

## PROPOSITION DE THESE 2020

**Laboratoires:** *Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications (CRHEA) et Laboratoire Charles Coulomb (L2C).*

**Adresses:** Rue Bernard Gregory, 06560 Valbonne Sophia-Antipolis (Alpes maritimes) ; Place Eugène Bataillon, 34090 Montpellier

**Directeurs de thèse :** **Julien Brault**, CRHEA - e-mail: [julien.brault@crhea.cnrs.fr](mailto:julien.brault@crhea.cnrs.fr)  
et **Guillaume Cassabois**, L2C - e-mail: [guillaume.cassabois@umontpellier.fr](mailto:guillaume.cassabois@umontpellier.fr)

**Téléphone:** 04.93.95.41.08 (JB) / 04.67.14.37.56 (GC)

**internet:** <http://www.crhea.cnrs.fr/> et <http://www.coulomb.univ-montp2.fr/>

**Sujet: Développement de matériaux à base de nitrure d'aluminium et application à la réalisation de diodes électroluminescentes ultra-violettes**

**Les objectifs de la thèse sont :** 1) de fabriquer des couches d'AlN de haute qualité structurale (faible densité de défauts) sur substrats saphir ; 2) de réaliser des hétérostructures à base de puits et boîtes quantiques AlGaN pour obtenir une émission dans l'UV profond entre 260-270 nm ; 3) d'étudier par spectroscopie les propriétés optiques et de développer des émetteurs UV à fort rendement quantique interne.

Les deux dernières décennies ont vu l'avènement d'une rupture technologique avec la mise sur le marché des éclairages utilisant les diodes électroluminescentes (LEDs) à base de nitrure de gallium (GaN), remplaçant les lampes à halogène et les ampoules fluo-compactes [1].

Ces dernières années, ce sont les matériaux à base de nitrure d'aluminium (AlN) qui connaissent un fort développement en R&D pour la réalisation de nouvelles sources émettant dans une autre gamme de longueurs d'onde : l'ultra-violet (UV). En particulier, un domaine stratégique concerne l'UV-C et la réalisation de LEDs émettant autour de 260 – 270 nm pour la purification de l'eau et de l'air : ces longueurs d'onde permettent d'éliminer les éléments polluants (bactéries, virus ou autres agents pathogènes) en modifiant/endommageant leurs molécules d'ADN. Les LEDs UV offrent aussi de nombreux avantages par rapport à la technologie UV des lampes à mercure actuellement utilisées : compacité, durée de vie, consommation électrique, et surtout une technologie écologique permettant de supprimer le mercure fortement toxique et non recyclable. Cependant, l'efficacité énergétique des LEDs UV n'est pas satisfaisante avec un rendement de quelques % au maximum. L'une des principales causes de ce faible rendement est la qualité du matériau AlN sur lequel on fabrique les LEDs UV (pour des raisons de transparence des matériaux dans l'UV). C'est un des verrous clefs pour l'amélioration du rendement énergétique des dispositifs.

L'objectif principal de la thèse est de développer des couches d'AlN de haute qualité structurale sur substrats saphir, en s'appuyant sur l'expertise du Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications (CRHEA), du Laboratoire Charles Coulomb (L2C) et du partenaire industriel LUMILOG/Saint-Gobain sur les matériaux nitrures. Actuellement, les couches d'AlN présentent des densités de défauts (dislocations) très élevées qui sont comprises entre quelques  $10^9$  -  $10^{10}$   $\text{cm}^{-2}$  et réduisent fortement l'efficacité des LEDs. De telles couches sont principalement réalisées par épitaxie en phase vapeur aux organo- métalliques (EPVOM), qui est une technique de croissance utilisée au sein du CRHEA et la technique de fabrication des substrats de GaN commercialisés par la société LUMILOG. Il s'agira de développer des procédés de croissance innovants, basés sur une technologie en cours de développement au CRHEA qui consiste à effectuer des recuits à très haute température (entre 1500 et 1700°C) de couches fines d'AlN (quelques centaines de nanomètres) sur saphir. Il a en effet été montré qu'un tel procédé permettait d'atteindre des densités de dislocations (DDs) de l'ordre de  $1\text{-}5 \cdot 10^8$   $\text{cm}^{-2}$  [2].

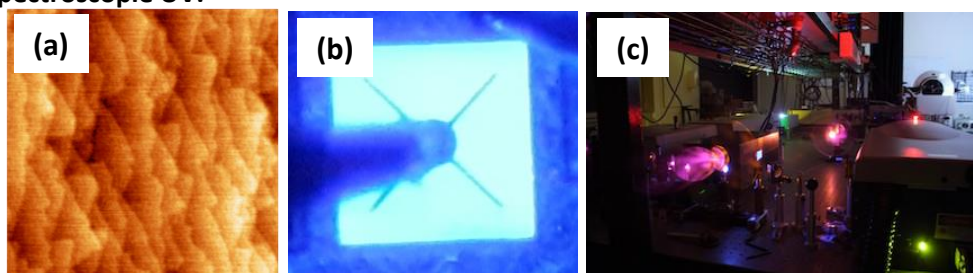
Des premières études au CRHEA ont déjà permis de réduire la DD de dislocations d'un ordre de grandeur [3]. Ces travaux de thèse s'intégreront dans le cadre d'un projet piloté par un labex national GANEX (2020-2024) en partenariat avec la société LUMILOG et les laboratoires LETI (Grenoble) et UMI-GT (Metz). On vise la réalisation de prototypes de LEDs émettant dans l'UV-C (260 – 270 nm) avec des efficacités pouvant aller jusqu'à 10 %, ce qui nous permettrait d'être à l'état de l'art. Il s'agira d'optimiser le procédé pour obtenir des couches d'AlN avec une qualité structurale à l'état de l'art (une DD de l'ordre de  $1.10^8 \text{ cm}^{-2}$ ) et des surfaces lisses avec une rugosité inférieure à 1 nm. Une telle rugosité est nécessaire pour que ces couches soient adaptées à la croissance par EPVOM (couches « epi-ready ») et in fine à la réalisation de LEDs UV. Il s'agira alors de caractériser les couches obtenues et ensuite d'évaluer leur potentiel pour lever un verrou majeur conduisant au faible rendement actuel des composants pour l'UV et adresser plus particulièrement le marché des LEDs. Pour ce faire, des zones actives à base de puits ou de boîtes quantiques AlGaIn seront fabriquées, dont les propriétés optiques seront évaluées en fonction de leur composition et épaisseur afin d'obtenir une émission autour de 265 nm. Un point fondamental concernant l'étude du rendement quantique interne des boîtes et des puits quantiques sera mené. Cette thèse sera effectuée au CRHEA pour la partie croissance et au L2C pour la partie spectroscopie et concernera : 1) l'épitaxie et les recuits d'AlN [3], 2) la fabrication de zones actives à boîtes et puits quantiques AlGaIn [4], 3) la caractérisation structurale (SEM, AFM, TEM) et optique pour l'UV profond (PL, TRPL,  $\mu$ -PL) [5]. La phase finale du projet sera de concevoir et réaliser des prototypes de LEDs UV-C, en collaboration avec les partenaires du projet GANEX, qui ont obtenu des résultats récents sur la fabrication de zones actives et la spectroscopie UV [4,5] ainsi que l'ingénierie de LEDs [6,7].

**Le/la candidat(e) aura une formation générale en physique et/ou en science des matériaux. Il devra être motivé par la recherche expérimentale et faire preuve de curiosité, dynamisme et qualités relationnelles. Une connaissance des semi-conducteurs ou des techniques de caractérisations structurales et optiques serait un plus.**

#### Références :

- [1] voir <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2014/press-release/>
- [2] Hideto Miyake, et al., J. Cryst. Growth **456**, 155 (2016) - [doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.08.028](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.08.028).
- [3] M. Nemoz, R. Dagher, S. Matta, A. Michon, P. Vennéguès, J. Brault, J. Cryst. Growth **461**, 10 (2017) - [10.1016/j.jcrysgro.2016.12.089](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.12.089).
- [4] J. Brault, S. Matta, T.-H. Ngo, M. Al Khalifioui, P. Valvin, M. Leroux, B. Damilano, M. Korytov, V. Brändli, P. Vennéguès, J. Massies, B. Gil, J. Appl. Phys. **126**, 205701 (2019) - <https://doi.org/10.1063/1.5115593>.
- [5] C. Elias, P. Valvin, T. Pelini, A. Summerfield, C.J. Mellor, T.S. Cheng, L. Eaves, C.T. Foxon, P.H. Beton, S.V. Novikov, B. Gil & G. Cassaboiss, Nature Communications **10**, [10.1038/s41467-019-10610-5](https://doi.org/10.1038/s41467-019-10610-5)
- [6] V. Fan Arcara; B. Damilano; G. Feuillet; S. Vézian; K. Ayadi; S. Chenot; J.-Y. Duboz, Journal of Applied Physics **126**, 224503 (2019) - <https://doi.org/10.1063/1.5121379>.
- [7] T. Ayari, S. Sundaram, C. Bishop, A. Mballo, P. Vuong, Y. Halfaya, S. Karrakchou, S. Gautier, P. L. Voss, J. P. Salvestrini, A. Ougazzaden, Adv. Mater. Technol. 10/2019, <https://doi.org/10.1002/admt.201970057>.

**Figures (CRHEA-L2C): (a) image (1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$ ) AFM d'une surface AlN ; (b) LED UV en fonctionnement ; (c) banc de spectroscopie UV.**



## PHD THESIS PROPOSAL 2020

**Laboratories:** *Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications (CRHEA) et Laboratoire Charles Coulomb (L2C).*

**Addresses:** Rue Bernard Gregory, 06560 Valbonne Sophia-Antipolis (Alpes maritimes) ; Place Eugène Bataillon, 34090 Montpellier

**Thesis Directors :** **Julien Brault**, CRHEA - e-mail: [julien.brault@crhea.cnrs.fr](mailto:julien.brault@crhea.cnrs.fr)  
and **Guillaume Cassaboïs**, L2C - e-mail: [guillaume.cassabois@umontpellier.fr](mailto:guillaume.cassabois@umontpellier.fr)

**Telephone:** **04.93.95.41.08** (JB) / **04.67.14.37.56** (GC)

**Internet:** <http://www.crhea.cnrs.fr> and <http://www.coulomb.univ-montp2.fr/>

**Subject:** **Development of aluminium nitride based materials and application to the fabrication of ultra-violet light emitting diodes**

The PhD thesis objectives are : 1) to fabricate high structural quality AlN layers (low defects density) on sapphire substrates ; 2) to grow AlGaIn quantum wells and quantum dots based heterostructures to obtain an emission in the deep UV between 260-270 nm ; 3) to study by spectroscopy the optical properties and to develop UV emitters with high internal quantum efficiency.

The last 2 decades have seen the coming of a technological breakthrough leading to the commercialization of lighting systems using light emitting diodes (LEDs) based on gallium nitride (GaN), which have now replaced halogen lamps and fluo-compact light bulbs [1].

Recently, aluminium nitride (AlN) based materials have attracted a strong interest and focused an important R&D activity for the realization of new sources emitting in another wavelength spectral range : the ultra-violet (UV). In particular, a strategic region concerns the UV-C for the realization of LEDs emitting around 260–270 nm of water and air purification : UV-C wavelengths eliminate the pollutants (bacteria, viruses, or other pathogens) by damaging the DNA molecule. In short, UV-C light penetrates the cells of microorganisms and disrupt the structure of their DNA molecules. This modification forbids the microorganism to survive and/or to reproduce, making it inactive and no longer pathogenic. UV LEDs also offer several advantages compared to the presently used mercury lamp technology : compacity, lifetime, electric consumption, and last but not least an environmentally friendly technology allowing to suppress mercury which is highly toxic and non recyclable. However, the efficiency of UV LEDs is not sufficient with typical efficiency values of a few % only. One of the main reason for such low values is the structural quality of AlN material on which UV LEDs are fabricated (which are required for transparency reason of materials in the UV). It is a key point for the improvement of the LED efficiency.

The main objective of the thesis will be the development of high quality AlN layers on sapphire substrates, by using the expertise of CRHEA (Research Center on Hetero-Epitaxy and Applications in Valbonne), L2C (Charles Coulomb Laboratory in Montpellier) and the industrial partner LUMILOG/Saint-Gobain (in Vallauris) on nitride materials. Nowadays, AlN layers have very high defect (dislocation) densities ranging from  $10^9$  -  $10^{11}$  cm<sup>-2</sup> that strongly reduce UV LEDs efficiency. Such layers are mainly grown by organo-metallic vapor phase epitaxy (MOVPE), which is a growth process used in CRHEA and by LUMILOG company for the fabrication of the commercialized GaN substrates. The goal will be to develop innovative growth processes, based on a currently developed technology in CRHEA consisting in high temperature annealings (between 1500 and 1700°C) of thin AlN layers (few hundreds of nanometers) on sapphire. A similar process was recently shown to lead to very low dislocation densities (DDs) in the  $1 - 5 \cdot 10^8$  cm<sup>-2</sup> range [2]. Preliminary studies in CRHEA have already shown a reduction of the DD by one order of magnitude [3]. This work will be part of a project realized in the framework of a

national labex contract “GANEX” (2020-2024) in collaboration with LUMILOG company and LETI (Grenoble) and UMI-GT (Metz) laboratories. The final goal will be to realize LED prototypes emitting in the UV-C range (260–270 nm) with efficiencies up to 10 %, which will represent a state-of-the-art performance. To achieve this, processes for the fabrication of AlN layers (templates) with a high structural quality (DDs in the  $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  range) and a low surface roughness (i.e. below 1 nm) will be optimized. A low surface roughness is required in order to obtain AlN templates adapted to MOCVD or MBE (molecular beam epitaxy) growth processes, i.e. so-called « epi-ready » templates, for the fabrication of the UV LED structures.

This project will involve the fabrication and characterization of the AlN templates in order to assess their potential to solve a major issue leading to the presently low efficiencies of UV devices and in particular LEDs. To reach this goal, active regions based on AlGaIn quantum wells (QWs) and quantum dots (QDs) will be grown, and their optical properties investigated as a function of their composition and thickness in order to reach an emission at around 265 nm. A fundamental aspect concerns the internal quantum efficiency of the QDs and QWs that will be determined. The PhD thesis will be done at CRHEA for the fabrication/growth studies and at L2C for the spectroscopy studies and will concern : 1) the epitaxy and annealing of AlN [3], 2) the fabrication of AlGaIn QDs and QWs active regions [4], 3) the structural (SEM, AFM,TEM) and deep UV optical (PL, TRPL,  $\mu$ -PL) characterizations [5]. The final task of the project will be to design and fabricate UV-C LED prototypes, in collaboration with the partners of the GANEX project consortium, where recent results have been obtained active regions and UV spectroscopy [4,5], as well as LEDs [6,7].

**The candidate should have a good background in solid state physics and/or material science. A strong motivation for experimental research together with curiosity, dynamism and communication skills are required. Knowledge of semiconductors and/or structural and optical characterization techniques would be an advantage.**

#### References :

[1] see <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2014/press-release/>

[2] Hideto Miyake, et al., J. Cryst. Growth **456**, 155 (2016) - [doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.08.028](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.08.028).

[3] M. Nemoz, R. Dagher, S. Matta, A. Michon, P. Vennéguès, J. Brault, J. Cryst. Growth **461**, 10 (2017) - [10.1016/j.jcrysgro.2016.12.089](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.12.089).

[4] J. Brault, S. Matta, T.-H. Ngo, M. Al Khalfioui, P. Valvin, M. Leroux, B. Damilano, M. Korytov, V. Brändli, P. Vennéguès, J. Massies, B. Gil, J. Appl. Phys. **126**, 205701 (2019) - <https://doi.org/10.1063/1.5115593>.

[5] C. Elias, P. Valvin, T. Pelini, A. Summerfield, C.J. Mellor, T.S. Cheng, L. Eaves, C.T. Foxon, P.H. Beton, S.V. Novikov, B. Gil & G. Cassabois, Nature Communications **10**, [10.1038/s41467-019-10610-5](https://doi.org/10.1038/s41467-019-10610-5)

[6] V. Fan Arcara; B. Damilano; G. Feuillet; S. Vézian; K. Ayadi; S. Chenot; J.-Y. Duboz, Journal of Applied Physics **126**, 224503 (2019) - <https://doi.org/10.1063/1.5121379>.

[7] T. Ayari, S. Sundaram, C. Bishop, A. Mballo, P. Vuong, Y. Halfaya, S. Karrakchou, S. Gautier, P. L. Voss, J. P. Salvestrini, A. Ougazzaden, Adv. Mater. Technol. 10/2019, <https://doi.org/10.1002/admt.201970057>.

**Figures (CRHEA-L2C): (a) AFM image ( $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ) of an AlN surface ; (b) UV LED under operation ; (c) UV spectroscopy experimental set-up.**

