports $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III}$, une analyse quantitative de la composition chimique par rayons X à dispersion d'énergie EDX a été réalisée. Les compositions moyennes en indium des structures InGaN, en fonction du rapport $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III}$ sont tracées sur la figure 3.16. La composition en indium de ces structures diminue considérablement avec l'augmentation du rapport $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III}$. Les microstructures d'InGaN obtenues à plus faible rapport $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III} = 0,08$ sont très riches en indium. Elles contiennent plus de 90% d'indium. En effet, avec un faible rapport $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III}$, la pression partielle résultante de GaCl se trouvant dans le réacteur HVPE est faible.

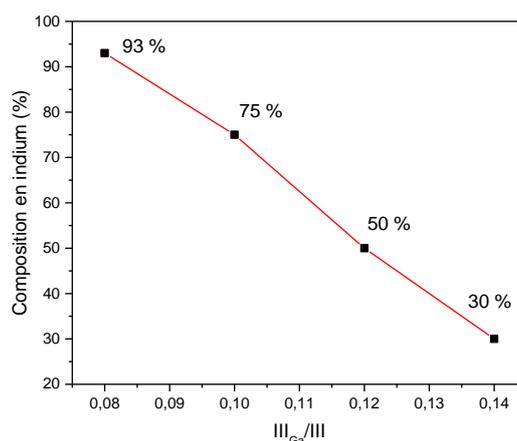


Figure 3.16 : Evolution de la teneur en In avec le rapport $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III}$.

La figure 3.17 montre la variation de la pression partielle d'équilibre du GaCl en fonction du flux d'entrée du HCl, traversant la source de galium, tracée à la suite d'une étude théorique à l'aide d'un modèle thermodynamique (section 3.1.1 et 3.1.2). La courbe théorique est en accord avec les résultats d'analyse de composition trouvés.

Une étude antérieure réalisée sur la croissance auto-organisée de l'InGaN a montré que plus la pression partielle de GaCl diminue, plus la vitesse de croissance axiale de l'InN est élevée par rapport à celle de GaN [10]. Autrement dit, la vitesse axiale du binaire pur InN est plus élevée que celle du binaire pur GaN à faible pression partielle de GaCl et donc à faible rapport III_{Ga}/III . Par conséquent, la composition en indium est augmentée dans les structures d'InGaN élaborés sous un faible rapport III_{Ga}/III . En augmentant progressivement le rapport III_{Ga}/III jusqu'à une valeur égale à 0,1, comme décrit ci-dessus, la croissance cristalline adopte une morphologie différente, riche en indium à la base avec un pourcentage d'indium plus faible vers le sommet, voir figure 3.15.b. Les flux de HCl/Ga et d' NH_3 sont également coupés à la fin de l'expérimentation mais les résidus de ces gaz, après fermeture des vannes, circulent toujours dans le réacteur. Ainsi, à la fin de la croissance, une phase vapeur riche en GaCl est présente au-dessus du substrat. Alors, les conditions de croissance passent de riches en In à plutôt riches en Ga à la fin de la croissance.

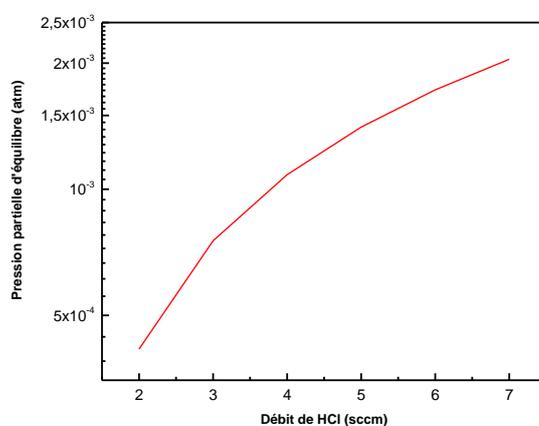


Figure 3.17 : Variation de la pression partielle d'équilibre du GaCl en fonction du flux d'entrée du HCl.

La Figure 3.18 représente une schématisation de ces phénomènes expliqués. L'apparition de petits nanofils riches en Ga au sommet des petits fils peut également s'expliquer par le fait qu'en

diminuant la température à la fin de la croissance (chauffage du four à la fin de la phase dépôt coupé), la sursaturation d'InN dans la phase vapeur diminue très rapidement. La vitesse de croissance d'InN varie en fonction de cette sursaturation et par conséquent diminue rapidement. D'autre part, la vitesse de croissance du GaN diminue lentement par comparaison à celle de l'InN car sa constante d'équilibre augmente avec la diminution de la température (figure 3.1). Des conditions de croissance riches en gallium sont favorisées à la fin de la croissance dans la configuration actuelle de notre réacteur HVPE.

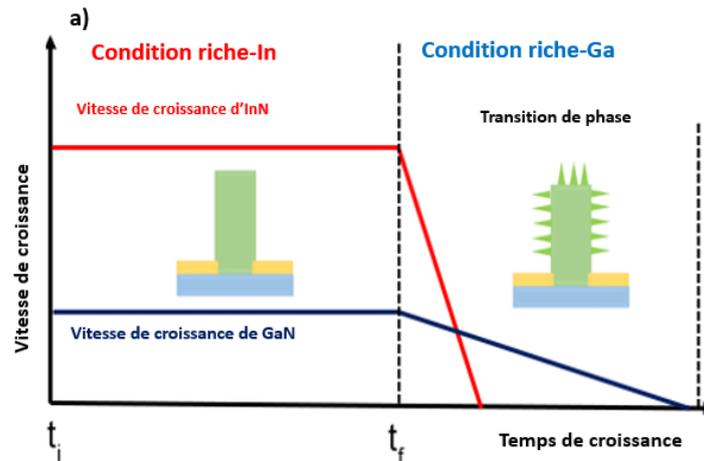


Figure 3.18 : Schématisation de la transition de nanofils riches en indium vers des nanofils riches en gallium à la fin de la croissance.

Lorsque le rapport $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III}$ est augmenté à 0,14, une composition moyenne entre 20 et 30 % en indium est trouvée dans la structure d'InGaN. Les microfils sont donc riches en gallium. En effet, l'augmentation des pressions partielles des espèces H_2 et HCl résiduel dans le réacteur, et produits des réactions couplées, due à l'augmentation du rapport $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III}$, s'accompagne d'une diminution de la vitesse de croissance latérale. C'est pourquoi la coalescence des fils d'InGaN dans l'ouverture est faible. Contrairement au cas où le rapport $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III}$ est faible, et par conséquent les pressions partielles des espèces H_2 gazeux et HCl résiduel sont négligées, la croissance latérale est élevée, favorisant ainsi la coalescence des fils d'InGaN pour former un micro-pilier. Cette variation de la vitesse de croissance latérale qui dépend du rapport $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III}$ peut alors parfaitement expliquer la transition entre le régime de croissance de micro-piliers ou micro-rods et le régime filaire.

Afin d'analyser l'effet du rapport $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III}$ sur les propriétés optiques des fils d'InGaN, des expériences de photoluminescence (PL) à basse température ont été réalisées. La figure 3.19 montre les spectres PL, obtenus à 10 K, des échantillons A, B et C élaborés à différents rapport $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III}$ de 0,08, 0,1 et 0,14 respectivement.

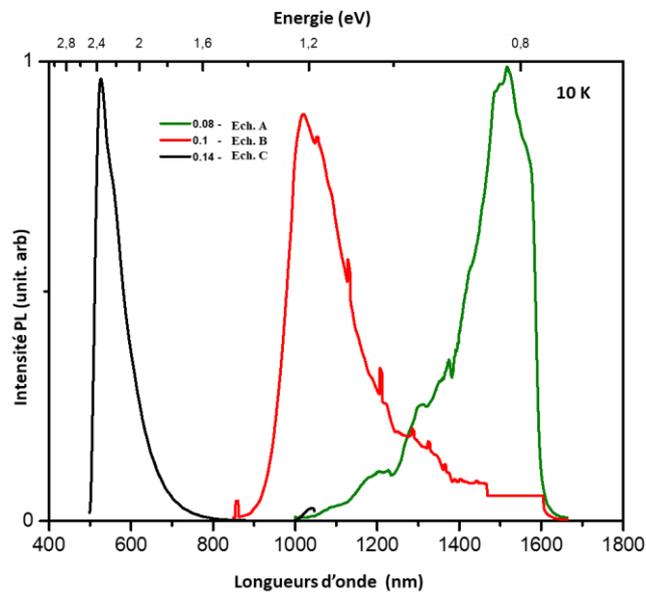


Figure 3.19 : Spectres de photoluminescence obtenus à $T=10$ K pour les échantillons A, B et C.

Les spectres PL de la figure 3.19 montrent un décalage très net vers le rouge (vers les longueurs d'ondes plus élevées) avec la diminution du rapport $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III}$. Les longueurs d'onde d'émission des échantillons A, B et C sont respectivement centrées à 1516,2 nm (lumière IR - SWIR), 1021 nm (lumière IR - SWIR) et 526,5 nm (émission verte). Ces trois pics sont compris dans une gamme d'émission d'énergies allant de 0,81 eV (pour l'échantillon A) à 2,35 eV (Ech. C) en passant par 1,21 eV (Ech. B).

Pour les échantillons A, B et C, la teneur en indium x est estimée par calculs en utilisant la loi de Vegard [3]. Pour ces échantillons les compositions en indium approchées par la loi de Vegard sont respectivement de 91%, 70% et 30%. La baisse du rapport $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III}$ conduit à une diminution de l'incorporation d'indium dans les structures d'InGaN. Un faible rapport $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III}$ est donc nécessaire pour incorporer plus d'indium dans le ternaire InGaN. En effet, la réaction de l' InCl_3 avec NH_3 est moins favorable que celle de GaCl avec NH_3 [10].

Une tentative de caractérisation des 3 échantillons par STEM-HAADF a été réalisée. Pour l'échantillon A, les microfils n'ont pas résisté et ont été dégradés. Pour l'échantillon B, nous n'avons récupéré que les petits fils en surface des plots. Ils sont très petits et souvent en paquets. Donc ce n'était pas possible de les orienter pour faire du HR-TEM. Une image de STEM-HAADF de ces nanofils est représentée sur la figure 3.20.

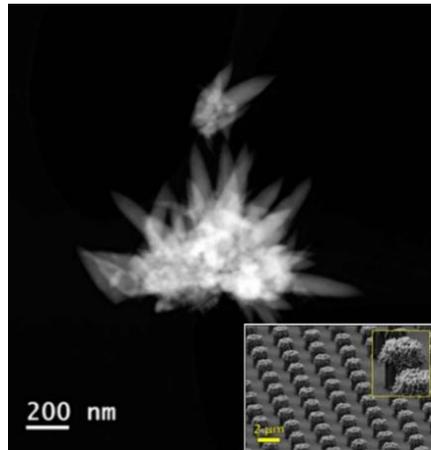


Figure 3.20 : Image de STEM-HAADF de nanofils InGaN élaborés sur l'échantillon B.

L'échantillon C a été également caractérisé par STEM-HAADF. Les fils arrachés ont une longueur de quelques microns (2 à 4 environ) pour un diamètre d'environ 500 nm. Ils sont légèrement pointus (figure 3.21). Leur sommet est très bien facetté.

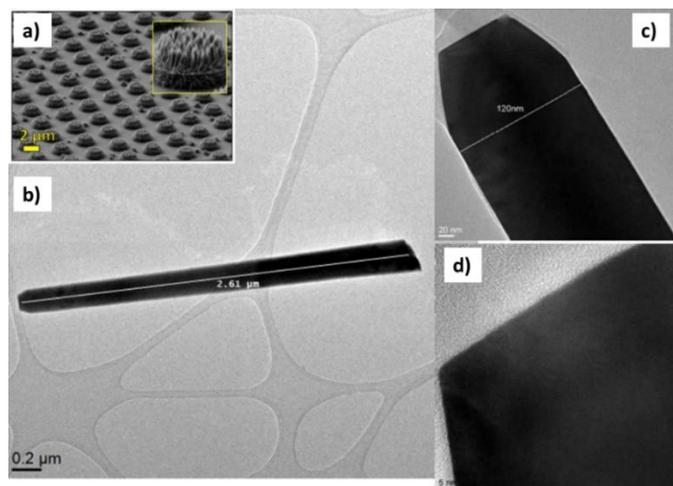


Figure 3.21 : (a) Image MET de la structure élaborée d'InGaN (échantillon C), (b-d) images STEM-HAADF correspondantes au même échantillon.

3.3.3 Influence de la température sur la croissance sélective de microfils InGaN

L'effet de la température de croissance sur l'incorporation d'indium dans le ternaire InGaN a été étudié par HVPE [3], MOCVD [12] [25] [26] [27] [28] et MBE [29]. Il a été montré, dans ces études qu'une augmentation de la température améliore la qualité cristalline et optique des nanofils InGaN et permet l'homogénéité et l'uniformité de la composition dans ces nanostructures.

La croissance par le procédé HVPE est gouvernée par la thermodynamique et la cinétique. La température est un paramètre clé dans la croissance des matériaux semiconducteurs. Afin d'étudier l'effet de la température de croissance sur la morphologie et la composition des microfils InGaN sélectif, une étude en fonction de la température de croissance a été réalisée (expérimentation N°7, annexe D) sous exactement les mêmes conditions que celles décrites dans l'étude précédente (N°6, annexe D). Les débits d'entrée d'azote sur la source d' InCl_3 et de HCl/Ga ont été fixés à 30 sccm et 4 sccm respectivement, donnant un rapport $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III}$ de 0,12. La pression partielle de NH_3 est maintenue à 300 sccm tout le long des 15 minutes de croissance. Le rapport V/III est égal à 8,8. A P Vajpeyi et al [12] ont montré qu'une température minimale de 575 °C est nécessaire pour croître l'InGaN par MBE.

Il est bien connu, comme mentionné précédemment, que le défi pour la croissance d'InGaN réside dans le fait que les deux binaires de cet alliage ternaire sont différents, c'est-à-dire que le GaN et l'InN ne coïncident pas en termes de température de croissance. Véritablement, les binaires InN et GaN croissent par HVPE à des températures très différentes, 610 °C-660 °C et 900 °C-1000 °C respectivement. L'InGaN doit être donc élaboré à une température intermédiaire qui doit assurer la stabilité de l'alliage ternaire, une bonne sélectivité et la qualité du cristal [22] [30].

La température de croissance utilisée dans cette série d'expérimentations varie entre 660 °C et 830 °C. Les images MEB des microstructures d'InGaN élaborées sur le substrat B1 à différentes températures de croissance sont présentées dans la Figure 3.22. Des morphologies InGaN très différentes ont été obtenues à différentes températures. Il est remarquable que quelle que soit la température utilisée dans les figures 3.22 (b-e), la croissance est toujours sélective sur tout le substrat $\text{GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3$. La taille des structures en termes de longueur et de largeur est différente. Cependant, nous remarquons qu'une épitaxie à 660 °C ne permet pas une croissance sélective des structures InGaN. En effet, à cause des réactions exothermiques mises en jeu en HVPE, la

sursaturation des espèces gazeuses est très élevée sur le substrat à faible température. Par conséquent un dépôt parasite hors des ouvertures a lieu. De plus, la croissance à 660 °C est limitée par la décomposition des précurseurs adsorbés à la surface du substrat qui est faible à cette température et dans ces conditions de phase vapeur. De très petites structures nanométriques sont donc obtenues à 660 °C. Pour des températures de croissance entre 680 °C et 740 °C, des structures de taille micrométrique poussant seulement dans les ouvertures du masque sont élaborés. Sous ces conditions de température, les processus cinétiques de déchloruration et d'adsorption sont activés thermiquement. Par conséquent les vitesses de croissance axiales passent de 240 nm/min à 100 nm/min pour une température augmentant de 680 °C à 710 °C. La croissance pour les températures 680 °C, 710 °C et 740 °C est sélective.

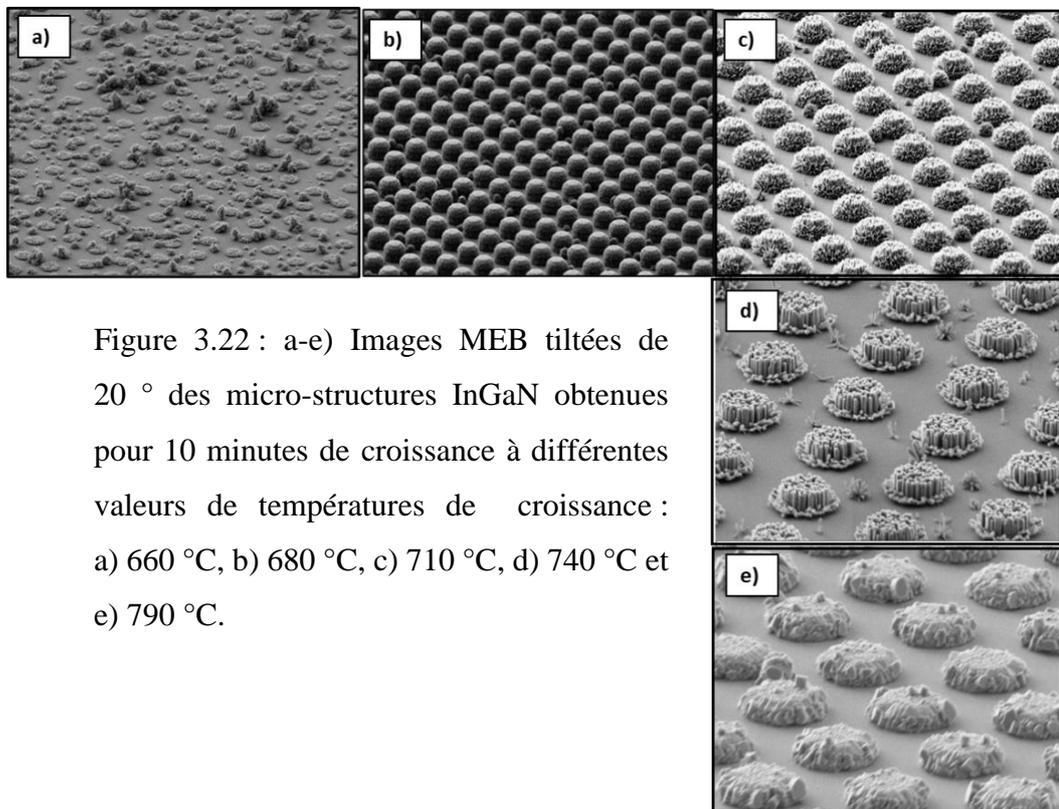
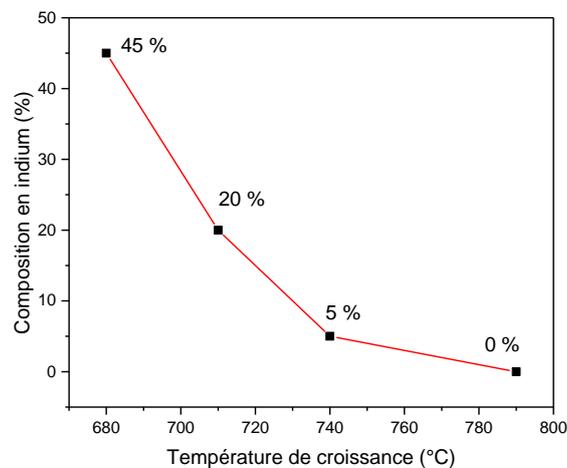


Figure 3.22 : a-e) Images MEB tiltées de 20 ° des micro-structures InGaN obtenues pour 10 minutes de croissance à différentes valeurs de températures de croissance : a) 660 °C, b) 680 °C, c) 710 °C, d) 740 °C et e) 790 °C.

A 790 °C, les croissances aboutissent à une forme de micro-plots polycristallins évoluant dans différentes orientations cristallines. Les structures obtenues à 680 °C, 710 °C, 740 °C et 790 °C ont permis une première investigation de la composition chimique en indium et gallium par EDX. La figure 3.23, quant à elle, présente la variation de la composition en indium se trouvant dans les

microstructures en fonction de la température de croissance. La composition en indium dans les structures varie de 45 % à 20 % quand on augmente la température de 680 °C à 710 °C. Cette diminution de la teneur en indium dans les microstructures est due à l'évaporation de l'indium suite à une élévation de la température. Ce résultat est en accord avec plusieurs travaux réalisés en MBE et MOCVD pour la croissance des nanofils InGaN auto-organisée. A une température égale ou supérieure à 740 °C, aucune trace d'indium n'est détectée dans les microstructures InGaN. Il est donc nécessaire de réaliser des croissances à des températures inférieures à 740 °C pour assurer l'incorporation d'indium dans le ternaire InGaN.



La figure 3.23 : Variation de la composition en indium des microstructures en fonction de la température de croissance.

Grace à cette étude, nous avons montré non seulement que la température de croissance a un effet très significatif sur la morphologie de l'InGaN, mais aussi son rôle important dans la variation de la composition en indium.

3.4 Croissance sélective de nanofils InGaN

Nous avons vu dans la partie précédente dédiée à la croissance sélective InGaN sur les ouvertures micrométriques, que sous des conditions riches en gallium, plusieurs fils poussent dans la même ouverture. La coalescence de ces nanofils engendre généralement des défauts dans la structure InGaN. Ainsi, l'étude de la croissance sélective InGaN est menée sur le même substrat GaN/Al₂O₃ patterné avec des ouvertures de plus faible diamètre.

3.4.1 Croissance des nanofils InGaN riches indium

Dans un premier temps, la croissance de nanofils d'InGaN a été réalisée dans des ouvertures de 200 nm de diamètre espacées de 1,5 μm (substrat C5). La croissance est effectuée sous des conditions de croissance riches en indium. La figure 3.24 représente une image MEB en vue inclinée de 20° des nanofils InGaN obtenus à une température de croissance de 680°C après 15 minutes de croissance. La pression partielle d'entrée du GaCl est fixée à $5 \cdot 10^{-4}$ atm, avec un rapport $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III}$ égal à 0,62 (étude N°8, annexe D).

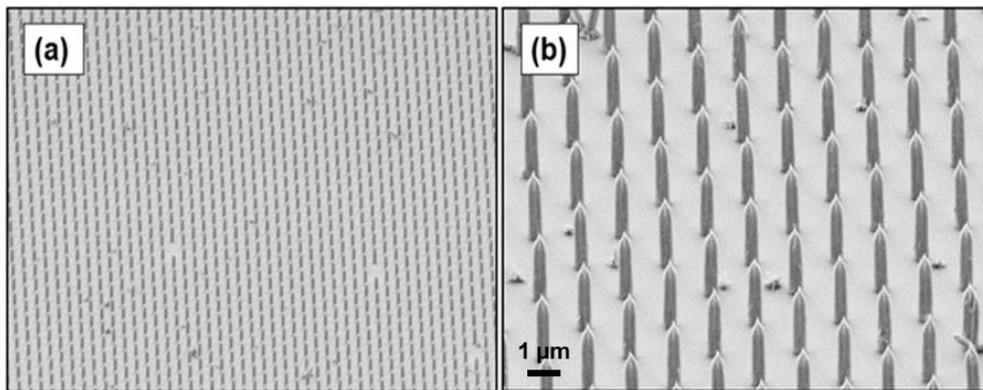


Figure 3.24 : (a)-(b) Images SEM de nanofils d'InGaN obtenus à 680 °C sur un substrat GaN/Al₂O₃ avec des ouvertures nanométriques de 200 nm espacées de 1,5 μm .

Les nanofils d'InGaN présentent une forme conique (tapered nanowires), avec un diamètre à la base d'environ 200 nm. Le diamètre moyen de ces nanofils est de 200-230 nm, et leur longueur est d'environ de 1,5 à 2 μm . Comme le montrent les figures 3.24 (a et b), tous les nanofils d'InGaN sont dans la direction de l'axe c (0001) sur le substrat GaN/Al₂O₃. Le fait marquant de ces premières expériences est que la sélectivité de la croissance de l'InGaN est parfaitement préservée sur les ouvertures nanométriques (200 nm) comme sur les plus grandes ouvertures de 2 μm comme démontré dans le paragraphe précédent.

Les nanofils d'InGaN obtenus sur les ouvertures nanométriques dans des conditions riches en indium ont été mécaniquement détachés du substrat et caractérisés par EDX à l'institut Néel. Comme le montre la figure 3.25.a, les concentrations en indium et gallium suivant l'axe c tout le long des nanofils sont homogènes avec une composition moyenne en indium de 90%. Le profil axial de la composition de l'InGaN montre que les nanofils InGaN présentent une composition

homogène en indium et gallium tout le long des nanofils. Ces derniers s'appauvrissent très légèrement en In à leurs sommets, alors qu'ils s'enrichissent en Ga à cet endroit. Dans la littérature, les nanofils InGaN élaborés par MBE ont montré cependant des compositions inhomogènes en indium et gallium le long des nanofils InGaN [12] [28] [31].

Un grand nombre de nanofils InGaN obtenus ont été caractérisés optiquement par photoluminescence (PL) à l'Institut d'Electronique et des Systèmes (IES) localisé à Montpellier. Ces nanofils ont été excités par un laser de longueur d'onde $\lambda = 780$ nm avec une puissance d'excitation de 100 mW focalisée sur un spot laser de 200 μm de diamètre. Le signal de luminescence est ensuite analysé par un spectromètre puis recueilli par un détecteur InSb. La figure 3.25.b montre les spectres de photoluminescence à basse température des nanofils d'InGaN.

Comme on peut le voir sur la figure 3.25.b, le pic de luminescence des nanofils d'InGaN épitaxiés à 680 °C montre une forte et belle émission en intensité à 10 K. Ce pic d'émission est centré à 1,12 eV avec une largeur à mi-hauteur FWHM de 244 meV. Ce résultat de PL confirme la composition chimique obtenue en EDS indiquant que l'InGaN contient 90 % d'indium.

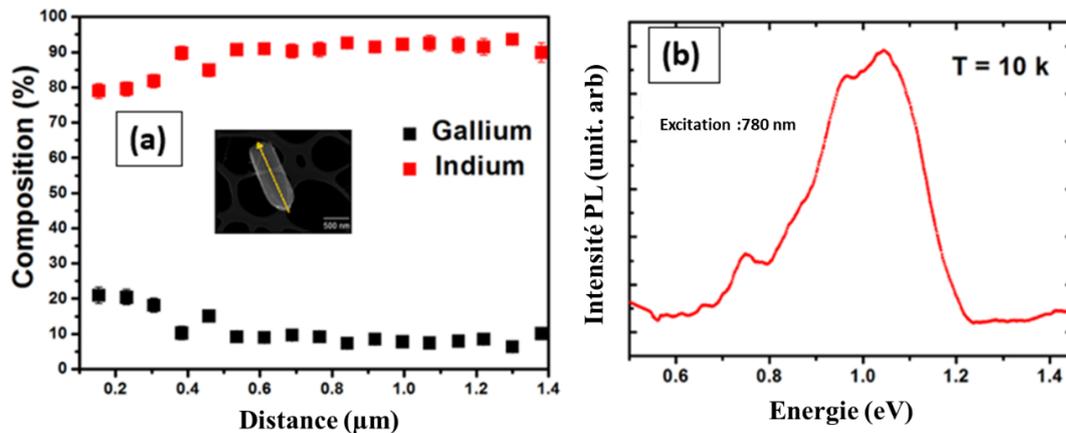


Figure 3.25 : (a) Profil EDX des nanofils InGaN SAG montrant une composition homogène d'indium et de gallium le long du nanofil, (b) Spectres de photoluminescence à 10 K des nanofils d'InGaN.

3.4.2 Impact des dimensions de masques sur la croissance sélective des nanofils InGaN

Pour étudier l'effet des dimensions du masque sur la croissance de l'InGaN, le pas entre les ouvertures est réduit de 1,5 μm à 500 nm (substrat C1) en conservant toujours le même diamètre de trous qui est de 200 nm. Les conditions expérimentales sont détaillées dans l'annexe D, expérimentation N°9. Ce résultat, présenté sur la figure 3.26.a, expose une très belle croissance parfaitement sélective et homogène avec des nanofils bien droits même en utilisant des masques avec un petit pas. Cette observation démontre également que, dans les conditions de croissance HVPE utilisées, les nanofils d'InGaN ne coalescent pas car la croissance latérale est très faible dans ces conditions. En diminuant le pas du masque, la longueur et le diamètre des nanofils diminuent. Les nanofils d'InGaN issus d'un pas de 1,5 μm avaient un diamètre compris entre 280 nm et 200 nm et une longueur de 1,5 μm . Ceux obtenus sur des pas de 500 nm présentent un diamètre variant de 250 nm à 150 nm et une hauteur de 1 μm .

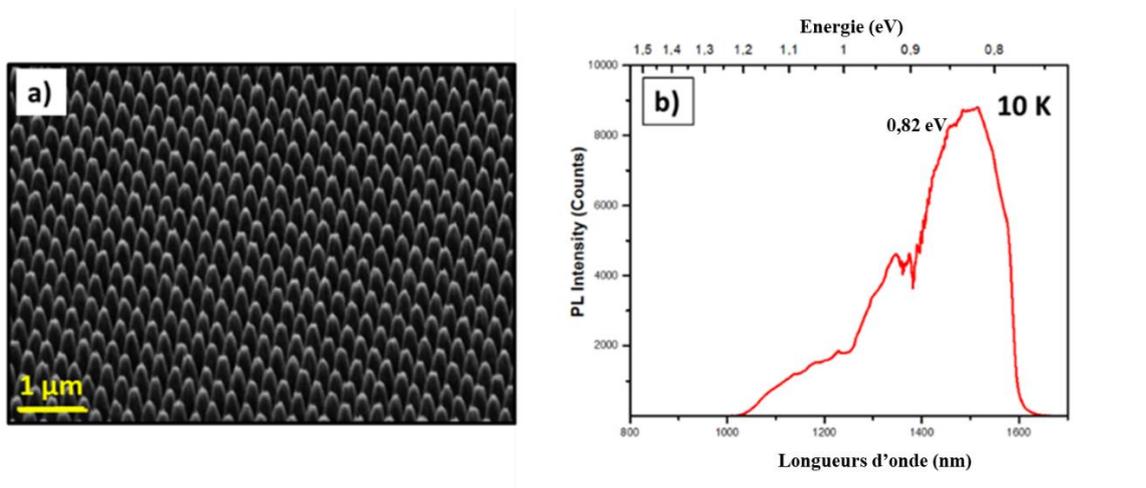


Figure 3.26 : (a) Images MEB de nanofils d'InGaN élaborés à 680 °C sur le substrat C1, (b) Spectre de photoluminescence à 10 K de ces nanofils.

La figure 3.26.b montre le spectre de photoluminescence à 10 K, réalisé à l'Institut Pascal avec l'équipe Spectroscopie optique, des nanofils d'InGaN de la figure 3.26.a. Le spectre montre que l'énergie d'émission est centrée à 0,82 eV, correspondant à une longueur d'onde de 1500 nm. La FWHM est égale à 180 meV. Le pic PL prouve que les nanofils ont une composition moyenne en indium de 90%. Les analyses EDX conduisent à une composition en indium de 90%. La variation

du pitch sur le masque entre 1.5 μm et 500 nm n'a donc pas montré d'effet sur le taux d'incorporation en indium. Cependant nous remarquons une diminution des longueurs et diamètres de nanofils InGaN en diminuant le pitch.

Les nanofils ont ensuite été grattés et déposés sur une grille de carbone pour analyse HAADF-STEM. Les fils se présentent en général par paquets. Ils ont la forme de crayons « pencil-shape ». La figure 3.27 dévoile la partie basse des nanofils qui est creuse. L'image montre que les nanofils sont attaqués avec formation de creux (zones plus sombres). Seule la partie haute des nanofils paraît en bon état.

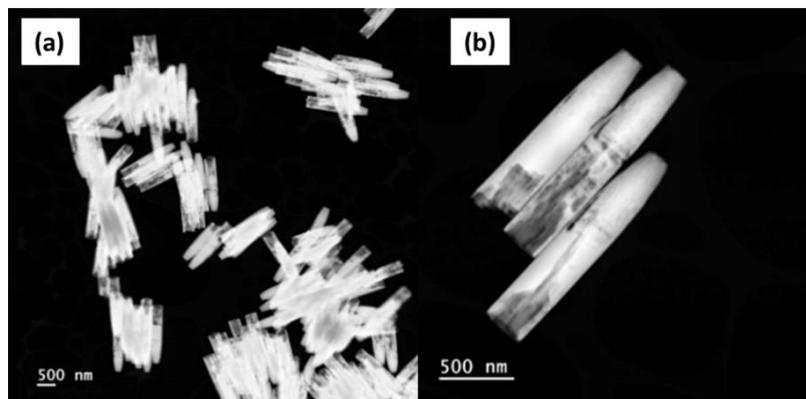


Figure 3.27 : Images HAADF-STEM de nanofils a) présentés par paquets après grattage, b) nanofils présentant un creux à leur base.

Les nanofils InGaN ont été ensuite caractérisés par HR-TEM. Nous présentons ci-dessous les résultats de caractérisation par HR-TEM de quelques nanofils choisis aléatoirement et présentés sur la figure 3.28 a et 3.28.b. Tous les nanofils sont bien cristallisés sous une structure Wurtzite.

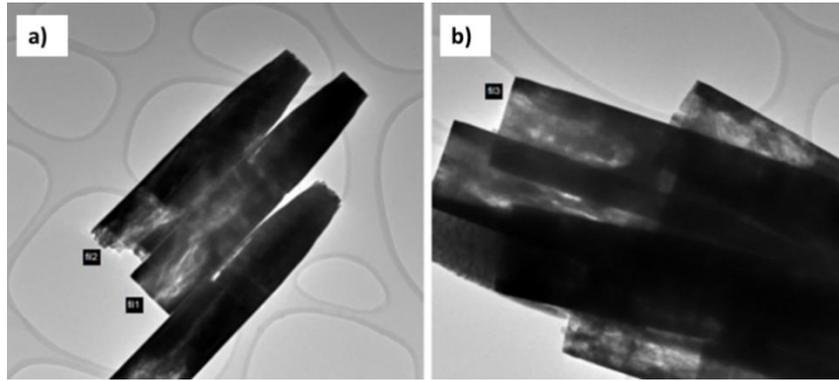


Figure 3.28 : Images TEM de nanofils InGaN choisis pour caractérisations par HR-TEM.

La figure 3.29.b et c montre une structure Wurtzite des nanofils InGaN au milieu et à la base. Bien que la base des nanofils soit attaquée, vide en matière, cette dernière est bien cristallisée sous la forme Wurtzite pour la plupart des nanofils. La figure 3.29.d présente la transformée de Fourier permettant de confirmer la structure Wurtzite à la base des nanofils.

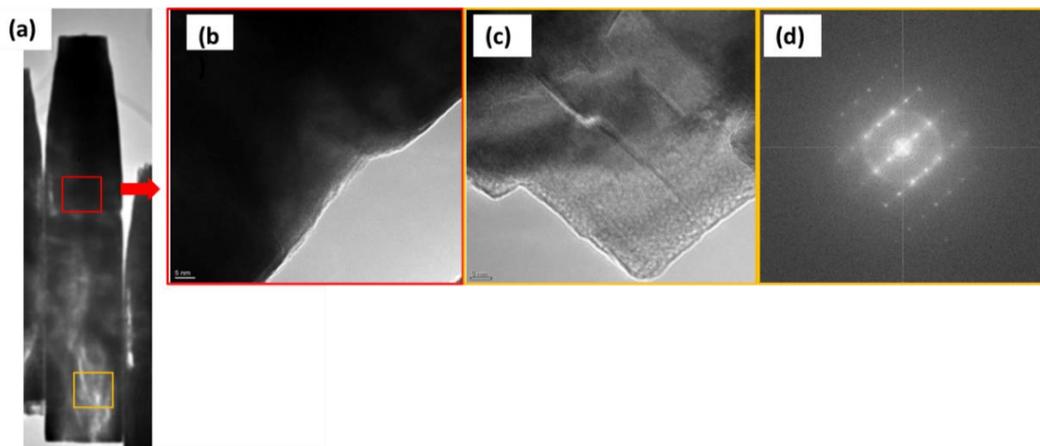


Figure 3.29 : (a) Image TEM d'un nanofil InGaN (b-c) image HR-TEM d'un nanofil InGaN prise, (b) au milieu du fil présentant une structure Wurtzite, (c) en bas du fil présentant quelques défauts, (d) transformée de Fourier qui montre une structure Wurtzite.

Quelques nanofils InGaN contiennent quelques défauts à leurs bases. La figure 3.30 illustre la présence d'un môle à la base de nanofils et un empilement Zinc blende à la base pour quelques nanofils.

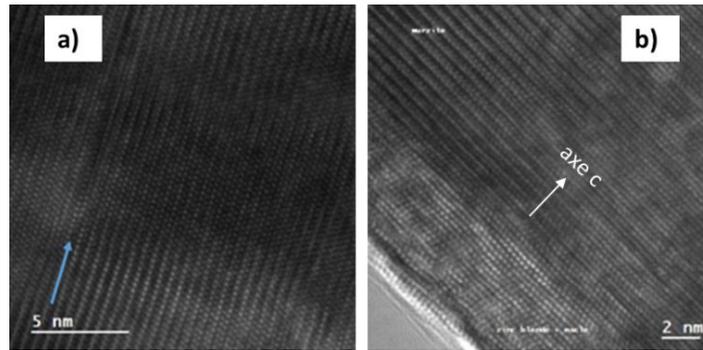


Figure 3.30: Images HR-TEM de deux nanofils présentant à leur base a) une structure cristalline Wurtzite avec présence d'une faute d'empilement (flèche bleue) et b) une structure cubique avec présence d'une macle.

3.4.3 Effet de la pression partielle de GaCl sur la composition en indium dans les nanofils

Afin de visualiser l'effet de l'augmentation de la pression partielle de GaCl sur la croissance sélective des nanofils InGaN, les mêmes conditions expérimentales utilisées pour la croissance précédente (nanofils présentés dans la figure 3.26.a) ont été mises en œuvre (voir étude N°10, annexe D). Seul le débit de HCl traversant la source de gallium est augmenté de 3.5 sccm à 4 sccm. Les mêmes types de substrat et de dimensions d'ouvertures ont été employés (substrat C1). Le résultat de cette croissance est donné sur la figure 3.31. La croissance des nanofils InGaN est toujours sélective même après augmentation de HCl sur la source de gallium. Les nanofils obtenus sont plus coniques, pointus et toujours perpendiculaires à la surface du substrat.

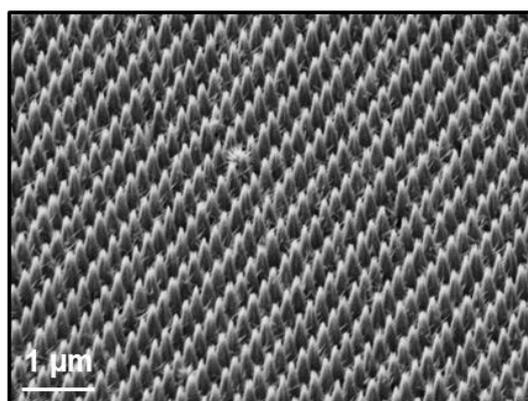


Figure 3.31 : Images MEB de nanofils InGaN élaborés sur le substrat C1 sous des conditions d'expérimentation N°10.

Afin de comparer les deux résultats de croissance, une analyse en photoluminescence à basse température de 5 K est effectuée. La figure 3.32, représente les spectres de PL de deux croissances élaborées à deux débits différents de HCl/Ga. Les nanofils InGaN élaborés à 4 sccm de HCl émettent à 1,06 eV (1170 nm). Le pic PL est très large indiquant la présence de défauts dans la structure. Ces défauts proviennent probablement de la base qui est attaquée à priori. La figure 3.32 montre qu'une augmentation de pression partielle de GaCl est accompagnée par un Blue-shift donc par un décalage du pic de PL vers les petites longueurs d'onde. Les analyses EDX effectuées à 2Matech valident ce résultat trouvé par PL en termes de compositions de 90 % et 80% respectivement pour les deux croissances.

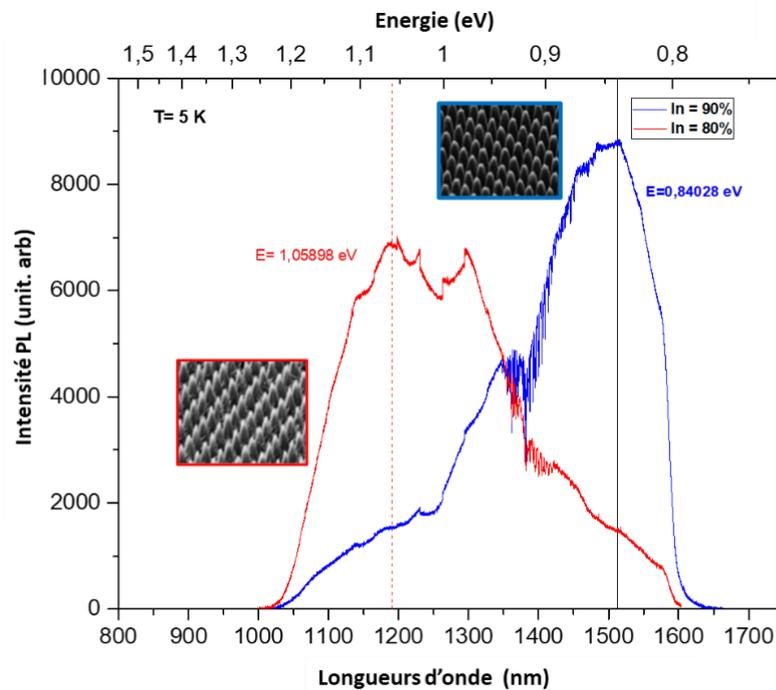


Figure 3.32 : Spectre en photoluminescence à 5 K des nanofils InGaN issus des manipulations N°9 et N°10.

3.4.4 Effet de la température sur la croissance sélective des nanofils InGaN

Afin de poursuivre l'étude des paramètres expérimentaux sur le taux d'incorporation d'indium dans les nanofils d'InGaN, la température de croissance a été modifiée. Les paramètres de

croissance sont résumés dans l'annexe D, N°11). La figure 3.33.a représente une image MEB en vue tiltée des nanofils d'InGaN obtenus à une température plus élevée de 710°C. Comme on peut l'observer, les nanofils d'InGaN obtenus à haute température sont organisés et bien homogènes. La sélectivité de la croissance est parfaite à cette température de 710 °C. Les nanofils obtenus sont plus fins que ceux obtenus à une température de 680 °C (figure 3.26.a). La Figure 3.33.b présente le résultat de l'analyse EDS. L'analyse chimique montre que la composition en indium et gallium suivant la longueur du nanofil est bien homogène. Les nanofils ont une composition moyenne en indium de 40%. Le profil met en évidence que la composition est à peu près constante le long du nanofil avec la partie supérieure du fil qui est plus riche en Ga.

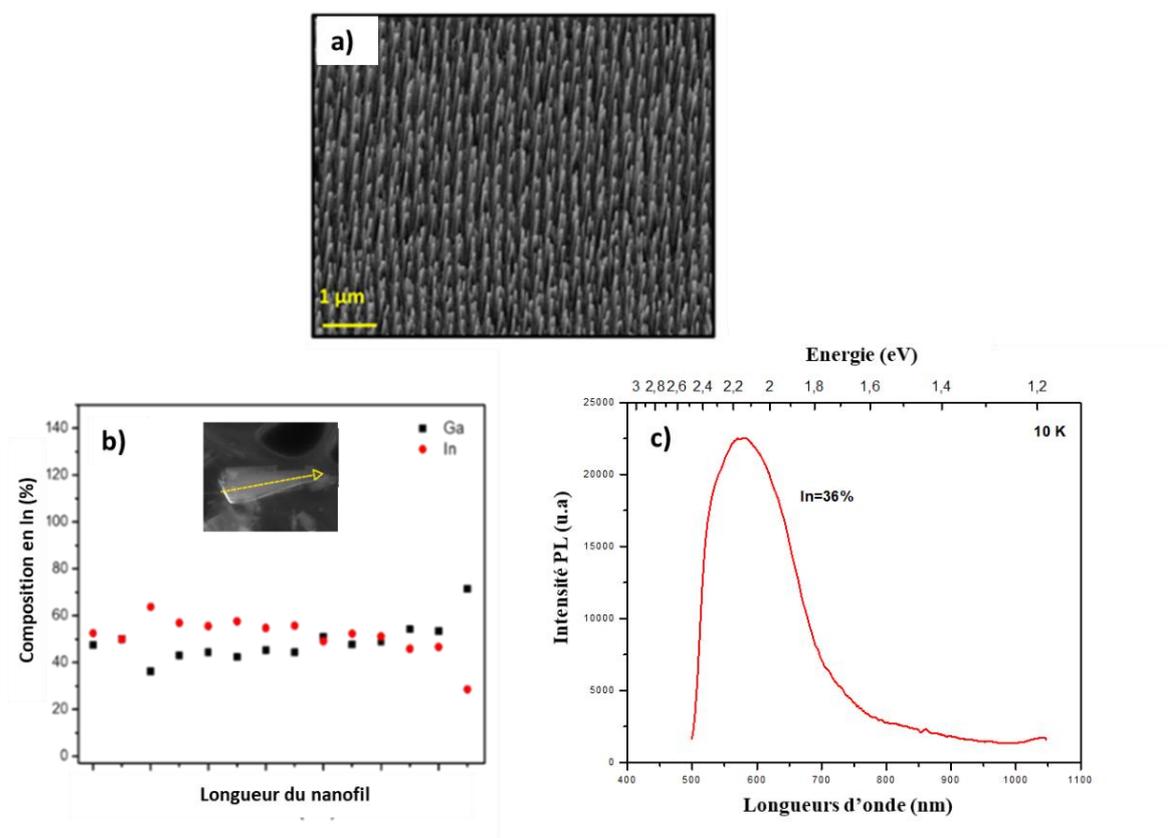


Figure 3.33 : (a) Image MEB des nanofils d'InGaN épitaxiés à 710 °C sur substrat C1, (b) profil de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) montrant une composition homogène d'indium dans le nanofil (c) spectre de photoluminescence à 10 K des nanofils InGaN.

Ces nanofils d'InGaN ont également été étudiés par photoluminescence. Le spectre PL, toujours à 10 K, montre un pic intense centré sur une valeur de longueur d'onde égale à 575 nm correspondant à une énergie égale à 2,15 eV. Le FWHM de l'émission est de 300 meV. En utilisant la loi de Vegard, la composition des nanofils d'InGaN à 710 °C est calculée. Celle-ci est égale à 36% et confirme le résultat obtenu par EDX. Avec l'augmentation de la température de croissance de 680 °C à 710 °C, l'incorporation de l'indium diminue (à cause de la liaison qui est faible à haute température). De ce fait, le résultat obtenu dans ce travail converge avec les conclusions d'études antérieures liées à la croissance de l'InGaN en fonction de la température [12] [28] [29] [31].

L'intensité PL des nanofils élaborés à 710 °C est deux fois plus importante que celle des nanofils élaborés à une température de 680 °C. Ceci peut s'expliquer par la meilleure qualité cristalline des nanofils obtenus à haute température par rapport à ceux élaborés à 680 °C. La croissance sélective de nanofils d'InGaN avec 36% d'indium est atteinte pour la première fois par la technique de croissance aux hydrures HVPE. Ce résultat est d'une très grande importance pour l'émission dans le rouge.

Après avoir été détachés et déposés sur une grille en carbone, les nanofils InGaN ont été également caractérisés par HAADF-STEM. La figure 3.34.a montre une vue d'ensemble des nanofils InGaN. Ces derniers se présentent sous une forme conique. Les diamètres à leurs bases sont de l'ordre de 200 nm et diminuent vers le sommet.

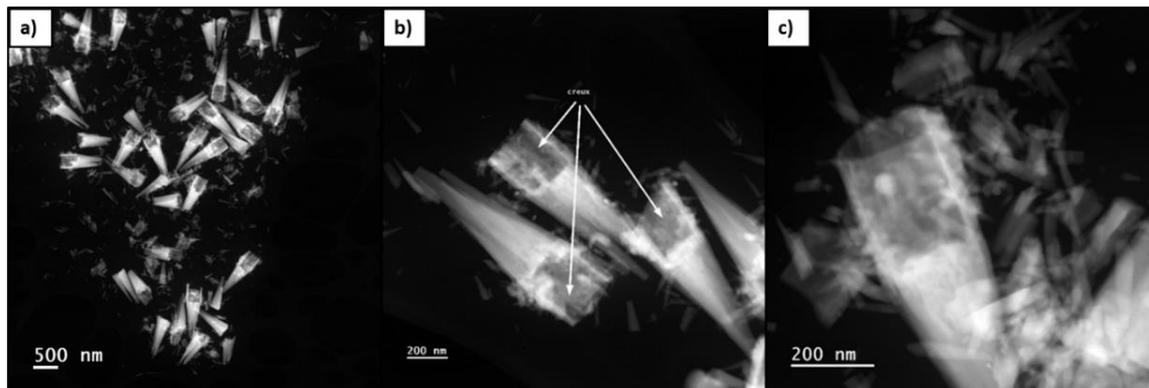


Figure 3.34 : (a) Vue d'ensemble de nanofils InGaN par HAADF-STEM, (b-c) images HAADF-STEM de nanofils InGaN avec existence claire des creux à la base des nanofils.

Les nanofils semblent tous être creux dans leur partie basse. La présence des creux dans les nanofils InGaN est bien claire sur la figure 3.34.b avec une paroi très fine comme présenté sur l'image (c) de la figure 3.34.

Malgré la présence du « vide » à la base de nanofils InGaN, cette partie d'étude démontre que la croissance est parfaitement sélective même en utilisant des masques d'ouvertures nanométriques quelle que soit la composition en indium. En faisant varier le rapport $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III}$, on a obtenu pour la première fois toute la gamme de compositions d'indium pour les nanofils d'InGaN par HVPE en croissance sélective.

3.4.5 Effet de $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III}$ sur la morphologie des nanofils InGaN

Une étude de l'impact de la pression partielle de GaCl sur la morphologie des nanofils InGaN a été menée. Les substrats utilisés dans cette étude sont trois templates C3, c'est-à-dire des templates GaN/Al₂O₃ plan-c pour des ouvertures circulaires de diamètre de 200 nm avec un pas de 2 μm. La température de croissance sélectionnée est de 660 °C. Le temps de croissance a été fixé à 15 minutes. La pression partielle de NH₃ a été réglée à $1,82 \times 10^{-1}$ atm.

Dans cette étude, nous définissons R comme le rapport entre le flux d'entrée de GaCl et le flux total de l'élément III (noté précédemment dans le manuscrit $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III}$) :
$$R = \frac{F_{\text{GaCl}}}{F_{\text{GaCl}} + F_{\text{InCl}_3}}$$

Le seul paramètre qui change entre les trois échantillons est le rapport R (en changeant le flux d'entrée de HCl/Ga). Ce rapport R a été fixé à 0,93, 0,85 et 0,61 pour les trois expérimentations effectuées.

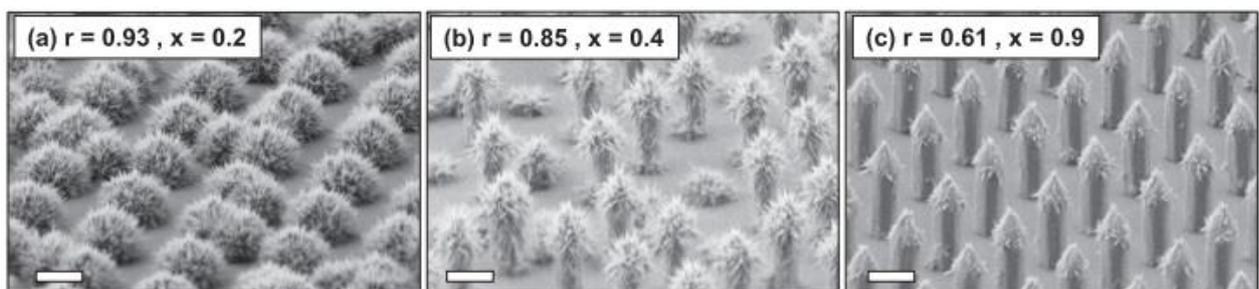


Figure 3.35 : Images MEB montrant la morphologie des nanofils InGaN développés à 660 °C pendant 15 min à : (a) $R = 0,93$, (b) $R = 0,85$ et (c) $R = 0,61$. Les rapports V/III correspondants sont de $2,35 \cdot 10^2$, $3,80 \cdot 10^2$ et $2,73 \cdot 10^2$ respectivement. Les teneurs moyennes en indium x dans l'ensemble des échantillons sont indiquées dans les cadres. La barre d'échelle représente 1 μm.

Nous explorons donc l'impact de R sur la morphologie et la composition chimique des nanofils. Les résultats de la croissance sélective des nanofils InGaN sont présentés sur les images MEB de la figure 3.35 à différents R. Les compositions moyennes collectées par EDX sont aussi indiquées dans les inserts sur les images a, b et c de la même figure. Comme observé sur la figure 3.35, les images MEB révèlent l'absence de croissance à la surface du masque. Cela confirme la parfaite sélectivité de la croissance à la température et aux conditions de croissance choisies. La teneur moyenne en indium x dans les nanofils InGaN peut être ajustée par la composition de la phase vapeur, un R plus faible entraînant un x plus élevé. Nous remarquons également que la longueur moyenne des nanofils augmente lorsque R diminue. Ce résultat est attendu vu la vitesse de croissance plus faible du GaN et de l'InN [22] [30] [32] [33] [34].

La figure 3.35 montre aussi la présence de nanofils parasites qu'on va appeler nanotiges dans la suite de ce chapitre, à la surface des nanofils en particulier à leurs extrémités. La densité de ces nanotiges est plus élevée pour une grande valeur de R. Il faut noter que toute influence possible du changement du rapport V/III sur la morphologie de surface peut être exclue puisque, comme indiqué dans la légende de la figure 3.35, la valeur du rapport V/III est toujours très élevée. La contribution de la diffusion en surface des adatoms du groupe III peut également être exclue, car elle est négligeable dans le cas de l'épitaxie par HVPE [21] [30].

3.4.6 Modèle d'optimisation de la croissance sélective des nanofils InGaN - Effet de l'élément V

Nous avons montré, à partir des études précédentes de croissance sélective, qu'il est possible de faire croître des nanofils d'InGaN avec différents teneurs en indium, jusqu'à plus de 90%, en variant le rapport R (qui est le rapport entre le flux d'entrée de GaCl et le flux total de l'élément III), la pression partielle en GaCl et la température de croissance. De plus, nous avons souligné la présence des nanotiges poussant à la surface des nanofils. La densité de ces nanotiges est proportionnelle à la teneur en gallium présent dans le ternaire InGaN.

Afin de comprendre le mécanisme de croissance de ces nanotiges, l'effet de la variation d'élément V, dans le but de réduire la densité de ces nanotiges et obtenir une morphologie plus régulière, est étudié. La pression partielle de NH_3 a été variée entre $0,69 \cdot 10^{-1}$ et $2,78 \cdot 10^{-1}$ atm à un R fixe égale

à 0,93 (voir les images (a-e) de la figure 3.36). La teneur moyenne en indium x dans tous les nanofils (appelés dès présent NRs (NR1-NR5)) est presque la même, environ 0,85-0,9.

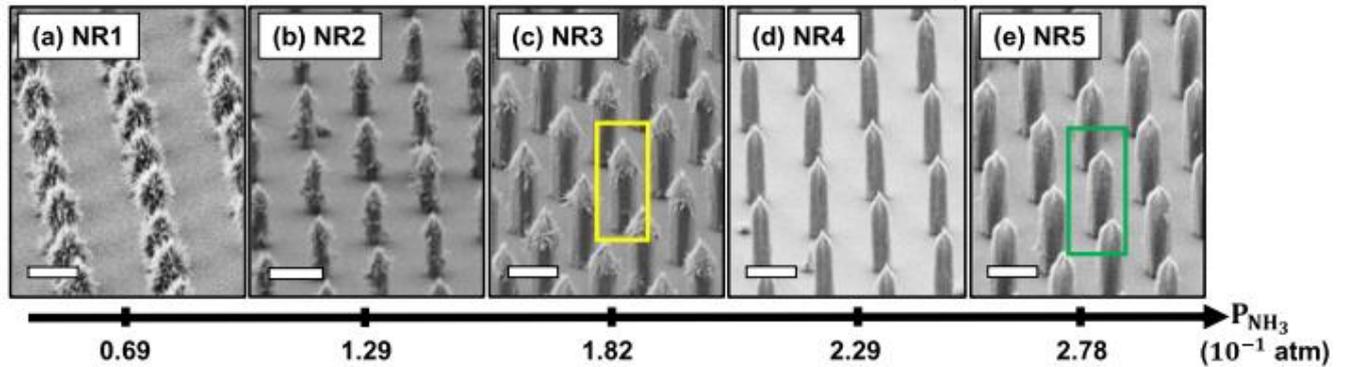


Figure 3.36 : (a)-(e) Images SEM de nanofils d'InGaN dans les échantillons (-) élaborés à un R fixe égal à 0,61 et à différentes P_{NH_3} augmentant de $0,69 \times 10^{-1}$ à $2,78 \times 10^{-1}$ atm. Les rapports V/III correspondant sont égaux à $1,56 \cdot 10^2$, $2,90 \cdot 10^2$, $4,09 \cdot 10^2$, $5,14 \cdot 10^2$ et $6,35 \cdot 10^2$ respectivement.

Les images MEB de la figure 3.36 montrent l'évolution de la morphologie des nanofils à différentes pressions partielles de NH_3 . La sélectivité de croissance a été préservée pour toutes les différentes pressions partielles de l'élément V. Nous remarquons sur ces images MEB que la densité des tiges diminue en augmentant la P_{NH_3} .

Les images TEM zoomées des nanofils NR3 et NR5 de la figure 3.36 détachés montrés dans les cadres jaune et vert sont données dans les figures 3.37.a1 et 3.37.b1 respectivement. Pour vérifier l'homogénéité de la composition chimique, une cartographie EDX a été réalisée le long de l'axe c de ces nanofils. Les pointes des nanofils correspondent à la position zéro des nanofils, comme le montrent les flèches jaunes et vertes dans les images 3.37.a1 et 3.37.b1. Les profils EDX mesurés des nanofils NR3 et NR5 de la figure 3.36 sont présentés dans les figures 3.37.a2 et 3.37.b2 respectivement.

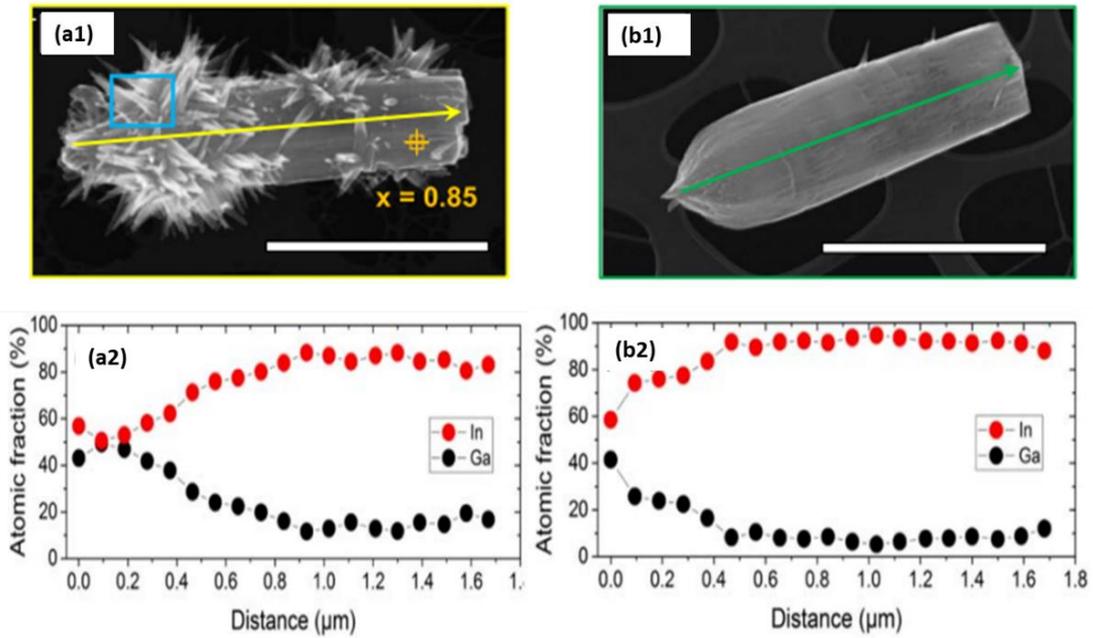


Figure 3.37 : (a1) et (b1) Images MEB des nanofils NR3 et NR5 de la figure 3.36, (a2) et (b2) profils EDX des mêmes NRs correspondant à a1) et b1). La barre d'échelle représente 1 μm .

La figure 3.38.g1 présente l'image TEM agrandie d'un nanofil parasite individuel (représenté dans le cadre bleu de la figure 3.37.a1). La figure 3.38.g2 montre la cartographie EDX du même nanofil parasite (nanotige).

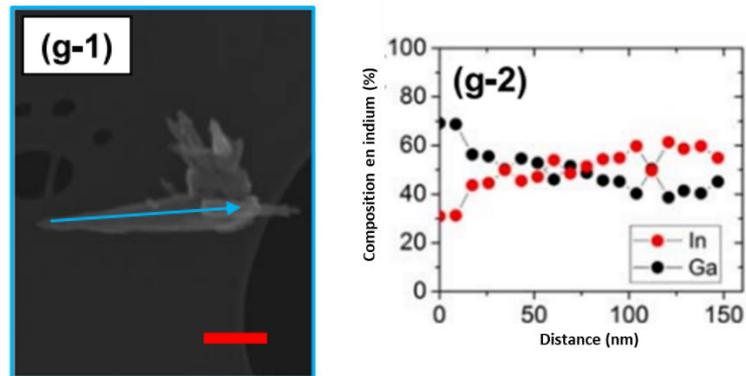


Figure 3.38 : (g-1) Image TEM prise au sommet du nanofil NR3 (zone bleu dans la figure 3.37.a1), avec son profil EDX présentée dans le panneau (g2). La barre d'échelle rouge représente 50 nm.

Malgré les différences apparentes de morphologie, les nanofils NR3 et NR5 de la figure 3.36 présentent quelques caractéristiques communes. Ils ont des extrémités effilées où la teneur en indium est plus faible que dans le reste de la nanostructure, comme observé sur les figures 3.37.a2 et 3.37.b2. La teneur en indium est encore plus réduite dans NR3 par rapport à NR5 en raison de la contribution de nanotiges, dont la composition est proche de la stœchiométrie ($x \sim 0,5$). La teneur moyenne en indium dans les nanofils NR5, ($\sim 90\%$) n'est que légèrement augmentée par rapport à celle des nanofils NR3 ($\sim 85\%$). Cela suggère que la valeur de la pression partielle d'ammoniac a un très faible impact sur la composition chimique des nanofils. Les nanofils élaborés à différentes pressions partielles d'élément V présentent tous une forme hexagonale à la base qui transite vers la forme cylindrique à une certaine distance du substrat. La principale différence entre les nanofils NR3 et NR5 de la figure 3.36 est la formation de nanotiges. La forme conique de ces derniers poussant sur les nanofils NR3 et leur composition chimique différente, qui reste toujours autour de $x \sim 0,5$ quelle que soit la composition des nanofils NRs, suggèrent que le mécanisme de croissance de nanotiges diffère de celui des nanofils.

Sur la base des observations ci-dessus, nous attribuons la formation de nanotiges à la décomposition de l'InGaN solide dans la dernière étape de la croissance, qui conduit finalement à la formation de gouttelettes métalliques liquides sous un apport insuffisant de NH_3 . En effet, dans nos conditions de croissance HVPE, les nanofils riches en In croissent d'abord sélectivement par le mécanisme vapeur-solide (VS) [22] [30] [32] (étape 1 dans la figure 3.39). Les flux d'entrée de NH_3 et de GaCl sont ensuite coupés à l'instant $t = t_{\text{off}}$ correspondant à la fin de l'expérimentation. Les échantillons sont ainsi rapidement refroidis. Nous avons tracé sur la figure 3.40 la variation des constantes d'équilibres de GaN et d'InN en fonction de la température en zone dépôt. En diminuant la température (fin de la manipulation et donc arrêt du four), la constante d'équilibre liée à la formation de GaN solide, K_{GaN} , augmente et celle d'InN, K_{InN} , diminue. Cela est en accord aussi avec les résultats de la référence [30]. Par conséquent, les extrémités des nanofils devraient être riches en Ga comme le montrent les analyses EDX des figures 3.37.a2 et 3.37.b2. La vitesse de croissance totale du solide diminue avec l'augmentation de la teneur en gallium, ce qui conduit à l'effilement des extrémités des nanofils (étape 2 sur la figure 3.39). Le flux résiduel de NH_3 , noté F_{NH_3} , diminue à partir de sa valeur d'entrée initiale ${}^iF_{\text{NH}_3}$ pendant la croissance des nanofils [35]. Il en résulte une diminution de la pression partielle P_{NH_3} dans la zone dépôt. Le taux de diminution

de P_{NH_3} nécessite des simulations plus détaillées en raison de la géométrie interne complexe du réacteur HVPE, ce qui dépasse le cadre de ce travail.

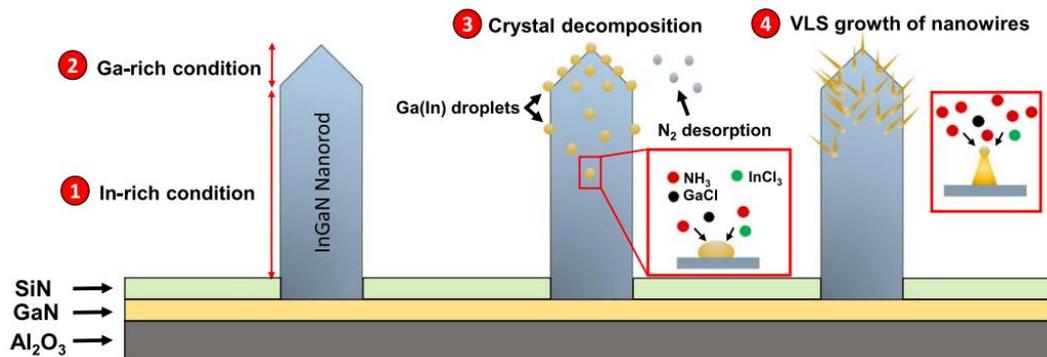


Figure 3.39 : Représentation schématique des différentes étapes impliquées dans la croissance de nanotiges InGaN sur les nanofils InGaN : (1) SAG de NR réguliers riches en In par le mécanisme VS, (2) croissance de pointes de NR coniques riches en Ga pendant le refroidissement, (3) décomposition du cristal à faible P_{NH_3} qui produit des gouttelettes liquides, (4) croissance VLS de nanotiges.

L'InGaN solide reste stable aussi longtemps que la P_{NH_3} est supérieure à la valeur critique $^{\circ}P_{\text{NH}_3}$. Une fois que $^{\circ}P_{\text{NH}_3}$ est atteinte, la décomposition du solide commence (étape 3 de la figure 3.39). La décomposition se produit par dissociation thermique des liaisons interatomiques dans le solide. Les atomes d'azote N commencent à se désorber sous forme de dimères de N₂, tandis que les atomes du groupe III commencent à former des gouttelettes liquides à la surface des nanofils. En raison de la grande volatilité des atomes d'In par rapport à ceux de Ga [21], les gouttelettes liquides sont très probablement riches en gallium. Ceci explique l'augmentation de la densité de nanotiges avec la teneur moyenne en GaN dans les nanofils (figure 3.35), et la densité plus élevée des nanotiges près des extrémités des nanofils où la concentration en Ga est localement plus élevée que dans le reste du nanofil (figure 3.37. a1).

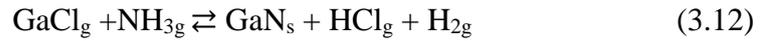
Avec les gaz résiduels NH₃ et GaCl, ainsi que l'apport continu d'InCl₃ produit continuellement à l'intérieur du réacteur, les gouttelettes liquides continuent à recevoir les espèces de croissance de la phase vapeur. Par conséquent, nous passons de la croissance SAG de type VS (vapeur-solide) de nanofils vers une croissance vapeur-liquide-solide (VLS) de nanotiges. Cette croissance VLS

se poursuit car les espèces de croissance résiduelles sont toujours présentes dans la phase vapeur (étape 4 de la figure 3.39).

Notez que la iF_{NH_3} ne peut pas être maintenue à la fin de la croissance puisque, lorsque l'ammoniac rencontre l' $InCl_3$ (iF_{InCl_3}), cela conduit à la formation d' InN solide parasite qui peut se déposer sur l'ensemble de l'échantillon [21].

3.4.7 Modèle théorique pour la compréhension de la croissance des nanofils parasites

Nous avons réalisé une étude plus quantitative de la décomposition de nanofils $InGaN$ conduisant à la formation de nanotiges en fin de croissance sélective. Pour cela, nous avons calculé la sursaturation en $InGaN$ (γ_{InGaN}) et étudié sa variation en fonction des paramètres de croissance. K_{GaN} et K_{InN} sont les constantes d'équilibre de la formation des deux binaires solides GaN et InN exprimés par les formules A et B respectivement. L'incorporation de GaN et InN dans le solide se déroule via les réactions de dépôt suivantes 3.12 et 3.13 :



$$K_{GaN} = \exp \left[\frac{\Delta G(GaN)}{KbT} \right] \quad (3.14)$$

$$K_{InN} = \exp \left[\frac{\Delta G(InN)}{KbT} \right] \quad (3.15)$$

Avec
$$\Delta G_{GaN} = \Delta G^0_{GaN} + k_B T \ln(1-x) + \Omega_s x^2 \quad (3.16)$$

$$\Delta G_{InN} = \Delta G^0_{InN} + k_B T \ln(x) + \Omega_s (1-x)^2 \quad (3.17)$$

T est la température absolue, k_B est la constante de Boltzmann, ΔG^0_α est l'énergie libre de Gibbs standard pour former la paire α ($\alpha = GaN$ ou InN), qui peut être calculée en utilisant les données thermodynamiques tabulées liées à ces espèces de croissance [2]. Nous utilisons le modèle de solution régulière pour l'alliage solide $InGaN$, avec x comme teneur en indium dans l'alliage, et Ω_s comme paramètre d'interaction binaire entre les paires GaN et InN [2].

Les sursaturations respectives des réactions 3.12 et 3.13 sont données par :

$$\gamma_{\text{GaN}} = \frac{P_{\text{GaClg}} P_{\text{NH}_3\text{g}} K_{\text{GaN}}}{P_{\text{HClg}} P_{\text{H}_2\text{g}} (1-x) a(\text{GaN})_s} - 1 \quad (3.18)$$

$$\gamma_{\text{InN}} = \frac{P_{\text{InCl}_3\text{g}} P_{\text{NH}_3\text{g}} K_{\text{InN}}}{P_{\text{HClg}} x a(\text{InN})_s} - 1 \quad (3.19)$$

Les activités chimiques des binaire GaN et InN sont exprimées comme suit :

$$a_{\text{GaN}} = \exp\left(\frac{x^2 \Omega_s}{K_B T}\right) \quad (3.20)$$

$$a_{\text{InN}} = \exp\left(\frac{(1-x)^2 \Omega_s}{K_B T}\right) \quad (3.21)$$

Avec Ω la valeur de 7000 cal.mol⁻¹ donnée par Kumagai et al [2].

Par conséquent la sursaturation du ternaire InGaN peut être exprimée sous la forme :

$$\gamma_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} = (1-x) \gamma_{\text{GaN}} + x \gamma_{\text{InN}} \quad (3.22)$$

Pour la croissance de InGaN par HVPE, les pressions partielles des différentes espèces dans la vapeur sont interdépendantes via des réactions couplées [21]. Il faut en tenir compte lors du calcul de γ_{InGaN} . Dans nos conditions expérimentales pendant le SAG des nanofils, les sursaturations de GaN et d'InN, γ_{InN} et γ_{GaN} , restent toutes deux supérieures à l'unité, ce qui signifie que les potentiels chimiques des espèces de la vapeur sont supérieurs aux potentiels chimiques du solide et des produits de la réaction [21]. Cependant, pendant l'étape de refroidissement, une diminution de P_{NH_3} a un impact significatif sur ces sursaturations qui diminuent continuellement jusqu'à ce que γ_{InGaN} devienne négatif à $P_{\text{NH}_3} = {}^sP_{\text{NH}_3}$. L'évolution de $\gamma_{\text{In}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{N}}$ avec P_{NH_3} pour des températures variant entre 630 °C et 660 °C est montrée dans la figure 3.40. Etant donné la très faible dépendance de $\gamma_{\text{In}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{N}}$ par rapport à T, son impact sur la formation des fils parasites peut être négligée. Par conséquent, seule T = 660 °C sera prise en compte pour analyser les observations expérimentales. Les images SEM montrent les nanofils individuels des différents échantillons (a-e de la figure 3.35) élaborés à différentes P_{NH_3} qui sont représentés par des points noirs sur la figure 3.40. La diminution de P_{NH_3} à $t > t_{\text{off}}$ est représentée par des flèches noires, dont la longueur est proportionnelle au taux de diminution de P_{NH_3} . La pression partielle critique ${}^sP_{\text{NH}_3}$

correspondant à une sursaturation nulle de l'InGaN est représentée par la ligne pointillée rouge. Nous pouvons maintenant comparer les pressions partielles pendant la croissance de différents nanofils à la pression partielle critique.

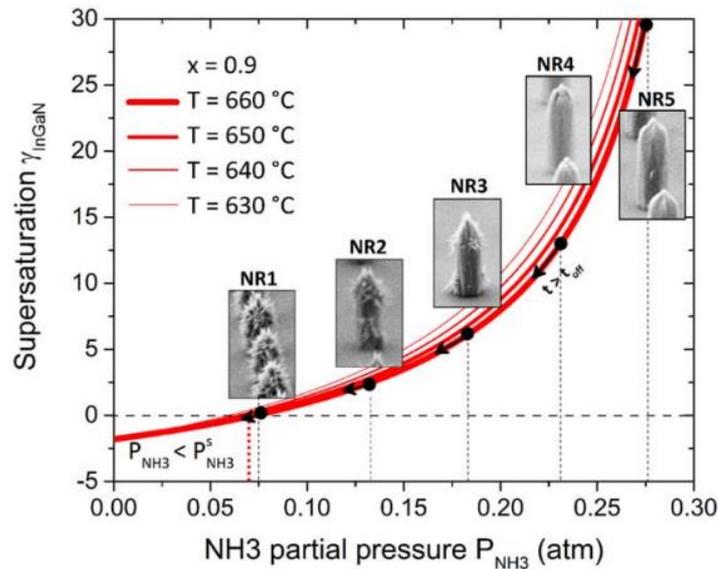


Figure 3.40 : Évolution de $\gamma_{\text{In}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{N}}$ avec P_{NH_3} dans l'étape finale de la croissance. La sursaturation calculée est indiquée pour différentes températures T . Les images MEB représentent les NR1 à NR5 individuels épitaxiés à différentes pressions initiales P_{NH_3} (marqués par les points noirs).

A $t > t_{\text{off}}$, la P_{NH_3} commence à diminuer, comme représenté par les flèches noires. Les longueurs de ces flèches correspondent aux taux décroissants de F_{NH_3} . La décomposition thermique de l'InGaN solide se produit lorsque P_{NH_3} devient inférieur à ${}^sP_{\text{NH}_3}$ qui est représenté par la ligne pointillée rouge.

Pour le nanofil NR1, ${}^iP_{\text{NH}_3}$ est très proche de ${}^sP_{\text{NH}_3}$ et donc γ_{InGaN} est légèrement supérieure à zéro. La croissance de ces nanofils se déroule dans des conditions proches de l'équilibre, ce qui signifie que le temps Δt nécessaire pour atteindre ${}^sP_{\text{NH}_3}$ après avoir coupé le flux de NH_3 est très court. La décomposition de l'InGaN solide à l'extrémité du nanofil NR1 commence tôt. D'autre part, le taux de décroissance du gaz à la sortie du réacteur est assez faible en raison d'un ${}^iP_{\text{NH}_3}$ bas, c'est pourquoi la phase vapeur fournit l'approvisionnement suffisant en atomes du groupe V pendant un temps relativement long (t_{VLS}). Il en résulte alors une forte densité de nanotiges sur les nanofils de la

figure 3.38.a. Le temps Δt devient progressivement plus long avec l'augmentation de iP_{NH_3} ce qui signifie que la décomposition solide est moins efficace, donc le temps de croissance nanotiges t_{VLS} devient de plus en plus court. Ceci explique la plus faible densité de nanotiges présente sur les figure 3.36.b et c, suivie par leur disparition presque complète sur 3.36.d et 2e issus de la croissance à des iP_{NH_3} encore plus élevées où nous observons seulement la rugosité de la surface induite par une décomposition douce de l'InGaN solide (figure 3.37.b1).

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la croissance sélective des microfils et nanofils InGaN par HVPE sur des templates GaN/Al₂O₃ masqués. Des ouvertures sur les masques de petits et grands diamètres ont été utilisées. L'objectif de cette thèse était de trouver les conditions expérimentales nécessaires à la croissance sélective de l'InGaN, jamais réalisée par les méthodes d'épitaxie usuelles : MBE, MOCVD et HVPE. L'objectif est atteint en ayant balayé toutes les compositions d'indium dans le ternaire InGaN pour petites et larges ouvertures. Les morphologies à faible taux d'indium nécessitent encore des améliorations. La croissance sélective des structures InGaN par HVPE est bien reproductible et parfaitement contrôlée. Les morphologies des structures et leurs compositions varient en fonction de la température de croissance, HCl/Ga et des dimensions des structures élaborées. Les nanostructures InGaN comportent cependant des zones avec des « creux » qui ne sont pas encore contrôlés. D'autres études systématiques sont nécessaires pour la compréhension de l'existence et la suppression de ces creux. Ces zones pourraient servir à développer la croissance de nanotubes d'InGaN. Ces derniers pourraient trouver des applications s'il existait un contrôle parfait de leur morphologie.

Quelques nanofils parasites (nanotiges) irréguliers ont été observés sur les extrémités des nanofils. Malgré les avantages potentiels de telles structures pour les applications de détection, leur présence est rédhibitoire pour les dispositifs optoélectroniques. L'effet de la pression partielle de NH₃ a été étudié pour contrôler la croissance de ces nanotiges. Nous avons montré qu'à faible pression de NH₃, beaucoup de nanotiges sont formés. Une augmentation d'ammoniac produit des morphologies plus régulières. Cet effet a été attribué à la décomposition plus rapide du solide lors de l'étape de refroidissement après l'arrêt de l'apport d'azote. Cette décomposition conduit à la formation de gouttelettes métalliques liquides catalysant la croissance des nanotiges en mode VLS. Un modèle thermodynamique de la croissance des nanofils d'InGaN et des nanotiges a été développé pour expliquer les résultats expérimentaux.

Bibliographie du chapitre 3

- [1] H.-M. Kim, W. Lee, T. Kang, K. Chung, C. Yoon, and C. Kim, "InGaN nanorods grown on (1 1 1) silicon substrate by hydride vapor phase epitaxy," Chemical physics letters, vol. 380, no. 1-2, pp. 181-184, 2003.
- [2] Y. Kumagai, K. Takemoto, A. Koukitu, and H. Seki, "Thermodynamics on halide vapor-phase epitaxy of InN using InCl and InCl_3 ," Journal of crystal growth, vol. 222, no. 1-2, pp. 118-124, 2001.
- [3] N. Takahashi, R. Matsumoto, A. Koukitu, and H. Seki, "Vapor-phase epitaxy of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ using chloride sources," Journal of crystal growth, vol. 189, pp. 37-41, 1998.
- [4] S. Hwang, K. Jang, K. Kim, H. Jeon, H. Ahn, M. Yang, S. Kim, Y. Honda, M. Yamaguchi, N. Sawaki et al., "Growth of InGaN layer on GaN templated Al_2O_3 (0001) and Si (111) substrates by mixed-source HVPE," Physica Status Solidi c, vol. 4, no. 1, pp. 125-128, 2007.
- [5] C. Hahn, Z. Zhang, A. Fu, C. H. Wu, Y. J. Hwang, D. J. Gargas, and P. Yang, "Epitaxial growth of InGaN nanowire arrays for light emitting diodes," ACS nano, vol. 5, no. 5, pp. 3970-3976, 2011.
- [6] T. Kuykendall, P. Ulrich, S. Aloni, and P. Yang, "Complete composition tunability of InGaN nanowires using a combinatorial approach," Nature materials, vol. 6, no. 12, pp. 951-956, 2007.
- [7] T. Hirasaki, T. Hasegawa, M. Meguro, Q. T. Thieu, H. Murakami, Y. Kumagai, B. Mo-nemar, and A. Koukitu, "Investigation of NH_3 input partial pressure for n-polarity InGaN growth on GaN substrates by tri-halide vapor phase epitaxy," Japanese Journal of Applied Physics, vol. 55, no. 5S, p. 05FA01, 2015.
- [8] E. Roche, "Croissance par HVPE et étude des propriétés optiques de microfils de GaN et de nanofils d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en vue de la réalisation de diodes électroluminescentes," Ph.D. dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, France, 2016.
- [9] B. Brunetti, V. Piacente, and P. Scardala, "A torsion study on the sublimation process of InCl_3 ," Journal of Chemical & Engineering Data, vol. 43, no. 1, pp. 101-104, 1998.
- [10] M. Zeghouane, "Contrôle de l'homogénéité et de la composition en indium dans les nanofils InGaN synthétisés par HVPE," Ph.D. dissertation, Université Clermont Auvergne (2017-2020), France, 2019.
- [11] H.-C. Kuo, T. S. Oh, and P.-C. Ku, "MOCVD growth of vertically aligned InGaN nanowires," Journal of crystal growth, vol. 370, pp. 311-313, 2013.

- [12] A. Vajpeyi, A. Ajagunna, K. Tsagaraki, M. Androulidaki, and A. Georgakilas, "InGaN nanopillars grown on silicon substrate using plasma assisted molecular beam epitaxy," Nanotechnology, vol. 20, no. 32, p. 325605, 2009.
- [13] S.-U. Kim and Y.-H. Ra, "Modeling and epitaxial growth of homogeneous long-InGaN nanowire structures," Nanomaterials, vol. 11, no. 1, p. 9, 2020.
- [14] H. Zhang, M. Ebaid, J.-W. Min, T. K. Ng, and B. S. Ooi, "Enhanced photoelectrochemical performance of InGaN -based nanowire photoanodes by optimizing the ionized dopant concentration," Journal of Applied Physics, vol. 124, no. 8, p. 083105, 2018.
- [15] V. Gridchin, A. Dragunova, K. Kotlyar, R. Reznik, S. Komarov, N. Kryzhanovskaya, Soshnikov, Y. B. Samsonenko, and G. Cirilin, "Morphology transformation of InGaN nanowires grown on Si substrate by PA-MBE," in Journal of Physics : Conference Series, vol. 2086, no. 1. IOP Publishing, 2021, p. 012013.
- [16] R. Songmuang, O. Landré, and B. Daudin, "From nucleation to growth of catalyst-free GaN nanowires on thin AlN buffer layer," Applied Physics Letters, vol. 91, no. 25, p. 251902, 2007.
- [17] T. Honda, T. Kobayashi, S. Egawa, M. Sawada, K. Sugimoto, and T. Baba, "Thermal effects on light-emission properties of GaN LEDs grown by metal-organic vapor phase epitaxy," Journal of Crystal Growth, vol. 300, no. 1, pp. 90-93, 2007, first International Symposium on Growth of Nitrides.
- [18] T. Schumann, T. Gotschke, F. Limbach, T. Stoica, and R. Calarco, "Selective-area catalyst-free MBE growth of GaN nanowires using a patterned oxide layer," Nanotechnology, vol. 22, no. 9, p. 095603, 2011.
- [19] P. Arifin, H. Sutanto, and A. Subagio, "Plasma-assisted MOCVD growth of non-polar GaN and AlGaIn on Si (111) substrates utilizing GaN/AlN buffer layer," Coatings, vol. 12, no. 1, p. 94, 2022.
- [20] M. D. Brubaker, I. Levin, A. V. Davydov, D. M. Rourke, N. A. Sanford, V. M. Bright, and K. A. Bertness, "Effect of AlN buffer layer properties on the morphology and polarity of GaN nanowires grown by molecular beam epitaxy," Journal of Applied Physics, vol. 110, no. 5, p. 053506, 2011.
- [21] M. Zeghouane, G. Avit, Y. André, C. Bougerol, Y. Robin, P. Ferret, D. Castelluci, E. Gil, V. G. Dubrovskii, H. Amano et al., "Compositional control of homogeneous InGaIn nanowires with the In content up to 90%," Nanotechnology, vol. 30, no. 4, p. 044001, 2018.
- [22] M. Zeghouane, G. Avit, T. W. Cornelius, D. Salomon, Y. André, C. Bougerol, T. Taliercio, A. Meguekam-Sado, P. Ferret, D. Castelluci et al., "Selective growth of ordered hexagonal InN nanorods," CrystEngComm, vol. 21, no. 16, pp. 2702-2708, 2019.

- [23] D. Nag, R. Sarkar, S. Bhunia, T. Aggarwal, K. Ghosh, S. Sinha, S. Ganguly, D. Saha, R.-H. Horng, and A. Laha, "Role of defect saturation in improving optical response from InGaN nanowires in higher wavelength regime," *Nanotechnology*, vol. 31, no. 49, p. 495705, 2020.
- [24] I. Vurgaftman and J. n. Meyer, "Band parameters for nitrogen-containing semiconductors," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 6, pp. 3675-3696, 2003.
- [25] X. Zhang, H. Lourenço-Martins, S. Meuret, M. Kociak, B. Haas, J.-L. Rouvière, P.-H. Jouneau, C. Bougerol, T. Auzelle, D. Jalabert *et al.*, "InGaN nanowires with high InN molar fraction : growth, structural and optical properties," *Nanotechnology*, vol. 27, no. 19, p. 195704, 2016.
- [26] S. Albert, A. Bengoechea-Encabo, M. Sánchez-García, X. Kong, A. Trampert, and E. Calleja, "Selective area growth of InGaN/GaN nanocolumns by molecular beam epitaxy on GaN-buffered Si (111) : from ultraviolet to infrared emission," *Nanotechnology*, vol. 24, no. 17, p. 175303, 2013.
- [27] S. Albert, A. Bengoechea-Encabo, P. Lefebvre, M. A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, U. Jahn, and A. Trampert, "Emission control of InGaN nanocolumns grown by molecular-beam epitaxy on Si (111) substrates," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 13, p. 131108, 2011.
- [28] T. Tabata, J. Paek, Y. Honda, M. Yamaguchi, and H. Amano, "Growth of InGaN nanowires on a (111) Si substrate by RF-MBE," *physical status solidi*, vol. 9, no. 3-4, pp. 646-649, 2012.
- [29] M. Ebaid, J.-H. Kang, Y.-S. Yoo, S.-H. Lim, Y.-H. Cho, and S.-W. Ryu, "Vertically aligned InGaN nanowires with engineered axial in composition for highly efficient visible light emission," *Scientific reports*, vol. 5, no. 1, pp. 1-10, 2015.
- [30] M. Zeghouane, G. Avit, Y. Andre, T. Taliercio, P. Ferret, E. Gil, D. Castelluci, P. Disseix, J. Leymarie, E. Tournié *et al.*, "Morphological control of InN nanorods by selective area growth-hydride vapor-phase epitaxy," *Crystal Growth & Design*, vol. 20, no. 4, pp. 2232-2239, 2020.
- [31] K. Wu, Y. Pan, and C. Liu, "InGaN nanorod arrays grown by molecular beam epitaxy : Growth mechanism structural and optical properties," *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 13-14, pp. 6705-6709, 2009.
- [32] M. Zeghouane, Y. André, G. Avit, J. Jridi, C. Bougerol, P.-M. Coulon, P. Ferret, D. Castelluci, E. Gil, P. Shields *et al.*, "Formation of voids in selective area growth of InN nanorods in SiNx on GaN templates," *Nano Futures*, vol. 4, no. 2, p. 025002, 2020.
- [33] G. Avit, M. Zeghouane, Y. André, D. Castelluci, E. Gil, S.-Y. Baé, H. Amano, and A. Trassoudaine, "Crystal engineering by tuning the growth kinetics of GaN 3D microstructures in SAG-HVPE," *CrystEngComm*, vol. 20, no. 40, pp. 6207-6213, 2018.

[34] G. Avit, Y. Andre, C. Bougerol, D. Castelluci, A. Dussaigne, P. Ferret, S. Gaugiran, B. Gayral, E. Gil, Y. Lee et al., "GaN rods grown on Si by SAG-HVPE toward GaN HVPE/InGaN MOVPE core/shell structures," Crystal Growth & Design, vol. 16, no. 5, pp. 2509-2513, 2016.

[35] A. Trassoudaine and E. Aujol, "Growth of gallium nitride by hydride vapor phase epitaxy," Nitride Semiconductors : Handbook on Materials and Devices, 2003.

Conclusion générale

Tout le long de ce travail de thèse, la croissance de micro et nanostructures InGaN par HVPE est discutée. A ce jour, le grand défi est l'élaboration du matériau InGaN émettant à toutes les longueurs d'onde avec des incorporations en indium allant de 0 à 100%. La motivation de ce travail, essentiellement expérimental, consistait à contrôler la croissance des micro et nanofils en termes d'homogénéité, de dimensions, de morphologies et de composition. La croissance sélective est l'approche suivie. La surface du substrat est masquée avec un diélectrique structuré avec des dimensions d'ouvertures et d'espacement entre trous choisies. Les espèces de la phase vapeur se déposent alors au cours de la croissance, directement dans les ouvertures sans dépôt à la surface du masque. La compréhension des phénomènes physiques qui caractérisent la croissance est indispensable pour atteindre les objectifs de ce travail. Il s'articule donc autour de la maîtrise de la croissance sélective des structures InGaN et de leurs caractérisations.

Au début de cette thèse, nous avons modifié la géométrie du réacteur HVPE dans le but d'améliorer la régularité de la consommation de la source d'indium. Nous avons aussi apporté des modifications sur les profils de températures à utiliser pendant la croissance et mis en œuvre pour toutes les croissances effectuées au cours de cette thèse et pour les thèses suivantes sur la croissance d'InGaN. Grâce à cette modification, nous avons conservé un bon rendement de la source d'InCl₃ tout en économisant sa consommation. Nous avons aussi réussi à garantir une consommation régulière de cette source et donc à gagner en nombre de manipulations de démontage et remontage du réacteur, à diminuer le nombre de remplissage de la source et donc à éviter d'incorporer des impuretés dans le réacteur qui sont néfastes pour la qualité cristalline des matériaux élaborés.

L'étude de la croissance sélective des deux binaires GaN et InN sous formes de micro et nanofils a été mise en œuvre un premier temps sur différents substrats. Nous avons montré que ce soit pour la croissance sélective de GaN ou celle de l'InN, la morphologie des structures élaborées dépend fortement des paramètres expérimentaux choisis. La nature du masque n'affecte probablement pas les morphologies des fils élaborés. Une variation des dimensions de masque affecte clairement les longueurs et diamètres des fils. Pour un pas plus grand les vitesses axiales et verticales sont plus importantes.

L'étude de la croissance sélective des structures GaN est aussi réalisée. Dans ce travail de thèse nous n'avons pas étudié en détails la croissance sélective des microfils pour des ouvertures larges puisque ce travail a été déjà fait dans le passé. L'étude de ce binaire s'articule plutôt autour de la croissance sélective des nanofils GaN dans des petites ouvertures. Nous avons réussi à croître sélectivement des nanofils de tailles nanométriques bien perpendiculaires à la surface du substrat. La croissance sélective des nanofils GaN a été testée sur plusieurs dimensions nanométriques de masques (diamètres et pitch). Il était nécessaire de connaître la variation des caractéristiques géométriques des nanofils GaN avec les variations des paramètres expérimentaux de croissance. Une étude en pression partielle de GaCl, en gaz vecteur et en température a été effectuée. Des nanofils GaN perpendiculaires à la surface du substrat ont été obtenus en variant les paramètres cités. Nous précisons que les caractérisations de ces nanofils GaN sont en cours de développement et que des croissances sélectives dans des ouvertures encore plus petites de l'ordre de 80 nm sont en cours de réalisation.

Pour la croissance sélective des microfils InN, une étude en fonction du temps a permis d'observer les différents stades de croissance. A temps court, plusieurs nanofils poussent dans une même micro-ouverture. Ces nanofils évoluent au cours du temps jusqu'à leur coalescence totale. L'étude en fonction du temps a permis un début de compréhension de la formation des microfils InN mais des études plus approfondies sont nécessaires afin de contrôler le nombre de nanofils poussant dans une même ouverture.

Dans le dernier chapitre de ce travail, la croissance localisée des micro et nanofils InGaN par HVPE est développée. L'épitaxie sélective d'InGaN a été réalisée sur différents types de substrats. L'influence du rapport $\text{III}_{\text{Ga}}/\text{III}_{\text{total}}$, de la température, des dimensions du masque et de la pression partielle de l'élément V sur la morphologie des structures InGaN est étudiée. La gamme complète en composition d'indium a été obtenue pour des substrats à petites ou grandes ouvertures. Les profils de spectroscopie dispersive en énergie (EDS) montrent que les micro et nanofils InGaN présentent une composition en indium homogène sur leurs longueurs. Les mesures par photoluminescence confirment les résultats trouvés par EDS et montrent de bonnes émissions pour l'ensemble des échantillons et des compositions en indium. La croissance sélective de nanofils InGaN avec 35% d'indium est obtenue pour la première fois par HVPE. Ce résultat est d'une très grande importance pour la fabrication de LEDs rouges. Néanmoins, de nombreuses étapes sont

nécessaires pour l'élaboration d'un seul nanofil par une ouverture permettant la compréhension plus précise et plus détaillée des mécanismes de croissance.

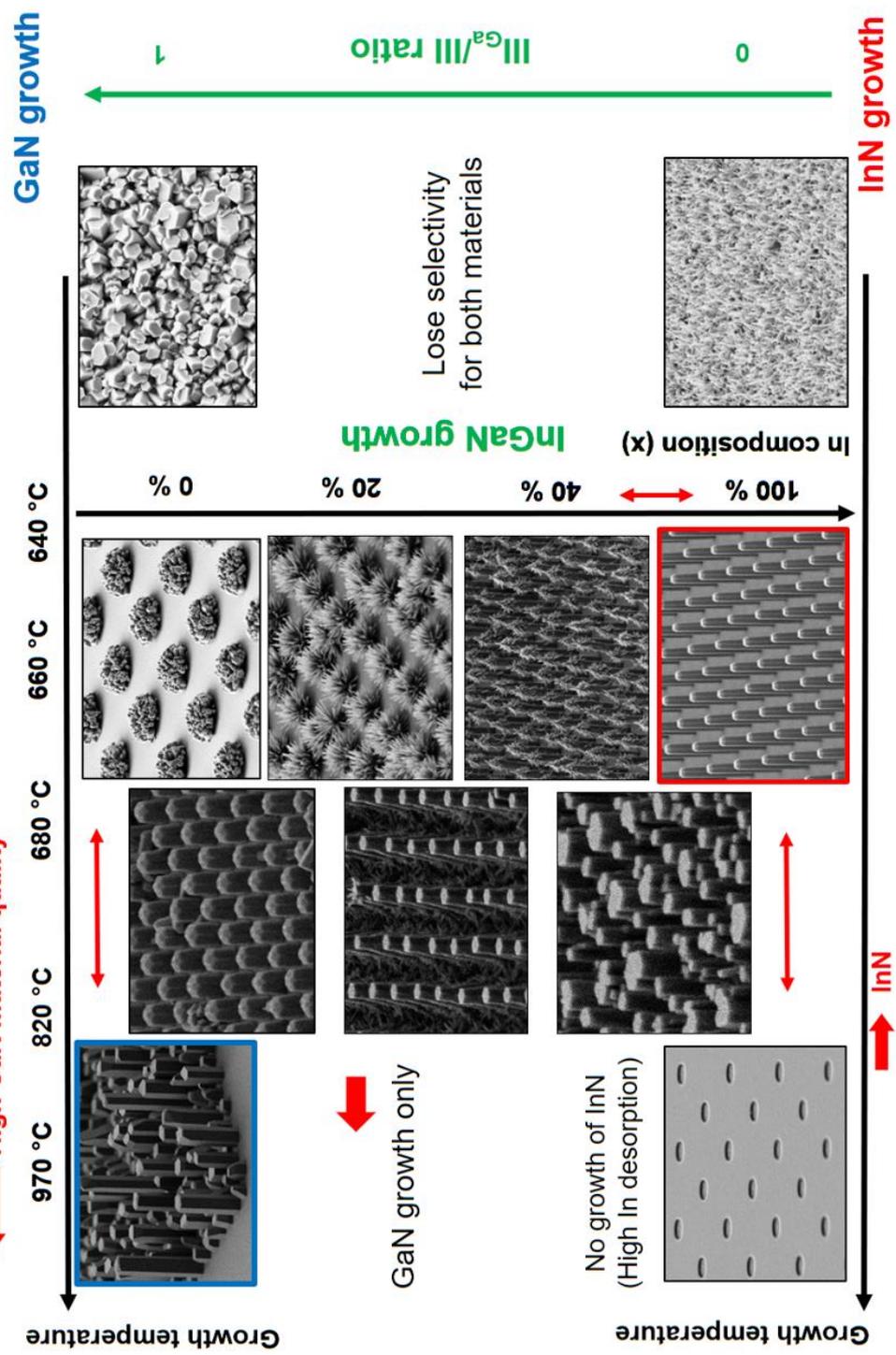
Pour conclure, la croissance sélective des nanofils InGaN par HVPE est réalisée pour la première fois dans le monde. Cependant plusieurs études et étapes technologiques sont nécessaires et à considérer en vue de maîtriser encore plus les mécanismes de croissance avant de passer à l'application industrielle.

A la fin de cette thèse, j'espère avoir modestement contribué à une compréhension des phénomènes en rapport avec la croissance sélective des matériaux (In, Ga) N et avoir surmonté une partie des difficultés rencontrées dans des thèses précédentes.

Parce que vous avez passé du temps à lire mes travaux de recherche dans ce manuscrit de thèse, un cadeau spécial vous est dédié ainsi qu'à toute la communauté d'épitaxie des nanofils en nitrures III. J'espère que vous l'apprécierez.

Because you have spent time reading my research in this thesis manuscript, a special gift dedicated to you and all III-nitride nanowires epitaxy community. I hope you will enjoy it.

Summary of the selective growth of InGaN NWs by HVPE



Annexes

Annexe A

Substrats et caractéristiques des masques utilisés

Nom substrats	Substrat	Masque	Diamètre des trous	Pitch du masque
A1	GaN/Si (111)	SiO ₂	1 µm	10 µm
A2	GaN/Si (111)	SiO ₂	1,5 µm	4 µm
A3	GaN/Si (111)	SiO ₂	2 µm	6 µm
B1	GaN/Al ₂ O ₃	SiO ₂	2 µm	6 µm
B2	GaN/Al ₂ O ₃	SiO ₂	2 µm	10 µm
B3	GaN/Al ₂ O ₃	SiO ₂	1,5 µm	4 µm
C1	GaN/Al ₂ O ₃	SiN _x	200 nm	500 nm
C2	GaN/Al ₂ O ₃	SiN _x	200 nm	1 µm
C3	GaN/Al ₂ O ₃	SiN _x	200 nm	2 µm
C4	GaN/Al ₂ O ₃	SiN _x	565 nm	1,5 µm
C5	GaN/Al ₂ O ₃	SiN _x	185 nm et 425 nm	500 nm
D	AlN/Si	SiN _x	200 nm	500 nm
E	GaN/Al ₂ O ₃	Sans masque	-	-
F	AlN/Si	Sans masque	-	-
G	GaN/Si	Sans masque	-	-
I	GaN/Al ₂ O ₃	SiN _x	50 nm	100 nm

Annexe B

Tableau d'expérimentations GaN

N° de l'expérimentation	Substrats	Figure	HCl/Ga	HCl _{add}	H ₂ _{add}	NH ₃	Température de croissance	Temps de croissance
1	A1	2.15	20 sccm	20 sccm	500 sccm	300 sccm	980 °C	30 minutes
	B1							
2	C1	2.16	20 sccm	20 sccm	500 sccm	300 sccm	980 °C	15 minutes
	C2							
	C3							
	C4							
3	C1	2.17	20 sccm	40 sccm	250 sccm	300 sccm	980 °C	15 minutes
	C2							
	C3							
4	C2	2.19	5 sccm 10 sccm 20 sccm	40 sccm	250 sccm	300 sccm	880 °C	15 minutes
							930 °C	
							955 °C	
							980 °C	
5	C3	2.20	20 sccm	40 sccm	250 sccm	300 sccm	980 °C	15 minutes
6	C2	2.21	20 sccm	40 sccm	0 sccm	300 sccm	980 °C	15 minutes
					250 sccm			
					500 sccm			
					1000 sccm			

Annexe C

Tableau d'expérimentations InN

N° de l'expérimentation	Substrats	Figure	N ₂ /InCl ₃	NH ₃	T _D	Temps
1	C2 C4	2.23	30 sccm	300 sccm	640 °C	15 minutes
2	C3 D A1	2.24	30 sccm	300 sccm	640 °C	15 minutes
3	A3 B1	2.25	30 sccm	300 sccm	640 °C	20 minutes
4	C1 C2 C4	2.26	30 sccm	300 sccm	640 °C	30 minutes
5	C5	2.29	30 sccm	300 sccm	640 °C	30 minutes
6	A3	2.30	30 sccm	300 sccm	640 °C	5 minutes 10 minutes 15 minutes 20 minutes
7	A2	2.32	30 sccm	300 sccm	620 °C 640 °C 660 °C 690 °C	30 minutes

Annexe D

Tableau d'expérimentations InGaN

N° de l'expérimentations	Substrats	Figure	HCl/Ga	N ₂ /InCl ₃	NH ₃	T _D	Temps
1	E F	3.7	2.5 sccm	30 sccm	300 sccm	710 °C	15 minutes
2	E	3.8	3 sccm 5 sccm	30 sccm	300 sccm	640 °C	15 minutes
3	A3 C4	3.10	3 sccm 1 sccm	30 sccm	300 sccm 500 sccm	640 °C	20 minutes
4	A3	3.12	3 sccm	30 sccm	300 sccm	640 °C	10 minutes
5	B1	3.13	2.5 sccm	30 sccm	300 sccm	680 °C	15 minutes
6	B1	3.15	2.5 sccm 3.5 sccm 5 sccm	30 sccm	300 sccm	680 °C	15 minutes
7	B1	3.22	4 sccm	30 sccm	300 sccm	680 °C 710 °C 740 °C 790 °C	15 minutes
8	C5	3.24	2 sccm	30 sccm	300 sccm	660 °C	15 minutes
9	C1	3.26	3.5 sccm	30 sccm	300 sccm	680 °C	10 minutes
10	C1	3.31	4 sccm	30 sccm	300 sccm	680 °C	10 minutes
11	C1	3.33	3 sccm	30 sccm	300 sccm	710 °C	10 minutes

