***Laboratoire***
***Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes***

*Unité de recherche commune à l'Université Paule Verlaine de Metz et à Supélec*

# THESE

# Étude par Epitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques de la croissance sélective de Nano-Hétéro-Structures de matériaux à base de GaN

**présentée dans le cadre de l'école doctorale EMMA pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université Paul Verlaine – Metz en physique**

Jérôme Martin

Présentée et soutenue publiquement le 24 Septembre 2009 devant le jury composé de

| | | |
|---|---|---|
| Christian Brylinsky | Professeur, LMI, Université Claude Bernard, Lyon | Rapporteur |
| Bruno Daudin | Professeur, CEA, Grenoble | Rapporteur |
| Jean Décobert | Docteur, Alcatel Thales III-V Lab, Marcoussis | Examinateur |
| Abdallah Ougazzaden | Professeur, UMI, Georgia Institute of Technology, Metz | Directeur de Thèse |
| Abderrahim Ramdane | Directeur de Recherche, LPN, Marcoussis | Examinateur |
| Jean Paul Salvestrini | Professeur, LMOPS, Université Paul Verlaine, Metz | Examinateur |

*" La science remplace du visible compliqué par de l'invisible simple. "*

Jean Perrin

*à mes parents, à mon frère...*

# Remerciements

Je voudrais remercier les professeurs Bruno Daudin et Christian brylinsky de m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de cette thèse.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS) de Metz. Je remercie Marc Fontana, son ex-directeur, et Jean Paul Salvestrini, son directeur actuel, de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Mes remerciements vont également à Abdallah Ougazzaden, mon directeur de thèse, pour sa disponibilité et la précieuse formation qu'il m'a donnée. Sans la confiance qu'il m'a témoignée ce travail n'aurait pu être mené à bien.

Merci à Simon Gautier, Nabila Maloufi, Tarik Moudakir, Corinne Sartel, Wui Hean Goh, Sidi Ould Saad Hamady, Gaëlle Orsal, Tewfik Baghdali et Mama Bouchaour pour avoir fait exister le noyau nitrure au quotidien.

Je tiens à remercier tous les différents acteurs du service administratif pour l'aide qu'ils m'ont apportée: Jean Claude Petit, Evelyne Doriath, Jean-Maris Chassot ainsi que Cécile Schreiber et Véronique Feitz.

Les travaux menés pendant cette thèse n'auraient pu avoir lieu sans la contribution du Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN) de Marcoussis. Je tiens ainsi à remercier très chaleureusement Anthony Martinez, Luc Le Gratiet et Abderrahim Ramdane.

Je tiens à remercier particulièrement Jean décobert et Nicolas Dupuis du laboratoire III-V Lab d'Alcatel pour leur aide précieuse.

Le professeur Anrei Sirenko du New Jersey Institue of Technology (NJIT) et Peter Bonnano m'ont apporté une aide plus que considérable dans ce travail, je les en remercie chaleureusement.

Je tiens également à remercier David Troadec et Ali Soltani de l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN, UMR 8520 CNRS) basé à Lille pour leur contribution à la préparation par FIB des échantillons.

Un grand merci à Monsieur Albert Jambon de laboratoire Magie localisé à Jussieu pour les caractérisations par cathodoluminescence.

Je remercie Gilles Patriarche du LPN pour son aide précieuse concernant les analyses par microscopie électrique en transmission.

Je tiens aussi à remercier le Professeur Russel Dupuis du Georgia Institute of technology d'Atlanta pour avoir fourni à notre équipe des pseudo substrats d'AlN de haute qualité.

Un grand merci également aux amis qui m'ont soutenu tout au long de cette période quelque peu prenante. Je tiens à remercier en particulier Brice Binda, récemment diplômé de l'université

Paul Verlaine de Metz en troisième cycle de mathématiques, qui m'a fortement soutenu lors de la dernière année de thèse.

Je remercie finalement toute ma famille, en particulier mes chers parents et mon cher frère, qui ont toujours cru en moi.

# Table des matières

**Introduction générale..... 1**

**1. Les nitrures d'éléments III: propriétés générales, hétéro-épitaxie et épitaxie sélective. Intérêt de l'épitaxie sélective à l'échelle nanométrique..... 5**

**1.1 Propriétés générales des nitrures d'éléments III..... 5**
1.1.1 Propriétés structurales..... 5
1.1.2 Propriétés optiques..... 8
1.1.3 Propriétés électriques..... 10
**1.2 La croissance hétéro-épitaxiale des nitrures d'éléments III..... 10**
1.2.1 Généralités..... 10
1.2.2 La contrainte biaxiale..... 12
1.2.3 Les dislocations engendrées dans le GaN hétéro-épitaxié..... 14
1.2.4 L'épaisseur critique..... 16
1.2.5 Les coefficients de dilatation thermique et la contrainte thermique..... 17
**1.3 L'épitaxie sélective et la croissance latérale..... 18**
1.3.1 Principe..... 18
1.3.2 Croissance sélective et latérale..... 20
1.3.3 Anisotropie, morphologie et conditions de croissance..... 22
**1.4 L'épitaxie sélective à l'échelle nanométrique..... 25**
1.4.1 Introduction..... 25
1.4.2 Mise en œuvre et principe..... 26
1.4.3 Aspects mécanique et théorique..... 27
1.4.4 Exemples d'application: croissance du GaN sur Si par NSAG..... 33
**Conclusion du chapitre 1..... 33**

**2. Mise en œuvre de la micro et nano-épitaxie sélective du GaN..... 35**

**2.1 Dispositif expérimental..... 36**
**2.2 L'épitaxie sélective à l'échelle micrométrique ou SAG du GaN..... 41**
2.2.1 Description de la SAG et Protocole expérimental..... 41
2.2.2 Le modèle de diffusion en phase vapeur ou VPD..... 44
2.2.3 Epitaxie sélective du GaN: influence de la nature et de la géométrie du masquage sur la sélectivité..... 46
2.2.4 Epitaxie sélective du GaN: profils d'épaisseur et simulation par le modèle VPD..... 50
2.2.5 Epitaxie sélective sur substrat de silicium (111)..... 54
**2.3 Croissance de nanostructures de GaN: NanoSAG sur pseudo-substrats de GaN..... 58**
2.3.1 Le masquage « nano »..... 58
2.3.2 Optimisation du procédé de nano-lithographie..... 60
2.3.3 Conditions de croissance..... 61
2.3.4 Epitaxie de nanostructures de GaN et caractérisations morphologiques..... 62
2.3.5 Homogénéité des nanostructures..... 66
2.3.6 Dynamique de croissance et limitation du modèle VPD..... 68
**Conclusion de chapitre 2..... 70**

**3. Nano-hétéro-épitaxie sélective du GaN sur substrat de SiC-6H et pseudo-substrat d'AlN..... 73**
**3.1 Le nouveau masque..... 74**
**3.2 Hétéro-épitaxie sélective de nanostructures de GaN sur SiC-6H..... 76**
3.2.1 Le choix du substrat..... 76
3.2.2 Caractérisation des substrats..... 78
3.2.3 Croissance de nano-hétéro-structures de GaN sur SiC-6H: influence de la pression dans le réacteur et caractérisation morphologique..... 80
3.2.4 Caractérisation par la spectroscopie Raman: la contrainte résiduelle..... 87
**3.3 Caractérisations optiques et structurales par cathodoluminescence et Microscopie Électronique en Transmission..... 92**
3.3.1 Caractérisation par cathodoluminescence..... 92
3.3.2 Caractérisation par Microscopie Électronique en Transmission (MET)..... 94
3.3.2.a Introduction et préparation des échantillons..... 94
3.3.2.b Caractérisations par MET des nanostructures de GaN épitaxiées par NSAG sur SiC..... 96
3.3.2.c Conclusion des analyses par MET..... 106
**3.4 Hétéro-épitaxie sélective de nanostructures de GaN sur pseudo-substrat d'AlN..... 107**
3.4.1 Le choix du pseudo-substrat ou template d'AlN..... 107
3.4.2 Caractérisation des substrats..... 108
3.4.3 Nano-épitaxie sélective du GaN sur pseudo-substrat d'AlN..... 110
3.4.4 Une conception de masque plus élaborée: vers la coalescence..... 114
**Conclusion du chapitre 3..... 117**

**4. Caractérisations structurales par nano-diffraction des rayons X..... 119**
**4.1 Les masques de fer pour la localisation des nanostructures..... 119**
**4.2 Le « Advanced Photon Source » ou APS d'Argonne..... 122**
**4.3 Étude structurale des nanostructures par nano-diffraction des rayons X..... 125**
4.3.1 Dispositif expérimental..... 125
4.3.2 Description des mesures effectuées..... 127
**4.4 Caractérisations structurales des nanostructures par la nano-diffraction des rayons X - Aspect général..... 130**
**4.5 Le « χ-effect » et l'inclinaison des plan (0001) dans les nanostructures..... 134**
4.5.1 Définition..... 134
4.5.2 Mesure du χ-effect dans les nanostructures..... 135
4.5.3 Discussions intermédiaires..... 138
**4.6 Espace réciproque et mesure de la contrainte résiduelle selon l'axe c..... 139**
**Conclusion du chapitre 4..... 143**

**Conclusion générale..... 145**

**Références bibliographiques..... 151**

**Annexe A: Liste des publications associées à la thèse..... 159**

**Annexe B: L'Épitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques (EPVOM).....161**

**Annexe C: La Microscopie à Force Atomique (AFM)..... 169**

**Annexe D: La microscopie électronique à balayage et la cathodoluminescence..... 171**

**Annexe E: La spectrométrie Raman..... 173**
**Annexe F: La diffraction des rayons X..... 175**
**Annexe G: Caractérisation par diffraction des rayons X émis par rayonnement synchrotron..... 177**

# Table des figures


1.1 Structure blende de zinc du GaN (a) et structure wurtzite (b)..... 6

1.2 Maille wurtzite du GaN et ses deux types de polarité Ga et N ainsi que son système d'axes cristallographiques..... 7

1.3 Valeur de bande interdite pour les alliages de nitrures GaN, AlN, BN, InN en fonction du paramètre de maille a..... 8

1.4 Structure de bande du GaN calculée. La bande de valence est constituée de trois bandes séparées en raison de la faible symétrie de la structure wurtzite du GaN et de l'interaction spin-orbite..... 9

1.5 Origine de la contrainte liée au désaccord de maille : à gauche, $a_c > a_s$ , la maille est en compress--ion. A droite, $a_c < a_s$, la maille est en tension..... 12

1.6 Schéma de la croissance colonnaire des nitrures sur substrats désaccordés. L'axe **c** est parallèle à l'axe en rouge..... 14

1.7 Image de MET en section transverse d'une couche de GaN épitaxiée sur substrat de SiC..... 15

1.8 Maille primitive du GaN et les vecteurs de Burgers des trois types de dislocations traversantes... 15

1.9 Schéma de principe de la SAG: à gauche est représenté un substrat contenant des bandes de diélectrique alignées selon la direction {1$\underline{1}$00} (structure hexagonale). A droite une vue en coupe sur laquelle le flux de matière dans la phase vapeur (représenté par les flèches) supplémentaire au voisinage du masque est visible..... 18

1.10 Profils d'épitaxie sélective résultant d'une croissance dominée par le régime de diffusion en phase vapeur (en haut) et le régime de diffusion de surface (en bas)..... 19

1.11 Schéma de principe de la SAG-ELO..... 21

1.12 Densité de liaisons pendantes par unité de surface (en $nm^{-2}$) pour différents plans cristallographiques de GaN..... 23

1.13 Définition du facteur de remplissage..... 23

1.14 Image MEB d'une couche de GaN épitaxiée sélectivement. Des pyramides de GaN définies par six facettes de la famille de plan {10-11} et du plan horizontal c (0001) au sommet..... 24

1.15 Évolution de la forme des bandes ELO en fonction de la température et de la pression pour des bandes alignées suivant la direction <10$\underline{1}$0>..... 24

1.16 Comparaison entre la croissance planaire (a) et la croissance par NSAG (b). Dans le cas de la de la NSAG, les déformations verticales et latérales sont possibles contrairement à l'épitaxie planaire où le cristal ne peut que se déformer verticalement..... 26

1.17 Schéma de principe de la NSAG..... 27

1.18 Énergie de contrainte en fonction de l'épaisseur du dépôt dans le cas de l'épitaxie standard (a) et de la NSAG (b)..... 28

1.19 D'après [Lury86]. Illustration du problème de l'épitaxie sélective à l'échelle nanométrique d'une couche de Ge sur substrat de silicium..... 28
1.20 Énergie de déformation accumulée dans la couche de Ge épitaxiée sur Si en fonction de l'épaisseur épitaxiée [Zubi00]..... 31
1.21 Principe de la NSAG du GaN sur silicium (à gauche) ainsi qu'un nano-îlot de GaN obtenu par cette technique vue à la microscopie électronique en transmission (à droite) [Zubi00]..... 32
2.1 Schéma simplifié du panneau de gaz..... 36
2.2 Schéma du réacteur en T utilisé au laboratoire..... 37
2.3 Principe de la réflectométrie..... 39
2.4 Deux spectres de réflectométrie sont visibles. En haut, le coefficient de réflexion diminue traduisant une augmentation de la rugosité. En bas, l'amplitude des oscillations reste constante car la rugosité n'augmente pas avec l'épaisseur..... 39
2.5 Schéma de l'ensemble réacteur - réflectométrie in-situ du laboratoire..... 40
2.6 Schéma du substrat partiellement recouvert de bandes de diélectrique alignées selon l'axe cristallographique [1100] du substrat..... 41
2.7 Procédé de lithographie optique de gravure des masques..... 42
2.8 Image de microscopie optique d'une paire de bandes en $SiO_2$ déposées sur template de GaN..... 43
2.9 Différentes valeurs de $W_m$ et $W_0$ des masques utilisés..... 43
2.10 Modèle de diffusion en phase vapeur..... 44
2.11 Couche de GaN épitaxiée sélectivement entre deux bandes en nitrure de silice (a) et en oxyde de silice (b)..... 47
2.12 Images de microscopie optique d'une couche de GaN épitaxiée sélectivement entre six paires de masques de dimensions différentes..... 48
2.13 Nature de la sélectivité en fonction des paramètres $W_m$ et $W_0$..... 49
2.14 Images AFM (et optique dans le coin inférieur gauche) d'une couche épitaxiée sélectivement par SAG..... 50
2.15 Augmentation de l'épaisseur déposée entre les masques comparée à l'épaisseur nominale, en fonction de $W_m$. Comparaison au modèle VPD..... 51
2.16 Augmentation de l'épaisseur déposée entre les masques comparée à l'épaisseur nominale, en fonction de $W_0$..... 52
2.17 Profils d'épaisseurs de GaN normalisés R(x) corrélés avec les profils calculés par le modèle VPD pour deux géométries de masques..... 53
2.18 Couche de GaN déposée sur substrat de silicium avec une couche tampon d'AlN..... 55
2.19 Préparation de substrats de silicium. A gauche: la préparation est mauvaise et la couche d'oxyde natif n'est pas retirée. A droite: la préparation est bonne et la couche d'oxyde est retirée..... 55
2.20 Images MEB d'une couche de GaN déposée sélectivement sur substrat de silicium (111)..... 57
2.21 Images MEB d'un masque « nano » entier (à gauche) déposé sur pseudo substrat de GaN et d'une

vue agrandie sur les nano-ouvertures (à droite)..... 59
2.22 Différentes étapes technologiques lors de la réalisation des nano-masques..... 59
2.23 Masque dont les motifs ont subit des problèmes de charges lors de l'insolation électronique.....61
2.24 Image MEB de deux couches de GaN épitaxiées sélectivement pas NSAG..... 63
2.25 Vue au MEB agrandie sur les nanostructures de GaN (épaisseur nominale = 400 nm)..... 63
2.26 Différence entre les vitesses de croissance des différents plans cristallographiques des nano-pyramides de GaN épitaxiées sélectivement..... 64
2.27 Images AFM en 3 dimensions d'une couche nanostructurée de GaN par NSAG..... 65
2.28 Image AFM d'une couche de GaN nanostructurée. La ligne verte représente le profil mesuré.....66
2.29 Répartition des hauteurs et largeurs des nano-pyramides de GaN correspondant au profil AFM de la figure 2.28..... 67
2.30 Lignes de profils AFM le long d'une zone nanostructurée pour des couches d'épaisseur nominale de 200 nm (a) et de 400 nm (b)..... 69
2.31 Simulation par le modèle VPD de la croissance NSAG aux bords du masque..... 70
3.1 Cliché MEB d'un masque avec les nouveaux motifs déposé sur SiC. Les ouvertures en bandes sont alignées selon l'axe cristallographique [11$\underline{2}$0]..... 75
3.2 Schématisation des deux orientations possibles des nano-ouvertures en bandes selon les axes cristallographiques du substrat..... 76
3.3 Réseau de Bravais des différents polytypes de SiC..... 77
3.4 Images AFM (à gauche) et MEB (à droite) d'un substrat de SiC-6H..... 79
3.5 Profils AFM provenant d'un substrat de SiC. Le profil rouge provient de la mesure effectuée le long de la flèche mauve (// axe [11$\underline{2}$0]) sur l'image AFM de droite, et le profil bleu provient de la mesure effectuée le long de la flèche bleue (// à l'axe [1$\underline{1}$00]). Les marches atomiques de hauteur moyenne égale à 2,5 Å sont repérables..... 79
3.6 Clichés de MEB de couches de GaN épitaxiées par NSAG sur substrat de SiC d'épaisseur nominale 200 nm (a) et 400 nm (b).....81
3.7 Cliché de MEB donnant une vue détaillée des nanostructures de GaN épitaxiées sur substrat de SiC correspondant à celles de la figure 3.6a..... 82
3.8 Les nanostructures ne sont pas affectées par le phénomène de croissance modulée visible sur la couche à l'extérieur du masque..... 82
3.9 Couche de GaN épitaxiée sur SiC-6H par NSAG à 100 Torr..... 84
3.10 Couche de GaN épitaxiée sur SiC-6H par NSAG à 450 Torr. Les pointillés rouges délimitent les ouvertures du masque de silice sous la couche de GaN..... 84
3.11 Vues agrandies au MEB sur les nanostructures de GaN épitaxiées à 100 Torr (a) et 450 Torr Torr (b). Les lignes en pointillés sur la figure b représentent la disposition des nano-ouvertures en bandes sous les nanoridges de GaN.....85
3.12 Images 3D AFM de couches de GaN épitaxiées par NSAG à 100 Torr (a) et 450 Torr (b). Les

profils correspondent à la mesure suivant la ligne sur les images 3D..... 86
3.13 Fréquences des phonons $E_2^H$, $E_1$(TO) et $A_1$(TO) en fonction de la contrainte biaxiale dans le GaN d'après [Wagn02]..... 88
3.14 Spectres Raman mesurés en trois endroits de l'échantillon de GaN épitaxié par NSAG sur SiC-6H à 100 Torr..... 89
3.15 Spectres Raman provenant des nanoridges et de la couche extérieure à la zone nanostructurée pour l'échantillon de GaN épitaxié par NSAG sur SiC-6H à 100 Torr (courbes rouges) et 450 Torr (courbes bleues)..... 90
3.16 Spectres de cathodoluminescence provenant d'une couche de GaN nano-épitaxiée sur substrat de SiC à 100 Torr..... 93
3.17 Images MEB de l'échantillon contenant les nanostructures de GaN épitaxiées sélectivement sur SiC avant la découpe par FIB (a) et de la lame mince découpée par FIB vue de profil (le profil des nanostructures est visible) (b)..... 95
3.18 Images MET en champ clair de deux nanoridges de GaN épitaxiés sur SiC à 100 Torr vus en coupe (a) et d'une vue agrandie sur l'un d'eux (b). Les zones contenant les dislocations sont entourées en jaune..... 97
3.19 Image MET en champ clair permettant la visualisation des lignes de défauts, dislocations et fautes d'empilements (entourées en jaune) à l'intérieur d'un nanoridge de GaN épitaxié par NSAG sur substrat de SiC à 100 Torr..... 98
3.20 Image MET en champ sombre d'un nanoridge de GaN épitaxié par NSAG sur substrat de SiC à 100 Torr. Les régions notées de 1 à 3 contiennent des défauts alors que la région 4 n'en contient pas. L'encadré en haut à gauche est une image MET haute résolution correspondant à la région 4..... 100
3.21 Distinction entre les deux domaines cristallins constitutifs d'un nanoridge de GaN épitaxié sur SiC à 100 Torr..... 101
3.22 Scénario du mode de croissance des nanoridges de GaN épitaxiés sur SiC à 100 Torr. (0) Substrat avant croissance. (1) Croissance du GaN à partir des bords de la tranchée. (2) Coalescence des deux sous grains et création du sous-joint. (3) Émergence de la croissance hors du masque. Les lignes rouges représentent des dislocations et fautes d'empilements. (4) Forme finale du germe défini par les facettes {10$\underline{1}$1}..... 102
3.23 Images MET en champ sombre de deux nanoridges de GaN épitaxiés sur SiC à 450 Torr vus en coupe (a) et d'une vue agrandie sur celui de droite (b). Les zones contenants les dislocations sont entourées en jaune..... 103
3.24 Image MET en champ clair d'un nanoridge de GaN épitaxié sur SiC à 450 Torr. Les dislocations apparaissent comme des lignes plus claires. Les ellipses jaunes entourent certaines des dislocations visibles..... 103
3.25 Image MET en champ clair de nanodots de GaN (vus en coupe) épitaxiés sur SiC à 450 Torr et

coalescés..... 105
3.26 Cliché AFM d'un template d'AlN/$Al_2O_3$.....109
3.27 Clichés MEB d'un masque déposé sur template d'AlN(a) et d'une couche de GaN épitaxiée sélectivement dans ce dernier (b et c). Vue agrandie et tiltée sur une partie des nanoridges et sur quatre nanodots (d)..... 111
3.28 (a) Profil 3D AFM mesuré sur l'extrémité des nanoridges de GaN épitaxiés sur AlN. (b) Profil 2D AFM correspondant à la ligne en pointillée de la fig. 3.28 (a).....112
3.29 Profil 2D AFM correspondant à la ligne pleine de la fig. 3.28(a).....112
3.30 (a) Profil 3D AFM d'un nanodot de GaN épitaxié sur AlN. (b) Cartographie AFM d'une matrice de nanodots de GaN épitaxiés sur AlN.....111
3.31 Nouveau motif de masque contenant des nano-ouvertures en bande .....112
3.32 Cliché MEB d'une couche de GaN nano-épitaxiée dans le masque avec les nouveaux motifs (nano-ouvertures parallèles à l'axe [1$\underline{1}$00] du substrat)..... 115
3.33 Vue au MEB agrandie des nanoridges de GaN coalescés.....116
3.34 Cliché MEB d'une couche de GaN nano-épitaxiée dans le masque avec les nouveaux motifs (nano-ouvertures parallèles à l'axe [11$\underline{2}$0] du substrat)..... 116
4.1 Étapes technologiques pour le dépôt des masques de repérage en Fer sur les échantillons de GaN nanostructurés.....120
4.2 Vue par microscopie optique d'un échantillon nanostructuré de GaN après les étapes décrites sur la figure 4.1.....121
4.3 Exemple de repérage des nanostructures de GaN à partir des masques en fer.....122
4.4 Vue générale schématisée de l'Advance Photon Source..... 123
4.5 Schéma du dispositif expérimental utilisé à l'Advance Photon Source.....125
4.6 Vue générale du banc de nano-diffraction.....126
4.7 Vue agrandie sur l'ensemble porte-échantillon/platine XYZ/Fluorescence X..... 126
4.8 Schéma de principe de la nano-diffraction effectuée sur les nanostructures de GaN..... 128
4.9 Ajustement du faisceau incident lors d'une rotation de l'échantillon autour de ω..... 129
4.10 Utilisation de la fluorescence X du fer et du gallium pour la localisation des nanostructures de GaN..... 131
4.11 Cliché MEB d'une couche de GaN nanostructurée (a) et cartographie XY de l'intensité diffractée par le GaN dans la région contenant les nanodots (b).....131
4.12 Rocking curves (Intensité diffractée en fonction de l'angle d'incidence ω) obtenues en différents endroits d'une couche de GaN nanostructurée sur substrat de SiC. " Field " correspond à la mesure en dehors de la zone nanostructurée, loin des masques "nano"..... 132
4.13 Largeurs à mi-hauteur (FWHM pour Full Width at Half Maximum) des rocking-curves provenant des trois endroits (dots, ridges et field) pour les trois échantillons contenant les nanostructures de GaN épitaxiées par NSAG sur SiC (T244 et T248). Le terme " Zone plate " correspond à la largeur

du faisceau incident en sortie de l'élément PZP (fig. 4.5, paragraphe 4.3.1) et à la résolution spectrale du dispositif..... 133

4.14 Signaux CCD (à gauche) de l'intensité diffractée provenant d'un nanodot (ii) et du flanc d'un nanoridge (iv) de l'échantillon numéro 1 (image MEB de droite). On peut remarquer la coalescence des deux nanoridges..... 134

4.15 (a) Signal de distribution de l'intensité diffractée à différentes positions de l'échantillon #1 épitaxié sur SiC à 100 Torr: couche à l'extérieur du masque (i), nanodots (ii et iii) et nanoridges (iv, v et vi). (b) Mêmes mesures sur l 'échantillon #2 épitaxié à 450 Torr sur le même substrat. (c) Schéma explicatif donnant un reconstruction qualitative du tilt des plans atomiques observé. Les chiffres de 1 à 5 correspondent à différentes valeurs de la mesure expérimentale de l'angle $\chi$ ..... 136

4.16 (a) Isosurfaces provenant des signaux diffractés mesurés sur un nanodot (vert) et un nanoridge (bleu) épitaxiés à 100 (sample #2) et 450 Torr (sample #1). Seul les signaux des plans non tiltés sont considérés. Le seuil est de 99.9% de l'intensité maximale. Ces données sont une moyenne des signaux provenant des nanostructures concernées (dot ou ridge). Les valeurs de $\Delta q$ sont calculées relativement à la valeur (0004) du GaN bulk. (b) Isosurfaces correspondant à un seuil de 50% de l'intensité maximale diffractée provenant du flanc d'un nanoridge de l'échantillon numéro 2 (épitaxié à 100 Torr): (i) signal principal ($q_{<10.0>} = 0$) provenant des plans (0001) alignés et (ii) signal secondaire provenant des plans (0001) tiltés. ($q_{<10.0>} \neq 0$) (c) Positions sur le nanoridge où le signal est collecté..... 141

# INTRODUCTION

Les matériaux semiconducteurs à base de nitrures d'éléments III (composés III-N) tels que le GaN sont d'excellents candidats pour la réalisation de composants optoélectroniques opérant dans la gamme spectrale du bleu à l'ultra violet (UV) de par leur large bande interdite directe. Ce n'est qu'en 1994, après une amélioration considérable de la qualité cristalline du GaN et de son dopage de type p [Naka92] que la première Diode ÉlectroLuminescente (DEL) à base de ce matériau émettant dans le bleu fût réalisée par la société Nichia [Naka94]. Les dispositifs à base de GaN ont vu leur production considérablement augmentée ces dernières années et les enjeux économiques sont énormes. Ces matériaux semiconducteurs permettent d'atteindre des performances supérieures à celles obtenues avec les semiconducteurs disponibles auparavant, et les enjeux tant scientifiques que sociétaux et industriels sont énormes.

En particulier, des lasers de couleur bleue à base de composés semiconducteurs III-N sont utilisés pour les nouvelles générations de dispositifs de stockage d'informations numériques sur disques optiques. Ces dispositifs permettent d'augmenter la densité d'information d'un facteur 4 environ. Dans le domaine de l'électronique professionnelle, les transistors HEMT à base de ces mêmes composés III-N offrent des densités de puissance, un rendement énergétique et une largeur de bande d'amplification, globalement très supérieurs aux composants existants sur silicium ou GaAs.

Un autre enjeu de nature écologique repose directement sur les applications des semiconducteurs à large bande interdite. Les systèmes construits autour de composants actifs (tels que les DELs) fabriqués à partir de ces semiconducteurs permettent de diminuer les pertes en énergie et (ou) d'augmenter les durées de vie par rapport aux systèmes des générations technologiques précédentes. Le premier exemple qui est en train de diffuser au niveau de la vie courante est celui de l'affichage et de l'éclairage par des DELs. Lorsque ces composants émettent une lumière bleue, verte, ou blanche, elles contiennent une puce dont la couche active est une couche mince d'un composé III-N comme GaN, InGaN, AlGaN. En 2009, le rendement énergétique de ces diodes est au moins 5 fois supérieur à celui des ampoules à incandescence, et la recherche en cours continue à faire progresser cette amélioration.

Comme le GaN est très difficile à élaborer par synthèse directe sous forme de monocristaux, il est typiquement épitaxié sur des substrats de saphir (Sa), de carbure de silicium (SiC) ou encore

de silicium (Si). On parle alors d'hétéro-épitaxie, le substrat et le GaN étant de natures différentes. Le désaccord de maille et la différence de coefficient d'expansion thermique entre le GaN et le substrat génèrent alors des défauts structuraux comme les dislocations qui diminuent fortement les performances électroniques et optiques du matériau épitaxié [Beau01]. Le nombre de ces défauts doit être diminué si l'on veut fabriquer des composants à base de GaN de qualité [Naka98].

Pour palier à ce problème, la technique d'épitaxie sélective nommée SAG en référence au terme anglophone « Selective Area Growth » a prouvé son efficacité. Cette technique consiste en la croissance localisée de germes de taille micrométrique sur un substrat partiellement masqué par des bandes de diélectrique. La croissance latérale de ces germes est ensuite activée lors d'une seconde étape nommée ELO en référence au terme anglophone « Epitaxial Lateral Overgrowth ». Les germes épitaxiés sélectivement croissent alors latéralement au-dessus des masques et finissent par coalescer. Ils forment au final une couche uniforme et de qualité améliorée comparativement à une épitaxie standard en diminuant le nombre de dislocations dans les zones situées entre les masques. La technique d'Epitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques (EPVOM) est parfaitement adaptée à l'épitaxie sélective et permet d'obtenir des couches de GaN avec une densité de dislocations des plus faibles reportées dans la littérature, de l'ordre de $5.10^{-6}$ $cm^{-2}$. Ce procédé technologique a considérablement amélioré la durée de vie des diodes électroluminescentes à base de GaN [Naka97]. Toutefois la qualité du matériau obtenue demeure insuffisante pour la fabrication de nouveaux composants très exigeants en terme de qualité structurale tels que les lasers émettant dans la gamme des courtes longueurs d'onde.

Cependant la théorie montre qu'une plus grande réduction de la densité de dislocations peut être atteinte si la technique de croissance sélective décrite ci-dessus est étendue à l'échelle nanométrique [Lury86]. On parle alors de NSAG faisant référence au terme anglophone « Nano Selective Area Growth ». La croissance par NSAG met en jeu des mécanismes singuliers de relaxation des contraintes présents dans les germes de taille nanométrique épitaxiés sélectivement. Ces mécanismes réduisent considérablement l'énergie de contrainte emmagasinée dans les germes et permettent ainsi de diminuer le nombre de dislocations formées. Certaines études ont déjà prouvé l'efficacité de la NSAG du GaN sur substrat de carbure de silicium (SiC) [Zubi00] et substrat de silicium (Si) [Sun03]. Cette technologie laisse entrevoir une percée technologique dans la croissance de matériaux en très fort désaccord de maille.

L'épitaxie sélective à l'échelle nanométrique peut non seulement permettre l'hétéro-épitaxie des nitrures à grand gap de qualité sur des substrats en très fort désaccord de maille mais aussi permettre leur nano-structuration. En effet les nano-objets à base de semiconducteurs à grand gap font l'objet de nombreuses études car leurs propriétés physiques singulières leurs confèrent un grand

potentiel pour la fabrication de composants électroniques et optoélectroniques innovants. Les applications à base de couches minces de GaN nanostructurées sont variées. Ainsi la fabrication de cristaux photoniques [Peyr01] et de nano-DEL [Huan04] à base de GaN opérant dans la gamme des courtes longueurs d'onde a été reportée.

C'est dans ce contexte que s'inscrit le travail entrepris durant cette thèse. Il s'agit dans un premier temps d'obtenir et d'optimiser l'épitaxie sélective par EPVOM du GaN à l'échelle micrométrique (mise en œuvre de la technique SAG). Pour ce faire, des pseudo-substrats (ou tamplte) de GaN partiellement recouverts de bandes de diélectrique sont utilisés. Une fois ce travail préliminaire effectué, la technique SAG est étendue au domaine nanométrique donnant ainsi naissance à la technique NSAG. Les substrats sont alors recouverts de masques de diélectrique dans lesquels sont définis des motifs de dimensions nanométriques permettant l'épitaxie sélective de nanostructures de GaN. Ces dernières sont dans un premier temps épitaxiées sur pseudo-substrat de GaN, dans une partie entièrement axée sur la mise en œuvre de la NSAG. Une analyse essentiellement morphologique des nanostructures y est décrite à l'aide de la Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et de la Microscopie à Force Atomique (AFM). Ensuite des nano-hétéro-structures de GaN sont épitaxiées sur substrats désaccordés (substrat de SiC et pseudo-substrat de nitrure d'aluminium ou AlN). L'influence des motifs définis dans le masque (orientation cristallographique, forme et densité) et des conditions de croissance sur la morphologie et la coalescence des nano-hétéro-structures de GaN est étudiée. Leurs propriétés structurales font ensuite l'objet d'études approfondies en utilisant des techniques de caractérisation de pointe: la Microscopie Électronique en Transmission (MET) et la nano-diffraction des rayons X par rayonnement synchrotron. Le mémoire s'organise comme suit:

Dans le premier chapitre sont tout d'abord présentées les propriétés principales des nitrures d'éléments III et leur hétéro-épitaxie. Ensuite le principe et les mécanismes de la technique SAG sont décrits. La technique NSAG est enfin abordée dans la dernière partie du chapitre. Son principe et les mécanismes de relaxation des contraintes dans les nanostructures sont développés, puis quelques exemples d'applications sont sommairement présentés.

Le deuxième chapitre décrit la mise en œuvre de l'homo-épitaxie sélective du GaN à l'échelle nanométrique. Celle-ci passe d'abord par la mise en œuvre de l'épitaxie sélective du GaN à l'échelle micrométrique (SAG) et de son extension à l'échelle nanométrique (NSAG). Des masques en diélectrique ont été déposés sur des pseudo-substrats de GaN pour réaliser les épitaxies sélectives. Ces derniers ont des dimensions micrométriques pour la croissance sélective par SAG et des dimensions nanométriques pour la croissance sélective par NSAG. La croissance sélective du GaN par EPVOM a été ensuite effectuée sur ces pseudo-substrats, menant à des micro et

nanostructures homo-épitaxiées qui font l'objet des résultats de ce chapitre.

Le troisième chapitre traite de l'hétéro-épitaxie sélective du GaN à l'échelle nanométrique sur substrats désaccordés: le carbure de silicium de type 6H et le pseudo-substrat d'AlN. Dans cette partie, le travail de recherche a porté en particulier sur l'influence des conditions de croissance sur la morphologie des nanostructures de GaN. La première sous-partie est entièrement consacrée à l'élaboration des nanostructures sur substrat de SiC. L'étude morphologique des nanostructures est menée dans un premier temps par MEB et AFM. Dans la deuxième sous-partie leurs propriétés structurales sont caractérisées à l'aide d'outils de caractérisation de pointe: la spectroscopie Raman, la cathodoluminescence et la Microscopie Électronique en Transmission (MET). La troisième sous-partie est consacrée à l'élaboration de nanostructures sur pseudo-substrat d'AlN. Le même type d'étude morphologique y est à nouveau menée par MEB et AFM. L'influence de la géométrie et de l'orientation cristallographique des motifs gravés dans le masque sur la coalescence des nanostructures est discutée.

L'objet du quatrième et dernier chapitre est la caractérisation des nanostructures de GaN par la nano-diffraction des rayon X. Un faisceau incident de rayons X de grande intensité et de largeur submicrométrique est obtenu par rayonnement synchrotron. C'est dans ce contexte que les mesures ont été effectuées à l'Advanced Photon Source (APS, Argonne, États-Unis), source de rayonnement synchrotron mondialement reconnue. Cela entre dans le cadre d'une collaboration entre l'UMI 2958 et le New Jersey Institute of Technology (NJIT). Une analyse structurale très fine des nanostructures de GaN y est décrite.

# Chapitre 1

# Les nitrures d'éléments III: propriétés générales, hétéro-épitaxie et épitaxie sélective. Intérêt de l'épitaxie sélective à l'échelle nanométrique.

Ce premier chapitre donne une présentation des matériaux à base de nitrures d'éléments III et de leur épitaxie sur substrats désaccordés. La technique d'épitaxie sélective du GaN à l'échelle micrométrique ou SAG est ensuite décrite. La technique d'épitaxie sélective à l'échelle nanométrique ou NSAG est ensuite présentée ainsi que les mécanismes singuliers de relaxation des contraintes qui entrent en jeu à cette échelle. Quelques exemples concrets d'application de la NSAG sont sommairement décrits.

## 1.1 Propriétés générales des nitrures d'éléments III

### 1.1.1 Propriétés structurales

Les nitrures d'éléments III sont formés par l'association d'un élément de la colonne III (Ga, In, Al, B) et de l'élément N de la colonne V de la classification de Mendeleïev. Leurs alliages ternaires et quaternaires sont également définis comme des nitrures d'éléments III. Ces matériaux peuvent cristalliser selon deux phases: zinc-blende, de symétrie cubique, ou wurtzite, de symétrie hexagonale. La première phase est métastable alors que la seconde est en équilibre d'un point de vue thermodynamique. Ces deux phases sont présentées sur la figure 1.1 dans le cas du GaN. Le GaN

cubique a l'avantage de s'affranchir des forts champs piézo-électriques intrinsèques présents dans le GaN wurtzite (dus à la forte absence de symétrie de cette dernière structure cristalline). La structure wurtzite est formée par deux sous réseaux hexagonaux compacts, l'un formé par l'azote et l'autre par le Ga, décalés de 3/8ème de **c**. C'est la phase stable du GaN. La structure de la maille wurtzite n'est pas centro-symétrique. Les surfaces (0001) et (000$\underline{1}$) ne sont pas équivalentes car les liaisons pendantes à la surface du matériau ne sont pas les mêmes. On parle alors de polarité

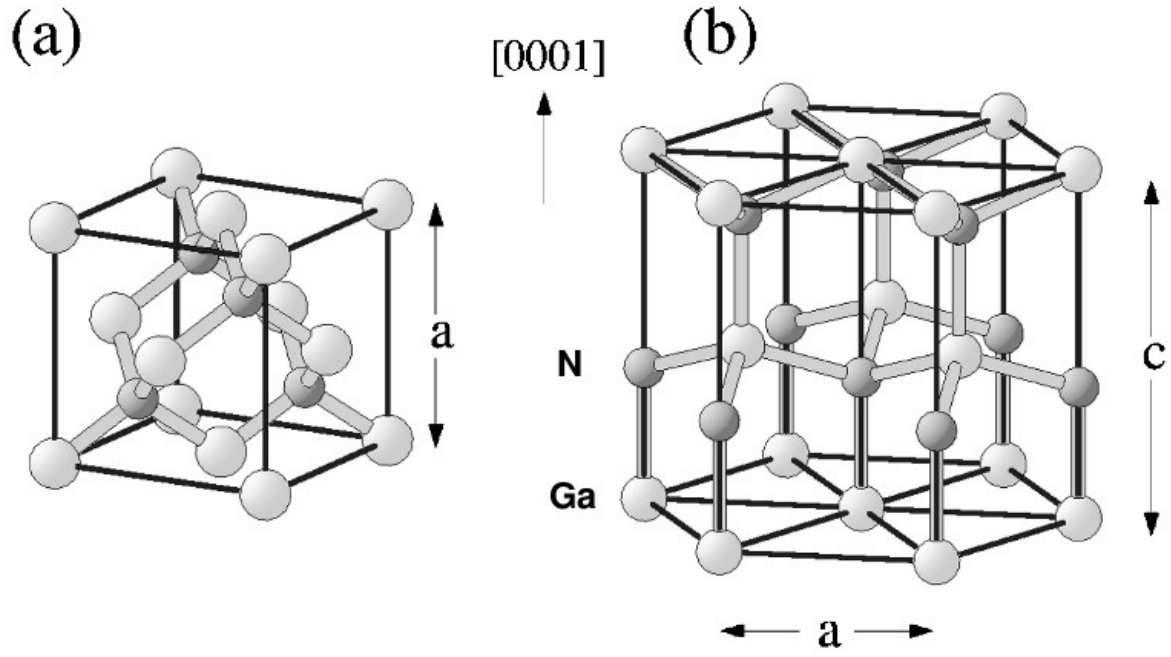



**Fig. 1.1** – Structure blende de zinc du GaN (a) et structure wurtzite (b) [Sta99]

gallium (0001) ou azote (000$\underline{1}$). Cette polarité est définie par l'orientation des liaisons de l'atome Ga. Si ce dernier possède 3 liaisons dans le sens opposé à celui de la croissance, le matériau est de polarité Ga. A l'inverse, le matériau est de polarité N dans le cas ou ces 3 liaisons sont orientées dans le sens de la croissance. Les paramètres de maille des principaux nitrures d'éléments III sont donnés dans le tableau 1.1.

| Wurtzite (300K) | GaN | AlN | InN |
|---|---|---|---|
| a (Å) | 3.189 | 3.112 | 3.54 |
| c (Å) | 5.185 | 4.982 | 5.707 |
| $(c/a)_{calc.}$ | 1.6336 | 1.6190 | 1.6270 |
| $(c/a)_{exp.}$ | 1.6259 | 1.6010 | 1.6116 |

**Tab. 1.1** – Paramètres de maille des principaux nitrures d'éléments III dans la phase wurtzite [Vurg03]

Dans ce rapport, il sera souvent question des plans et directions cristallographiques du GaN et des alliages de nitrures d'éléments III. Dans les cristaux de symétrie hexagonale, la notation des plans réticulaires est spécifique. La maille cristalline est un prisme droit dont la base est hexagonale et a des arrêtes de même longueur formant un angle de 120°. La hauteur du prisme et notée c. Il est commode d'utiliser la notation de Bravais-Miller à 4 indices (h,k,i,l) liés aux vecteurs **a1**, **a2**, **a3** et **c**

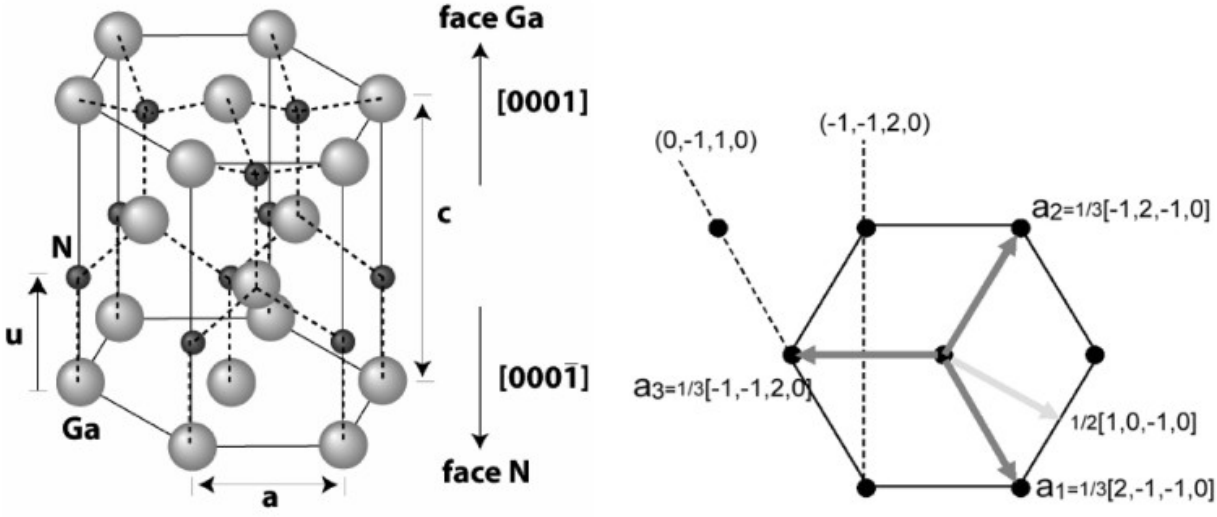



**Fig. 1.2** - Maille wurtzite du GaN et ses deux types de polarité Ga et N ainsi que son système d'axes cristallographiques

respectivement. Leurs modules sont égaux et valent ||**a**|| pour les 3 vecteurs contenus dans la base hexagonale de la maille (**a**$_1$, **a**$_2$, **a**$_3$ , représentés sur le schéma de droite de la figure 1.2). Le vecteur **c** est perpendiculaire à la base hexagonale. Dans cette notation, i = - (h + k). La direction [h,k,i,l] est colinéaire au vecteur $\vec{v} = h.\vec{a1} + k.\vec{a2} + i.\vec{a3} + l.\vec{c}$ . Le plan coupant les axes **a**$_1$, **a**$_2$, **a**$_3$ et **c** respectivement en $\frac{1}{h}, \frac{1}{k}, \frac{1}{i}, \frac{1}{l}$ est noté (hkil). Ce plan est perpendiculaire à la direction [hkil]. La distance inter-réticulaire entre deux plans (hkil) est donnée par l'expression:

$$d = \sqrt{\frac{1}{\frac{4}{3}\frac{h^2 + h.k + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \qquad (1.1)$$

L'accès aux valeurs expérimentales des paramètres de maille des cristaux est possible grâce à la technique de caractérisation par diffraction des rayons X. Dans le cas de composés ternaires (qui contiennent deux éléments III et l'élément azote N) tels que l'AlGaN, l'InGaN ou le BGaN, les paramètres de mailles peuvent être calculés par la loi de Végard [Veg21]. Cette loi relie les valeurs

des paramètres de maille de l'alliage avec celles des composés binaires correspondants dans le cas où aucune contrainte ne déforme le réseau, *i.e.* le réseau est totalement relaxé. A titre d'exemple, les paramètres de maille du ternaire AlGaN sont donnés par les expressions suivantes :

$$c_{Al(x)Ga(1-x)N} = x.c_{AlN} + (1-x).c_{GaN} \quad (1.2)$$

$$a_{Al(x)Ga(1-x)N} = x.a_{AlN} + (1-x).a_{GaN} \quad (1.3)$$

### 1.1.2 Propriétés optiques

La plupart des nitrures d'éléments III sont des semiconducteurs à large bande interdite directe, ce qui en fait d'excellents candidats pour l'optoélectronique [Naka97a]. Leur énergie de bande interdite couvre une zone très étendue, allant de 0.7 eV pour l'InN [Davy07] à 6.2 eV pour l'AlN. A l'instar des paramètres de maille, la valeur de bande interdite des composés ternaires des nitrures peut être calculée par la loi de Végard comme on peut le voir dans l'expression 1.4. Il s'agit du calcul de la valeur de gap du composé ternaire AlGaN. On voit qu'un terme correctif apparait: il s'agit du « bowing » nommé b, faisant intervenir un monôme d'ordre 2 en x.

$$Eg_{Al(x)Ga(1-x)N} = x.Eg_{AlN} + (1-x).Eg_{GaN} - x.(1-x).b \quad (1.4)$$

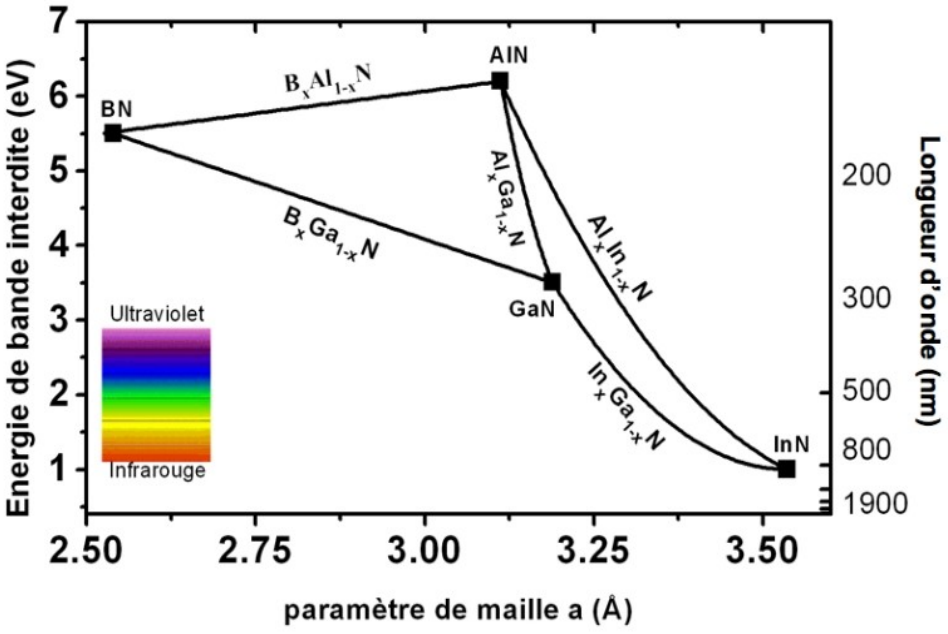



**Fig. 1.3** – Valeur de bande interdite pour les alliages de nitrures GaN, AlN, BN, InN en fonction du paramètre de maille a

Les valeurs d'énergie de gap des nitrures d'éléments III et de leurs alliages ternaires (dans la phase wurtzite) sont reportées sur le graphe de la figure 1.3 en fonction du paramètre de maille a. Les valeurs de gap des binaires GaN, AlN et InN sont respectivement 3.4 [Mar69], 6.2 [Per78], et 0.7 eV [Osa75]. Les valeurs de gap des composés ternaires sont représentées par des segments de droite joignant les deux points correspondants aux deux composés binaires constituants de l'alliage. Les valeurs de gap de ces alliages couvrent une très large bande spectrale allant de l'infrarouge jusqu'à l'ultra-violet lointain. Il est dès lors possible d'élaborer des composants optoélectroniques avec ces alliages capables d'émettre de la lumière dans toute cette gamme de longueurs d'ondes.

Comme nous venons de le voir, la bande d'énergie interdite des nitrures d'éléments III couvre une zone très étendue: de 0.7 et 1.2 eV pour l'InN jusqu'à 6.2 eV pour l'AlN, avec comme valeurs particulières 3.4 eV pour le GaN, 5.5eV pour le w-BN [Levi01] à température ambiante. Du fait de l'anisotropie de la structure wurtzite et du couplage spin-orbite, le sommet de la bande de valence du GaN est séparée en trois niveaux d'énergie comme on peut le remarquer sur le graphe de la figure 1.4. Il s'ensuit que l'on peut observer trois transitions excitoniques dont l'énergie est fonction de la contrainte dans la couche [Lero03]. Une autre particularité des nitrures d'éléments III

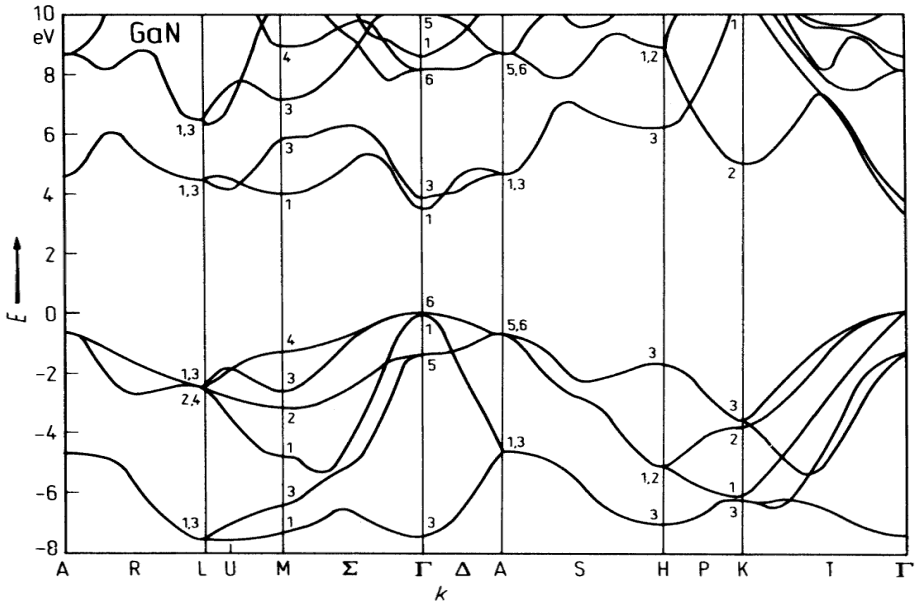



**Fig. 1.4 -** Structure de bande du GaN calculée. La bande de valence est constituée de trois bandes séparées à cause de la faible symétrie de la structure wurtzite de GaN et de l'interaction spin-orbite [Bloo74].

est d'avoir des coefficients piézo-électriques élevés [Lero03]. Par conséquent, lorsqu'ils sont soumis à une contrainte, ils présentent un fort champ électrique. En outre, la polarisation spontanée (les barycentres des charges positives et négatives dans la maille sont distincts) conduit à

l'existence d'un champ électrique induit dans les hétéro-structures, même en l'absence de contraintes.

### 1.1.3 Propriétés électriques

Les propriétés électriques des nitrures d'éléments III sont très remarquables comparées à celles des semi-conducteurs standards : par exemple, le GaN possède un important champ de claquage ( $E_{claquage}$> $5x10^6$ V/cm) et présente une grande vitesse de saturation des électrons ($v_{sat}$ ~ $2.5x10^7$ cm/s) [Gelm93]. Un récapitulatif des propriétés intrinsèques des composés III-N et de quelques uns des principaux semi-conducteurs cristallins est présenté dans le tableau 1.2 ci-dessous.

| Paramètres (300 K) | Si | GaAs | SiC | InN | GaN | AlN |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $E_g$ (eV) | 1,1 indirect | 1,4 direct | 2,9 ou 3,25 indirect | 0,7 direct | 3,4 direct | 6,2 direct |
| $\mu_e$ ($cm^2$/Vs) | 1500 | 8500 | 800 | 3000 | 1400-2500 | 1100 |
| $\mu_p$ ($cm^2$/Vs) | 600 | 400 | 40 | | 30 | 14 |
| $v_{sat}$ (cm/s) | $0,9x10^7$ | $2x10^7$ | $2x10^7$ | $2,5x10^7$ | $2,7x10^7$ | $1,8x10^7$ |
| $E_{claquage}$ | $4x10^5$ | $4x10^5$ | $2\text{-}4x10^6$ | $1x10^6$ | $5x10^6$ | $11x10^6$ |
| $K_{th}$ (W/cm) | 1,5 | 0,5 | 5 | 1,8 | 1,5 | 2 |

**Tab. 1.2** - Comparaison des propriétés électriques des principaux semi-conducteurs.

## 1.2 La croissance hétéro-épitaxiale des nitrures d'éléments III

### 1.2.1 Généralités

Étant donné qu'il n'existe pas de cristaux massifs de grande taille de GaN disponibles dans le commerce, la croissance de ce matériau est basée sur l'hétéro-épitaxie ou la croissance sur un substrat de nature différente. Cependant de tels substrats ont un paramètre de maille et un coefficient d'expansion thermique différents du GaN dont les valeurs sont relevées dans le tableau 1.3. Ces différences engendrent des contraintes dans la couche de GaN hétéro-épitaxiée qui finissent par se relaxer et créer des dislocations dans le matériau. Celles-ci sont majoritairement des

dislocations traversantes, c'est à dire se propageant de l'interface avec le substrat jusqu'à la surface de la couche de GaN. Leur nombre est en général de l'ordre de $10^9$ $cm^{-2}$ [Yu04] pour du GaN épitaxiée directement sur substrat de saphir ou de SiC. Cette densité de défauts élevée limite énormément les performances et la durée de vie des dispositifs à base de GaN. C'est pourquoi le développement technologique ayant pour but la réduction du nombre de défauts structuraux est primordial. Les premiers critères pris en compte pour déterminer la conformité d'un substrat pour le GaN sont le désaccord de maille entre les deux matériaux et leurs coefficients de dilatation thermique respectifs. On expose dans le tableau 1.3 quelques caractéristiques physiques des substrats potentiels pour la croissance du GaN. L'inadaptation d'un substrat (désaccord de maille et de coefficient d'expansion thermique) entraîne l'apparition de défauts tels que les dislocations traversantes qui sont vues plus en détail dans la partie suivante.

| | $Al_2O_3$ (0001) | 6H-SiC (0001) | Si(111) | GaN (0001) | AlN (0001) |
|---|---|---|---|---|---|
| Paramètre de maille a (300K) | 4,76 | 3,08 | 5,43 | 3,19 | 3,1 |
| Diff. paramètre de maille/GaN | -16% | -3,40% | 17% | 0% | -2,40% |
| Module de Young E (GPa) | 470 | 440 | 130 | 324 | 331 |
| Coeff. D'expansion thermique $\frac{\Delta(c)}{c}$ (x $10^{-6}K^{-1}$) | 4,3 | 10,3 | 2,5 | 3,17 | 1,58 |
| Coefficient de Poisson $\nu_{13}$ | 0,25 | 0,22 | 0,28 | 0,18 | 0,21 |
| Indice n à 300 K (633 nm) | 1,76 | 2,4 | 3,5 | 2,35 | 2,1 |
| Conductivité thermique $W.cm^{-1}.K^{-1}$ | 0,5 | 4,9 | 1,5 | 1,3-1,8 | 1,7 |
| Propriétés électriques | isolant | n, p, semi isolant | n, p | n, p, semi isolant | X |
| Gravure chimique | impossible | impossible | facile | impossible | X |
| Surface disponible (pouces) | 2-4 | 2-3 | 2-12 | 2 | difficile |
| Prix du substrat 2 pouces (€) | 60 | 600-5000 | 10 | 3000-5000 | X |
| Densité de dislocation $cm^{-2}$ | $<10^2$ | $<10^2$ | $<10^2$ | $<10^6$ (ELO) | X |

**Tab. 1.3** – Caractéristiques physiques des substrats potentiels pour le GaN. Réf [Fel03]

La densité de dislocations du GaN épitaxié sur saphir ou carbure de silicium atteint typiquement une valeur de $10^{8\text{-}10}$ $cm^{-2}$ [Yu04]. De tels défauts créent des centres de recombinaisons non radiatifs qui introduisent des états d'énergie dans la bande interdite et dégradent ainsi les propriétés optiques du matériau.

### 1.2.2 La contrainte biaxiale

Le GaN est obtenu par hétéro-épitaxie. Sa cristallisation s'effectue sur un germe, le substrat, dont le paramètre de maille est différent du sien. Le matériau subit alors des déformations au niveau atomique lorsque sa maille s'adapte à celle du substrat. Ces déformations sont représentées sur la figure 1.5. Il s'agit du cas d'une contrainte biaxiale dans le plan perpendiculaire à celui de la croissance. La contrainte engendrée peut être soit en compression (à gauche de la figure) ou en tension (à droite de la figure). Cela correspond respectivement au cas dans lequel le paramètre de maille du substrat est plus petit que celui du cristal épitaxié et inversement. La maille du cristal est alors déformée dans les trois directions de l'espace (axe **a** et axe **c**). Les champs des contraintes ($\sigma_{ij}$) et les déformations relatives ($\varepsilon_{ij}$) sont reliés par le tenseur des constantes élastiques ($C_{mn}$). Cette

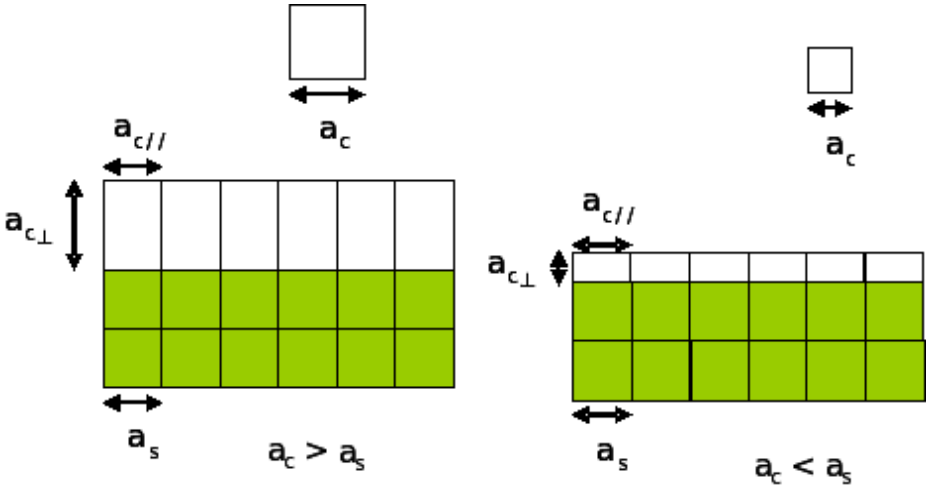



**Fig. 1.5** - Origine de la contrainte liée au désaccord de maille : à gauche, $a_c > a_s$ , la maille est en compression. A droite, $a_c < a_s$, la maille est en tension

relation est définie par la loi de Hooke généralisée. L'allongement relatif est définit par les valeurs $\frac{a-a_0}{a_0}$ et $\frac{c-c_0}{c_0}$ selon les axes cristallographiques **a** et **c** respectivement. On en déduit les allongement relatifs suivant x, y et z dans le cas d'une contrainte biaxiale dans le plan (x,y):

$$\varepsilon_{zz} = \frac{c - c_0}{c_0} \text{ et } \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a - a_0}{a_0} \tag{1.5}$$

La loi de Hooke généralisée est définie comme suit:

$$\begin{matrix}\sigma_{xx}\\ \sigma_{yy}\\ \sigma_{zz}\\ \sigma_{yz}\\ \sigma_{xz}\\ \sigma_{xy}\end{matrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} * C_{11} - C_{12} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{xy} \end{bmatrix}$$

(1.6)

La contrainte étant biaxiale, seules les composantes contenues dans le plan de l'épitaxie ont des valeurs non nulles. On en déduit la relation:

$$\sigma_{zz} = C_{13}\epsilon_{xx} + C_{13}\epsilon_{yy} + C_{33}\epsilon_{zz} = 0 \tag{1.7}$$

Il s'ensuit alors:

$$\epsilon_{zz} = \frac{-C_{13} * (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy})}{C_{33}} \tag{1.8}$$

En considérant $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$ , par raison de symétrie,

$$\epsilon_{zz} = \frac{-2 * \epsilon_{xx} C_{13}}{C_{33}} \tag{1.9}$$

La relation entre l'allongement relatif dans une des directions parallèles au plan de croissance et l'axe **c** est ainsi obtenue. $\varepsilon_{zz}$ s'appelle le coefficient de Poisson biaxial.

### 1.2.3 Les dislocations engendrées dans le GaN hétéro-épitaxié

Le matériau GaN hétéro-épitaxié est soumis à des contraintes comme nous venons de le voir dans la partie précédente. L'énergie emmagasinée due aux contraintes va alors se libérer au-delà d'une certaine épaisseur (de l'ordre de quelques nanomètres) et former des dislocations dans le cristal. La croissance hétéro-épitaxiale directe des nitrures d'éléments III sur des substrats fortement désaccordés tels que ceux décrits ci-avant prend la forme de micro-structures colonnaires ou de grains, comme il est schématisé sur la figure 1.6. La longueur de cohérence de ces grains suivant l'axe **c** (0001) est très grande devant celle contenue dans le plan. Ces grains sont désorientés les uns par rapport aux autres soit par une rotation autour de l'axe **c** (twist) soit par une inclinaison par rapport à l'axe **c** (tilt). Ces structures coalescent rapidement lors de la croissance, et des dislocations aux joints de grains sont alors créées de par leur désorientations respectives.

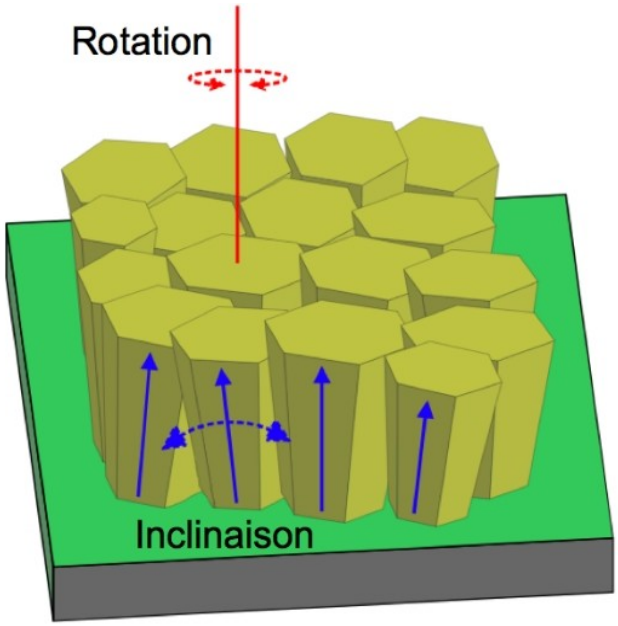



**Fig. 1.6** - Schéma de la croissance colonnaire des nitrures sur substrats désaccordés. L'axe **c** est parallèle à l'axe en rouge sur le schéma.

Une section transverse d'une couche GaN:nid (non-intentionnellement dopée) typique imagée par microscopie électronique en transmission (MET) est donnée sur la figure 1.7 et montre la distribution des dislocations.

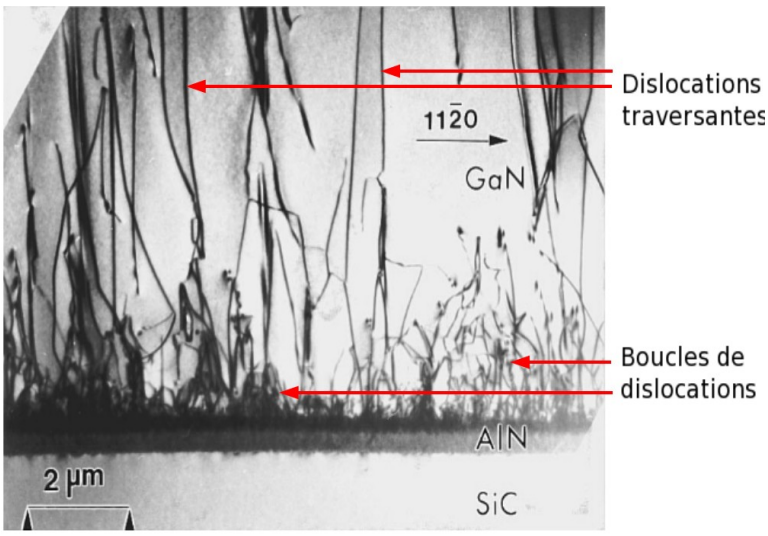



**Fig.1.7** - Image de MET en section transverse d'une couche de GaN épitaxiée sur substrat de SiC [Chie96]

Il existe trois types de dislocations traversantes pouvant se propager dans les nitrures définies par leurs vecteurs de Burgers **b** (relatifs à l'amplitude de la déformation locale du réseau) et leur vecteur unitaire **u** parallèle à la ligne de dislocation [Hir92].
Ces trois types de dislocations sont définis comme suit:

- type **a**, dislocations coins (**b** et **u** sont normaux)
- type **c** appelées dislocations vis (**b** et **u** sont parallèles)
- type **a** + **c** appelées dislocations mixtes

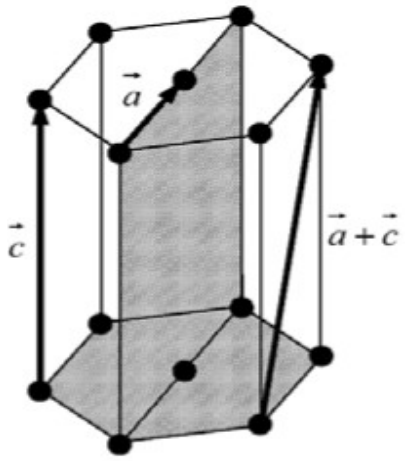



**Fig. 1.8** - Maille primitive du GaN et les vecteurs de Burgers des trois types de dislocations traversantes [Giba04]

Les différents types de dislocations sont visibles sur le schéma de la figure 1.8. Les vecteurs de burgers sont définis comme suit: **b** = **<0001>** pour une dislocation de type vis, **b** = **1/3 <11$\underline{2}$0>** pour une dislocation de type coin , et enfin **b** = **1/3 <11$\underline{2}$3>** pour un dislocation de type mixte. Les dislocations engendrées par la désorientation des grains de type « tilt » sont de type mixte, c'est à dire qu'elles possèdent une direction selon **a+c**, et celles engendrées par la désorientation de type « twist » sont orientées selon **a**. La direction de **b** correspond à la direction de la dislocation et son amplitude à la déformation locale du réseau. Lors de l'hétéro-épitaxie du GaN, la densité de dislocations est typiquement de l'ordre de $10^9$ ,$10^8$ et $10^7$ $cm^{-2}$ respectivement pour les dislocations de type coin, mixte et vis. Lorsque ces dislocations se propagent du substrat jusqu'à la surface de la couche comme on peut le voir sur l'image de MET de la figure 1.7, elles sont appelées dans la littérature « dislocations traversantes ».

### 1.2.4 L'épaisseur critique

Pour un désaccord de maille donné, l'énergie de contrainte élastique augmente avec l'épaisseur. Quand l'énergie de contrainte devient suffisamment grande, la couche ne peut plus s'accommoder sur le substrat. Il y a alors déformation plastique, puis formation de dislocations. L'épaisseur limite pour une couche épitaxiée sur un substrat à partir de laquelle des dislocations sont générées s'appelle l'épaisseur critique. En dessous de cette épaisseur critique, l'alliage épitaxié est déformé de façon élastique pour adapter sa maille à celle du substrat. Au-delà de cette épaisseur, le matériau se relaxe, des dislocations apparaissent et le matériau reprend totalement ou partiellement ses dimensions normales. Les dislocations sont définies comme les zones de libération des contraintes du matériau. Le calcul de l'épaisseur critique est effectué à l'aide du modèle proposé par People et Bean [Peop85,86] dans le cas d'une couche mince désaccordée épitaxiée sur un substrat très épais par rapport à la couche. L'épaisseur critique (notée $h_c$ ) vérifie l'équation suivante:

$$h_c(x) = \frac{1-\nu(x)}{1+\nu(x)} * \frac{1}{16\pi\sqrt{2}} * \frac{b^2}{a(x)} * \frac{1}{f^2(x)} * \ln\left[h_c\frac{(x)}{b}\right] \qquad (1.10)$$

dans laquelle $\nu(x)$ est le coefficient de poisson de l'alliage de composition x. Le tableau 1.4 donne les valeurs de $\nu$ des binaires GaN, BN et AlN. a(x) est le paramètre de maille dans le plan du désaccord dans le cas du matériau bulk (relaxé), b est la norme du vecteur de Burgers et f(x) est le désaccord de maille.

| Composé binaire III-N | Coefficient de poisson ν |
|---|---|
| GaN | 0.18 |
| AlN | 0.21 |
| BN (zinc blende) | 0.19 |

**Tab 1.4** – Coefficient de Poisson pour les nitrures GaN, AlN et BN

### 1.2.5 Les coefficients de dilatation thermique et la contrainte thermique

Les coefficients de dilatation thermique entre le substrat et la couche épitaxiée sont différents. Les paramètres de maille de la couche et du substrat varient alors considérablement lors du refroidissement post croissance (passage de la température de croissance typiquement supérieure ou égale à 1000 °C à la température ambiante). Il est ainsi très important de connaître les coefficients de dilatation thermique des matériaux épitaxiés et des substrats afin de connaître la déformation engendrée dans la couche, et éventuellement dans le substrat. Ci-dessous le tableau 1.5 résume ces paramètres pour trois nitrures d'éléments III en phase hexagonale et quelques substrats choisis.

| Matériaux III-N | $\frac{\Delta(c)}{c}$ (x $10^{-6}$ $K^{-1}$) |
|---|---|
| GaN | 3,17 |
| AlN | 1,583 (linaire entre 293 et 1700K) |
| InN | 3,75 – 5,7 (260 - 800K) |
| $Al_2O_3$ | 4,3 |
| Si | 2,5 |
| SiC | 4,7 |

**Tab. 1.5** - Coefficients de dilatation thermique des nitrures dans la phase hexagonale [Boc99]

Lors du refroidissement après l'épitaxie ou d'une quelconque variation de température, la contrainte thermoélastique emmagasinée par la couche est donnée par la formule :

$$\frac{\Delta a}{a_0} = \Delta T (\alpha_s - \alpha_{couche}) \qquad (1.11)$$

Avec $\Delta T=(T_i-T_f)$ correspondant à la différence de température lors d'un cycle de variation, $\alpha_s et\ \alpha_{couche}$ les coefficients de dilatation thermique du substrat et de la couche respectivement.

Si $\alpha_C < \alpha_S$ et $\Delta T < 0$ (refroidissement), alors la déformation dans la couche est négative et correspond à une contrainte thermique compressive. A l'inverse, le substrat est soumis à une contrainte extensive. C'est par exemple le cas lorsque le GaN est épitaxié sur saphir.

Si $\alpha_C > \alpha_S$ et $\Delta T < 0$, la déformation dans la couche est positive et correspond à une contrainte thermique extensive alors que le substrat est soumis à une contrainte compressive. C'est le cas pour GaN épitaxié sur SiC ou Si(111) [Davy97].

## 1.3 L'épitaxie sélective

### 1.3.1 Principe

L'épitaxie sélective ou SAG est une croissance par EPVOM sur un substrat partiellement masqué par des bandes de diélectrique. Le masque introduit une perturbation locale de la croissance car les espèces réactives ne peuvent pas cristalliser dessus. Celles-ci migrent alors alors au proche voisinage du masque et augmentent alors localement la vitesse de croissance. Ce processus est schématisé simplement sur la figure1.9.

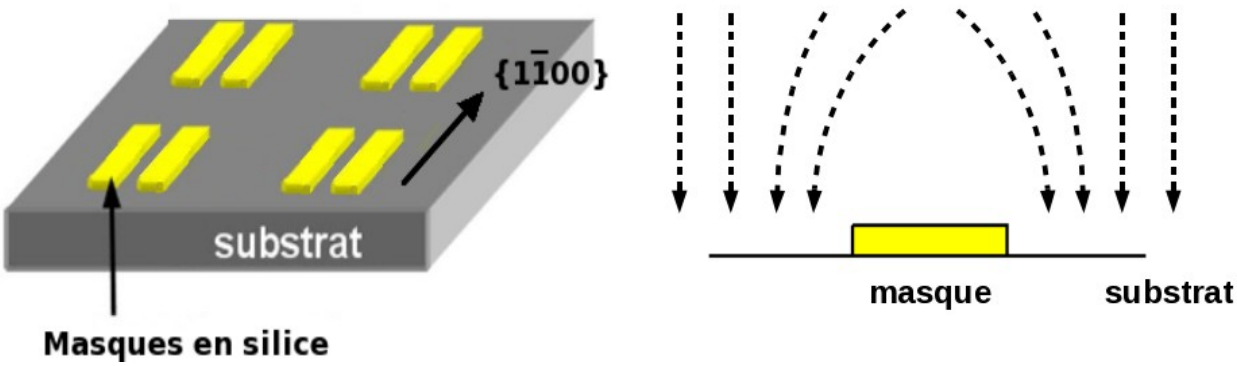



**Fig.1.9** - Schéma de principe de la SAG: à gauche est représenté un substrat contenant des bandes de diélectrique alignées selon la direction {1$\underline{1}$00} (structure hexagonale). A droite une vue en coupe sur laquelle le flux de matière dans la phase vapeur (représenté par les flèches) supplémentaire au voisinage du masque est visible.

L'épitaxie sélective correspond donc à une croissance localisée spatialement sur le substrat de façon contrôlée. Pour ce faire, un masque en diélectrique (généralement le dioxyde de silicium $SiO_2$ ou le nitrure de silicium $Si_3N_4$) est déposé au préalable sur le substrat. Ensuite des ouvertures sont

formées dans le masque par lithographie optique et gravure chimique. La croissance se fait ainsi seulement dans ces ouvertures et non sur les masques grâce au phénomène de sélectivité. La nature de cette sélectivité est extrêmement importante: elle doit être parfaite et aucun dépôt ne doit être visible sur les masques en diélectrique après la croissance. Ceci dépend principalement des conditions de croissance: pression [Hide07], température [Kita95], fraction molaires des espèces réactives [Akas98]. La sélectivité dépend également de la nature du masque comme nous le verrons dans le chapitre 2. Les épaisseurs déposées près du masque sont plus importantes que celle déposée loin des masques, appelée épaisseur nominale. Les espèces réactives migrent selon trois processus distincts: la diffusion en phase vapeur, la diffusion à la surface du masque et la diffusion à la surface du cristal. Il est possible de modéliser ces processus de diffusion en écrivant les lois de conservation de la masse et en tenant compte d'un processus d'échange entre la phase vapeur et la surface. Ainsi on peut déterminer le profil de concentration autour des masques et en le comparant avec des profils expérimentaux, il est possible de déduire les longueurs de diffusions des espèces actives dans la phase gazeuse et à la surface du masque. La physique utilisée sera vue plus en

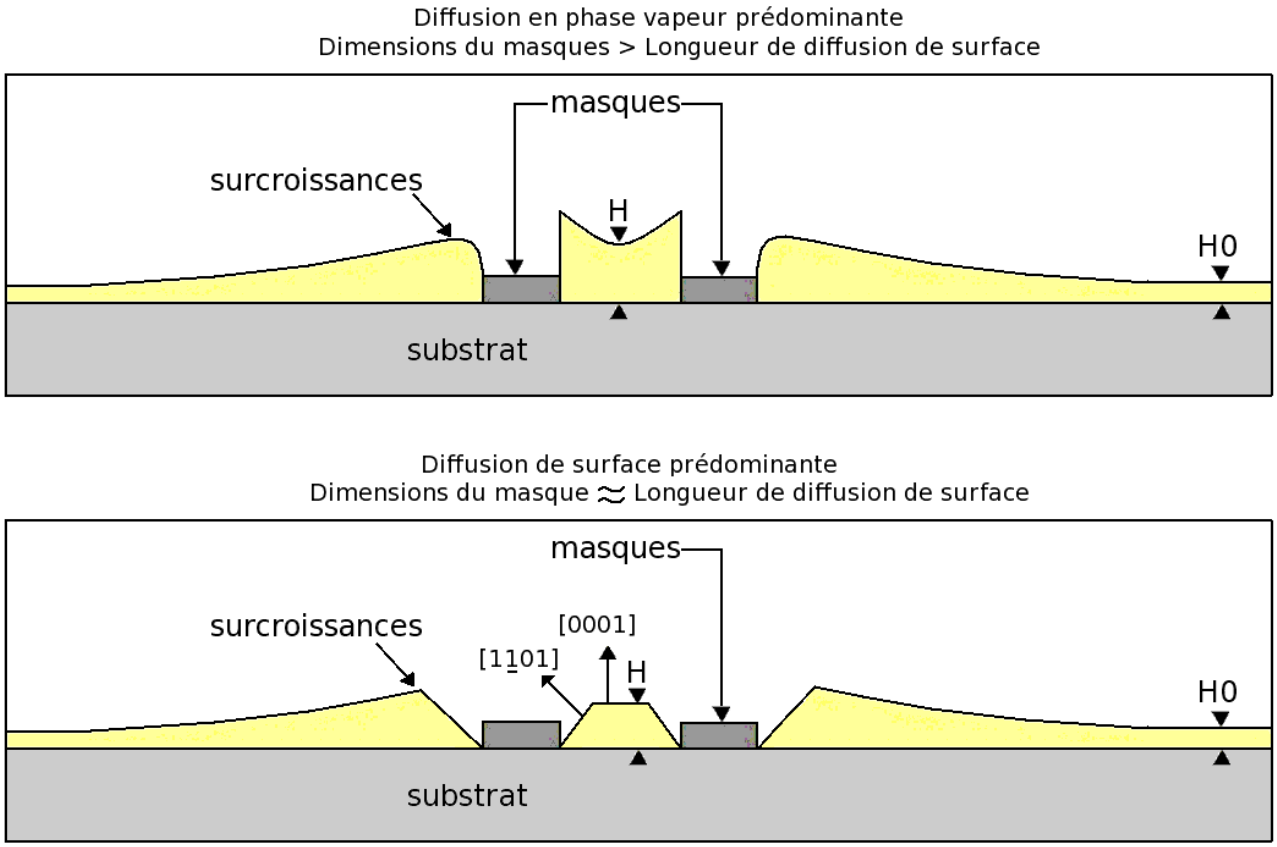



**Fig. 1.10** – Profils d'épitaxie sélective résultant d'une croissance dominée par le régime de diffusion en phase vapeur (en haut) et le régime de diffusion de surface (en bas).

détails dans le chapitre 2 dans la partie consacrée à la diffusion en phase vapeur du précurseur du gallium lors de la SAG du GaN dans notre configuration. Les longueurs de diffusion en phase vapeur sont supérieures à celles de surface d'un ordre de grandeur [Gibb93]. La diffusion en phase vapeur fait intervenir des longueurs comprises entre 10 et 200 µm alors que les longueurs de diffusion de surface sont inférieures à 10 µm. Par conséquent la diffusion en phase vapeur domine dans les centaines de microns autour du masque tandis que la diffusion surfacique domine dans les premières dizaines de microns. Les dimensions du masque vont également avoir une très grande importance sur le régime de croissance SAG. La figure 1.10 représente les deux cas de croissance sélective: celui dans lequel la diffusion en phase vapeur prédomine (en haut) et celui dans lequel la diffusion de surface prédomine (en bas). Dans le premier cas les dimensions des masques sont très supérieures aux longueurs de diffusion de surface. La diffusion en phase vapeur domine au voisinage du masque. Le profil d'épaisseur présente des surcroissances près du masque dont la forme dépend de la longueur de diffusion des précurseurs dans la phase vapeur. Lorsque cette longueur est élevée, les surcroissances ont tendance à être moins élevées et le profil d'épaisseur tend à se lisser sur une large surface. Lorsque la longueur de diffusion en phase vapeur est faible, les surcroissances deviennent importantes au bord du masque et le profil d'épaisseur devient abrupt. On peut définir le taux de surcroissance R qui définit le rapport entre l'épaisseur H déposée entre les masques de diélectrique et l'épaisseur $H_0$ déposée loin de l'influence du masquage. Ainsi $R=H/H_0$. Dans le deuxième cas (schéma du bas sur la figure 1.10), les dimensions du masque (typiquement inférieures ou égales à 10 µm) sont cette fois-ci du même ordre de grandeur que les longueurs de diffusion de surface. La diffusion de surface prédominante a pour conséquence une croissance anisotrope au bord des masques, faisant apparaitre des effets cristallographiques. Des facettes qui correspondent à des plans cristallographiques apparaissent. Dans cet exemple on voit que la croissance se fait selon deux plans: {0001} et {10$\underline{1}$1} qui définissent une structure hexagonale. L'épaisseur déposée entre les masques est différente de l'épaisseur nominale, et le rapport R peut être également calculé comme dans l'exemple précédent. On peut déjà conclure sur l'importance des dimensions des masques sur le régime de croissance lors de la SAG. Nous verrons avec les résultats expérimentaux décrits dans le prochain chapitre les différences fondamentales entre une croissance SAG et NSAG du GaN.

### 1.3.2 Croissance sélective et latérale

L'anisotropie de la vitesse de croissance est due à la différence de vitesse de croissance entre les différents plans cristallographiques du matériau épitaxié. Lors d'une croissance effectuée par

EPVOM, cette anisotropie est due au fait que les espèces réactives s'incorporent dans des sites cristallographiques préférentiels [Giba04]. Bien que le flux d'espèces réactives soit uniforme et arrive d'une façon régulière au niveau de la surface de croissance, l'incorporation dans la maille du cristal se fait après que les espèces réactives aient diffusé sur la surface. L'anisotropie lors de la croissance sélective par EPVOM se produit alors car les espèces réactives diffusent sur des surfaces différentes d'un point de vue cristallographique et ont chacune un libre parcours moyen $\lambda_s$ différent. En jouant sur les conditions de croissance, il est possible d'activer un mode de croissance latérale, que l'on nomme ELO (Epitaxial Lateral Overgrowth). Ainsi des microstructures épitaxiées sélectivement peuvent être ensuite coalescées si on les fait croître latéralement dans un second temps. Un schéma explicatif de la technique d'épitaxie sélective combinant la SAG et l'ELO est

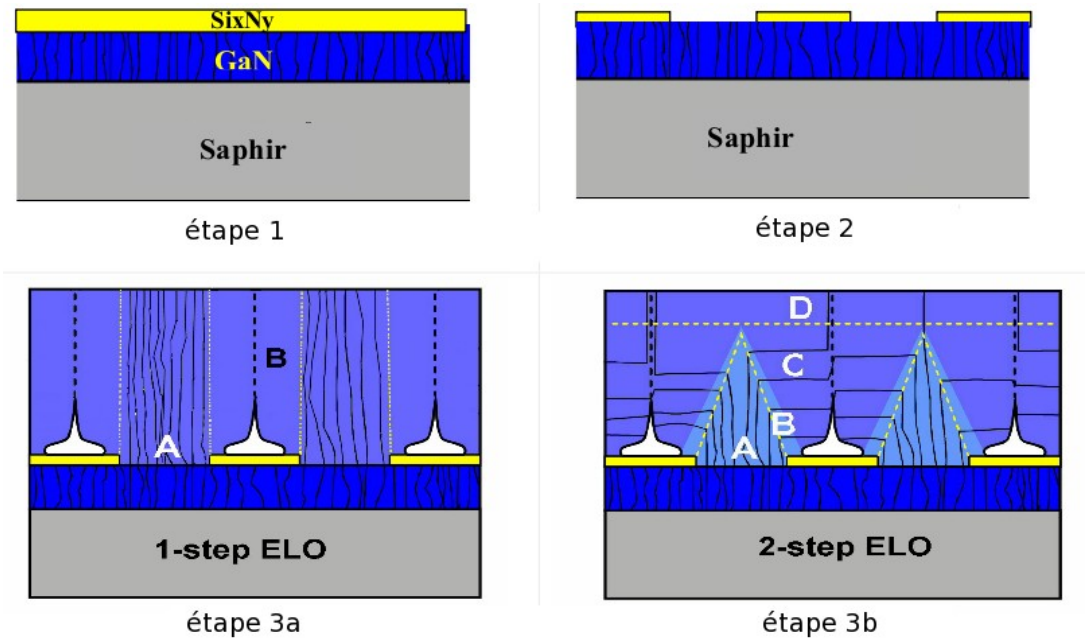



**Fig. 1.11** - Schéma de principe de la SAG-ELO [Giba94]

donné sur la figure 1.11. Pour les couches GaN de type ELO, le principe est d'utiliser une couche tampon de GaN riche en défauts directement déposée sur le substrat (d'épaisseur de 2 à 3 µm et d'une densité surfacique de dislocations traversantes de $5x10^8$ $cm^{-2}$) recouverte d'une fine couche de diélectrique (~100 nm) qui servira de masque (figure 1.11, étape 1). La lithographie optique permet de définir des ouvertures en forme de bandes de largeur variable (de quelques µm à quelques centaines de µm) avec une orientation et une répartition variables également (figure 1.11, étape 2) dans la couche de diélectrique . L'épitaxie du GaN sur cette couche tampon masquée a ensuite lieu. Elle démarre à partir des ouvertures et se poursuit de façon latérale ou non en fonction du choix des conditions de dépôt. Comme on le voit sur la figure 1.11 lors des étapes 3a ou 3b, deux techniques

permettent de réaliser la reprise d'épitaxie sur le masque en une ou deux étapes, respectivement nommées méthodes 1-step-ELO et 2-step-ELO (ou ELO-2s). Le procédé ELO-2s comporte une phase de dépôt où le front de croissance est oblique, la croissance latérale se fait à partir de bandes triangulaires de GaN (délimitées par des facettes {11$\underline{2}$2} ou {10$\underline{1}$1}). Ce mode de croissance latérale permet de courber une partie importante des dislocations traversantes et de les empêcher de se propager verticalement dans la couche. La méthode ELO-2s permet d'avoir une densité de dislocations significativement plus faible au-dessus des ouvertures du masque. Pour coalescer les couches ELO, l'épaisseur de recroissance du GaN nécessaire est de l'ordre d'une dizaine de µm. Le matériau GaN:nid de type ELO-2s présente une densité moyenne de dislocations de $2x10^7$ $cm^{-2}$ (sur toute la surface du substrat) avec des valeurs pouvant atteindre $5x10^6$ $cm^{-2}$ pour les zones inter-joints de coalescence. La technique SAG-ELO permet d'atteindre des densités de dislocations de l'ordre de $10^6$ $cm^{-2}$ et de permettre ainsi l'élaboration de composants à base de GaN plus robustes et durables que ceux épitaxiés directement sur saphir. Il faut noter qu'il existe d'autres techniques basées sur l'épitaxie sélective plus élaborées que celle décrite ci-avant. [Nam_98].

### 1.3.3 Anisotropie, morphologie et conditions de croissance

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que ce sont les conditions de croissance qui vont déterminer principalement l'évolution et la morphologie d'un germe épitaxié sélectivement. L'anisotropie entre les vitesses de croissance selon les différentes directions cristallographiques va définir la forme finale des structures épitaxiées sélectivement. Certaines facettes sont plus stables que d'autres dans des conditions de croissance données. Ceci peut être expliqué par la « stabilité de surface », qui dépend de l'énergie de surface et de la stabilité des atomes à l'interface qui offrent les liaisons pendantes [Hide07], ainsi que de leur nature (Ga ou N, suivant la polarité). Le nombre de liaisons pendantes par unité de surface dépend de l'orientation cristallographique (cf. figure 1.12 ci-après) du plan considéré qui détermine ainsi la stabilité de la surface considérée, toujours dans des conditions de croissance données. Lors de l'épitaxie sélective d'un germe de GaN, les vitesses de croissance des facettes latérales ({1$\underline{1}$00}, {10$\underline{1}$1} ou {11$\underline{2}$2}) peuvent être comparées à celle de la facette horizontale c-(0001). Le rapport entre ces deux vitesses observé pour le GaN ne dépasse pas quelques unités [Beau98]. Ce rapport « d'anisotropie » entre les vitesses de croissance suivant les différents plans cristallographiques est un facteur déterminant de la forme finale d'un germe de GaN

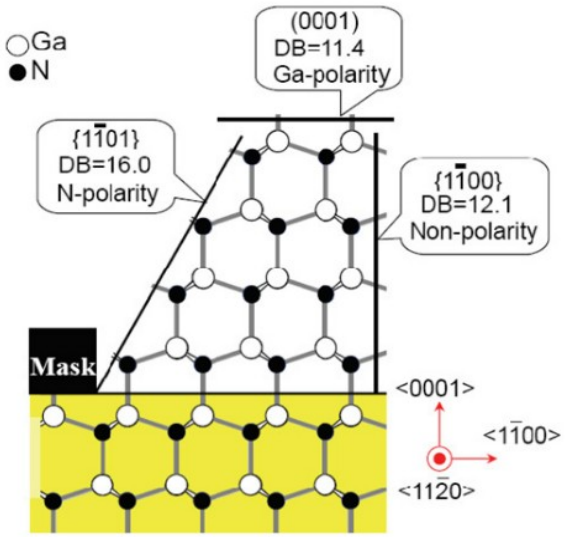



**Fig. 1.12** - Densité de liaisons pendantes par unité de surface (en $nm^{-2}$) pour différents plans cristallographiques de GaN [Hide07]

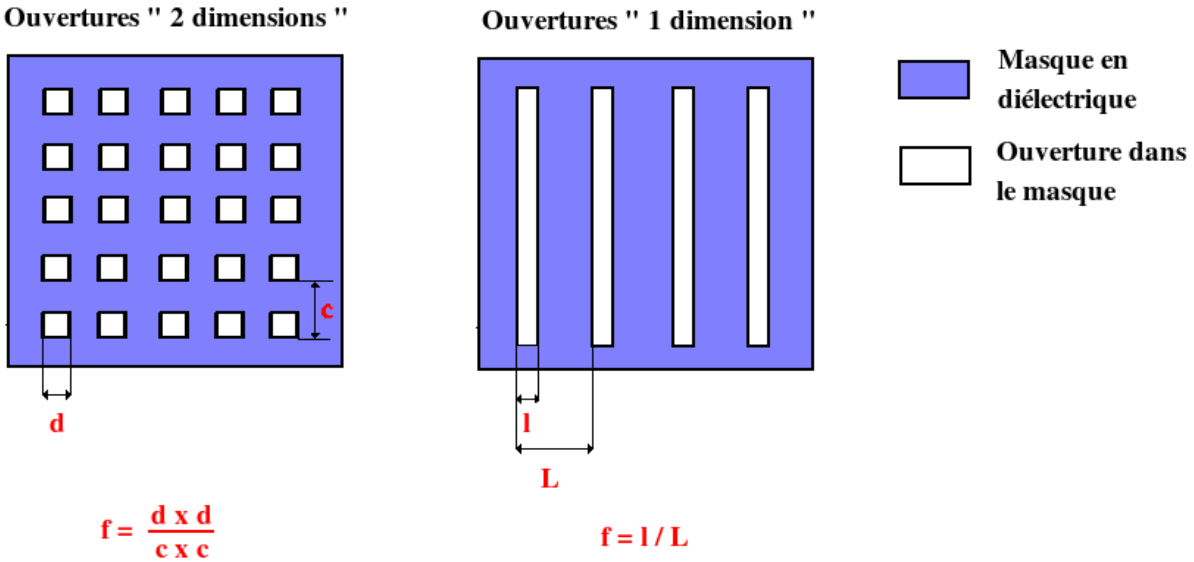



**Fig. 1.13** – Définition du facteur de remplissage

épitaxié sélectivement. Il sera souvent question de facteur de forme ou de remplissage dans la suite de ce mémoire. Ces termes correspondent à une donnée intrinsèque à la géométrie du motif défini dans le masque utilisé pour l'épitaxie sélective. Ce facteur, noté f est un nombre sans dimension qui est égal au rapport entre la partie non masquée et la partie masquée du substrat. Il sera calculé de manière différente si les ouvertures sont définies dans une seule direction (telles que les ouvertures en bandes) ou dans deux directions (telles que les ouvertures de forme carrée) comme il est expliqué sur la figure 1.13. On peut voir sur la figure 1.14 une image de MEB d'une couche de GaN

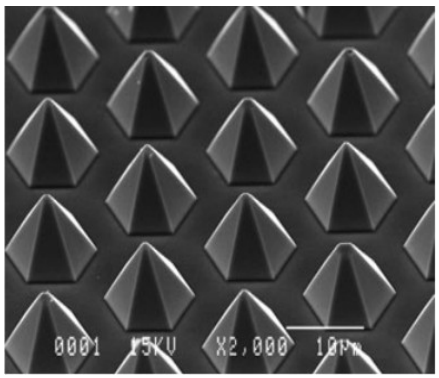



**Fig. 1.14** – Image MEB d'une couche de GaN épitaxiée sélectivement. Les pyramides de GaN sont définies par 6 facettes de la famille de plan {10-11} et du plan horizontal c (0001) au sommet.

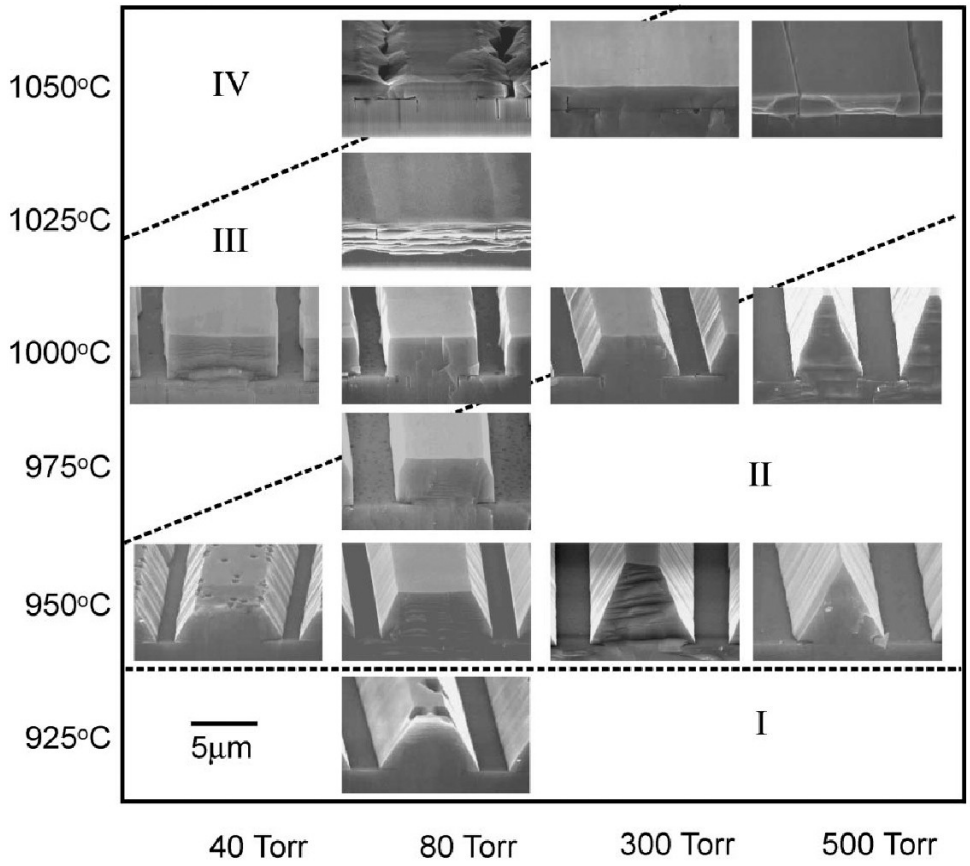



**Fig. 1.15** - Évolution de la forme des bandes ELO de GaN en fonction de la température et de la pression (pour des bandes alignées suivant la direction <10$\underline{1}$0>)

épitaxiée sélectivement dans des ouvertures circulaires reportée par Kato et al [Kato94]. Les facettes stables {1$\underline{1}$01} et {0001} des germes pyramidaux de GaN y sont visibles. Lors d'une épitaxie sélective sur un substrat masqué par des bandes (la croissance est alors confinée dans une seule dimension ou direction sur le substrat), des études [Hira99] ont montré que l'orientation

cristallographique de ces bandes jouent un rôle important sur la stabilité et la morphologie du cristal déposé. Dans l'étude de Hiramatsu *et al.*, il est montré que lorsque les bandes sont alignées suivant la direction cristallographique <11$\underline{2}$0>, la facette c-(0001) horizontale du germe épitaxié sélectivement disparaît avec l'épaisseur et forme une bande de section triangulaire définie par les plans {1$\underline{1}$01}. Cette forme finale des cristaux est due à la vitesse de croissance très faible des plans {1$\underline{1}$01}. Lorsque les bandes sont alignées selon la direction <10$\underline{1}$0>, la variation de la forme des cristaux est plus complexe. La variation de la morphologie des bandes de GaN en fonction des conditions de croissance est représentée sur la figure 1.15, toujours d'après les travaux de Hiramastsu *et al.* Pour une température inférieure à 925°C (zone I), la surface est très rugueuse et la section des bandes est triangulaire. En augmentant la température (zone II), les cristaux de GaN ont une surface lisse. La section des bandes qui est triangulaire avec des facettes inclinées {11$\underline{2}$2} pour une pression de 500 Torr devient trapézoïdale si la pression est diminuée à 40 Torr. Pour de telles conditions de croissance la surface de la couche ELO n'est jamais plane, quelle que soit l'épaisseur déposée. Pour les paramètres de croissance définis dans la zone III, la forme de la section des bandes est rectangulaire avec des facettes verticales {11$\underline{2}$0}. L'anisotropie des vitesses de croissance latérale et verticale des facettes dépend de la température et de la pression dans le réacteur et est telle que les bandes peuvent coalescer et former une couche plane. Enfin pour une température trop élevée et une faible pression (zone IV), la morphologie de la surface est à nouveau rugueuse.

## 1.4 L'épitaxie sélective à l'échelle nanométrique: la NSAG

### 1.4.1 Introduction

La NSAG est la technique d'épitaxie sélective étendue à l'échelle nanométrique. Les masques de diélectrique déposés sur le substrat contiennent des ouvertures de dimensions nanométriques (10 - 100 nm typiquement) qui permettent la croissance sélective de nanostructures. Ces dernières possèdent un caractère tridimensionnel qui leur confère des propriétés mécaniques singulières. En effet lors de l'épitaxie standard la couche déposée ne peut que se déformer dans la direction de son axe de croissance car le paramètre de maille est imposé par le substrat. Dans le cas de la NSAG, les déformations latérales et verticales sont autorisées ce qui permet de diminuer fortement l'énergie de contrainte et d'augmenter l'épaisseur critique. De plus si des dislocations émergent dans les nanostructures, celles-ci se propagent généralement jusqu'à une des surfaces

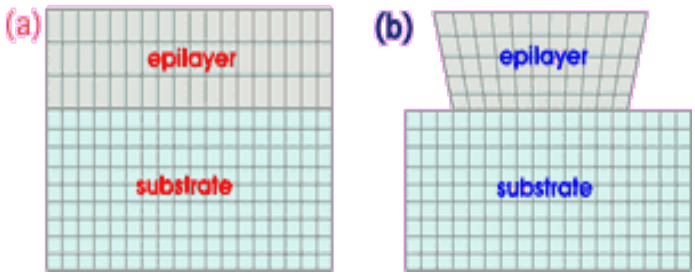



**Fig. 1.16** – Comparaison entre la croissance planaire (a) et la croissance par NSAG (b). Dans le cas de la NSAG, les déformations verticales et latérales sont possibles contrairement à l'épitaxie planaire où le cristal ne peut que se déformer verticalement.

latérales et sont ainsi bloquées [Zubi00]. Ces différents aspects sont illustrés dans la figure 1.16. La NSAG est très utilisée dans le domaine de la nano-photonique. Elle est par exemple aussi utilisée dans l'élaboration de boites quantiques visant des applications dans les domaines des cristaux photonique [Khit06] ou des sources à photon unique [Anas07].

### 1.4.2 Mise en œuvre et principe

L'idée d'une croissance localisée sur le substrat à l'échelle nanométrique n'est pas récente. Des études théoriques ont été menées dès 1986 par Luryi et *al.* [Lury86] sur la croissance par NSAG du matériau GeSi sur substrat de silicium. Ce n'est par contre que récemment, avec les progrès de la nano-lithographie par faisceau d'électrons [Chik04] que l'épitaxie sélective à cette échelle a vu le jour. La lithographie électronique est bien adaptée à la création de masques dans lesquels sont définies des ouvertures de dimensions nanométriques. Elle est la plus utilisée dans les laboratoires de recherche. La définition des motifs dans le masque est effectuée par l'écriture séquentielle avec un faisceau d'électrons focalisé en balayage dont la résolution dépend du diamètre du faisceau incident, de l'énergie du faisceau, de la résine et du substrat (à cause des effets de diffusion et de rétro-diffusion des électrons). C'est une technique indispensable pour réaliser des motifs aux dimensions nanométriques de grande complexité et de très haute résolution dans les masques. Un schéma de principe très simple de la NSAG est visible sur la figure 1.17. On reconnait l'intérêt immédiat d'une telle approche. Par l'effet de sélectivité, les précurseurs vont germer seulement dans les nano-ouvertures définies dans le masque. Ainsi il est en principe possible, de par la nature de cette technique de faire croître des nanostructures de semiconducteur dont les dimensions, la forme et la densité sont ajustables.

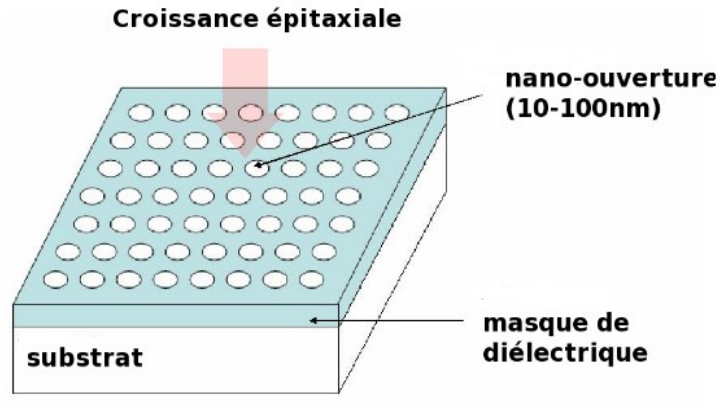



**Fig. 1.17** - Schéma de principe de la NSAG

### 1.4.3 Aspects mécanique et théorique

D'une manière générale, les objets hétéro-épitaxiés de taille nanométrique, (dont au moins l'une des dimensions spatiale a une valeur comprise typiquement entre 10 et 100 nm), peuvent relaxer latéralement [Lury86]. Les mécanismes singuliers de relaxation spécifiques à ces nano-objets font l'objet de recherches théoriques [Glas06]. En 1986, S. Luryi et al. ont démontré théoriquement que pour un diamètre d'îlot compris entre 10 et 100 nm, une réduction significative de la densité de défauts due au désaccord de maille est prévisible. Cette théorie prévoit notamment que la totalité des dislocations peut être évitée pour des matériaux dont le désaccord de maille est inférieur ou égal à 4%. Au-delà, comme dans le cas extrême du GaN sur Silicium, le nombre de ces défauts ne peut pas être réduit à zéro mais peut tout de même être réduit de façon significative. Dans le cas d'une épitaxie non structurée ou planaire, l'énergie emmagasinée due à la contrainte croît linéairement (courbe rouge, figure 1.18) jusqu'à ce que des dislocations se créent. Par contre, dans un ilot nanométrique épitaxié par NSAG, cette énergie finit par saturer et atteint une valeur limite (courbe bleue, figure 1.18). Si le maximum d'énergie de déformation décrit ci-avant est en-dessous de l'énergie requise pour la formation de dislocations, alors une couche d'épaisseur infinie peut être déposée sans défauts engendrés par le désaccord de maille, en théorie.

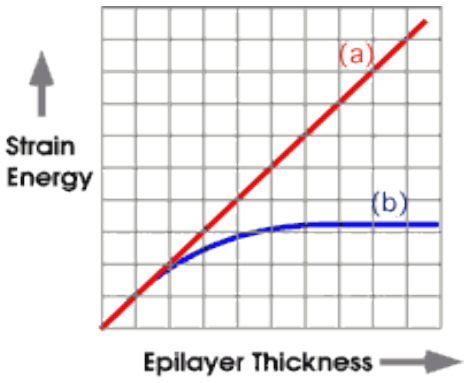



**Fig. 1.18** - Énergie de contrainte en fonction de l'épaisseur du dépôt dans le cas de l'épitaxie planaire (a) et de la NSAG (b)

Quelques éléments de théorie provenant des travaux de Luryi *et al.* [Lury86] et de Zubia *et al.* sont maintenant exposés.

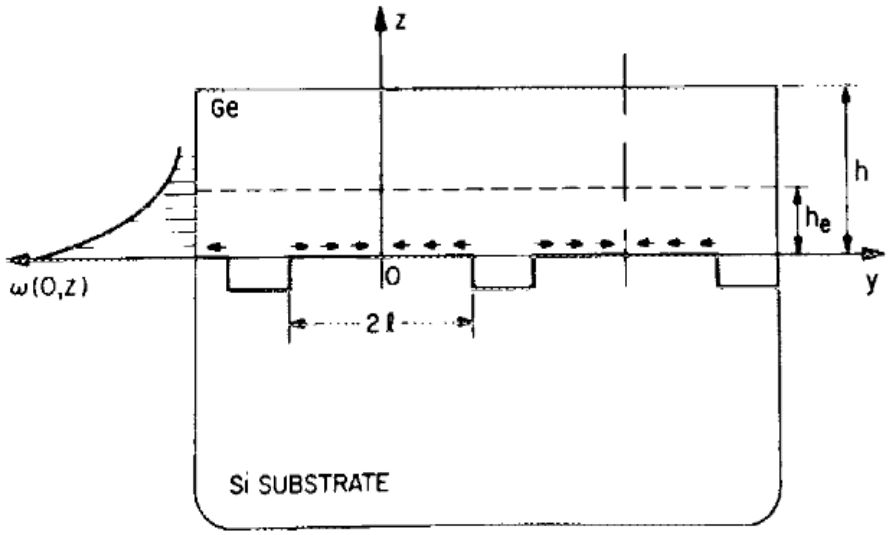



**Fig. 1.19** – D'après [Lury86]. Illustration du problème de l'épitaxie sélective à l'échelle nanométrique d'une couche de Ge sur substrat de silicium.

Ces travaux concernent l'étude théorique de l'épitaxie sélective par NSAG du matériau Ge sur substrat Si. Le schéma de la figure 1.19 illustre le problème posé. La couche de Ge est déposée sélectivement sur un substrat de silicium contenant des nano-bandes dont la largeur (selon l'axe y) de valeur 2l est de dimension nanométrique et la longueur (selon l'axe x) est considérée comme infinie. La hauteur de la couche de Ge déposée est notée h et la hauteur nommée $h_e$ calculée par la

suite définit la longueur caractéristique de décroissance exponentielle de l'énergie de contrainte. La courbe ω (0,z) représente l'énergie de contrainte emmagasinée dans la couche de Ge épitaxiée sélectivement calculée au milieu de la bande définie dans le substrat (en y = 0). Lorsque qu'un îlot dont le diamètre est compris entre 10 et 100nm, l'énergie de contrainte due au désaccord de maille dépend non seulement de l'axe z (axe de croissance verticale) mais aussi de l'axe selon lequel la croissance est spatialement confinée (axe y). Celle-ci peut se mettre sous la forme:

$$\sigma(y,z)=f\frac{Y}{1-\nu}\chi(y,z)e^{\frac{-\pi z}{2l}} \qquad (1.12)$$

où f = 2 ( $|a_c - a_s|$ ) / ($a_c + a_s$) est la déformation totale due au désaccord de maille entre la couche (indice c) et le substrat (indice s). ν est le coefficient de Poisson du matériau épitaxié et Y son module d'Young. Le diamètre de l'îlot est 2l et χ (y,z) caractérise la distribution spatiale de la contrainte telle que:

$$\chi(y,z)=1-\frac{\cosh ky}{\cosh kl}, z\le h^{eff} \qquad (1.13)$$

$$\chi(y,z)=1, z\le h^{eff}$$

La contrainte décroît de façon exponentielle avec une longueur caractéristique égale à 2l/π. La valeur k est définie comme le paramètre d'accommodation d'interface ou « interfacial compliance parameter », relié à la longueur caractéristique de décroissance exponentielle de l'énergie de contrainte $h^{eff}$ (de l'ordre de 2l/π ) par la relation:

$$k=\left(\frac{3}{2}\frac{1-\nu}{1+\nu}\right)^2\frac{1}{h^{eff}} \qquad (1.14)$$

Il faut noter que ces équations sont également valables dans le cas d'un substrat complètement rigide. L'énergie de déformation par unité de volume s'exprime (pour l'îlot):

$$\omega(y,z)=\frac{1-\nu}{Y}\sigma(y,z)^2 \qquad (1.15)$$

$\omega$ étant maximale en y=0, (cf. figure 1.16), au milieu de la zone de contact entre l'îlot et le substrat.

La densité d'énergie de déformation étant la somme des énergies de déformation en chaque point de l'îlot nanométrique, elle prend la forme:

$E(y)=\int \omega(y,z)\,dz$ , de z = 0 à h, h étant l'épaisseur totale de la couche. (1.16)

En considérant le plan y=0, dans lequel $\omega$ est maximale, on définit la densité d'énergie de déformation par unité de surface comme suit (en posant y = 0 dans l'équation 1.16):

$$E=\int \omega(0,z)\,dz=\frac{Y}{1-\nu}f^2 h_{eff} \qquad (1.17)$$

Nous pouvons étendre la formule 1.13 donnant $\chi$ pour toutes les valeurs de z, car les valeurs de z > $h_{eff}$ contribueront de façon négligeable dans l'intégrale. Ainsi l'équation 1.16 définit $h_{eff}$ telle que:

$$h_{eff}=[1-sech(kl)]^2\frac{1}{\pi}[1-e^{(\frac{-\pi h}{l})}] \qquad (1.18)$$

Les équations 1.17 et 1.18 montrent alors que la théorie prévoit bien une diminution exponentielle de la densité d'énergie de déformation dans l'îlot avec une longueur caractéristique égale à l/$\pi$. Le graphique représenté sur la figure 1.20 provient des travaux de Luryi *at al.* ainsi que de Zubia *et al*. Il s'agit de calculs numériques de la contrainte dans une couche de Ge épitaxiée par NSAG sur substrat de silicium. Les indices LS et ZH du graphe de la figure 1.20 correspondent aux courbes provenant respectivement des travaux de Luryi *et al.* et Zubia *et al*. Deux paramètres sont variables: l'épaisseur du substrat et le mode de croissance (standard ou par NSAG). Le diamètre des îlots est fixé à 20 nm dans le cas de la NSAG. Le désaccord de maille est de 4.2% dans ce cas (Ge sur Si).

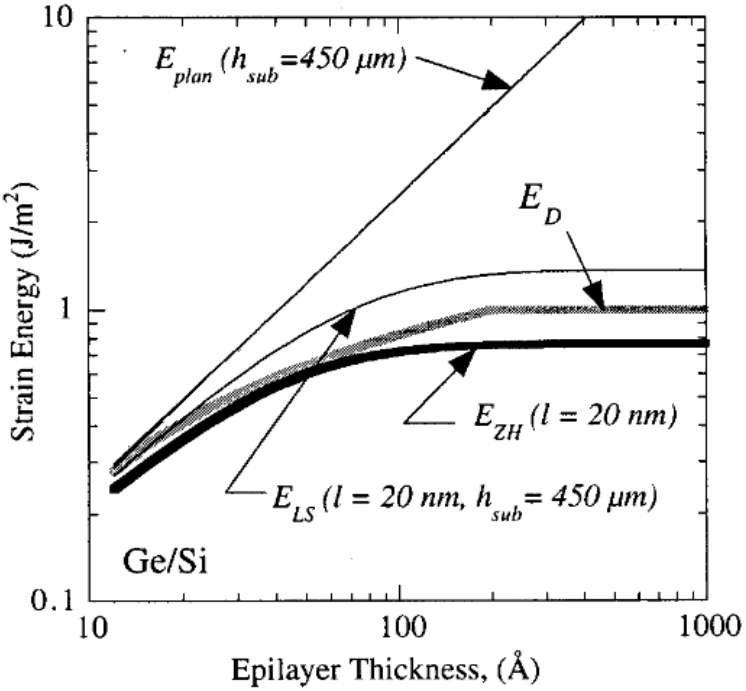



**Fig. 1.20** – Énergie de déformation accumulée dans la couche de Ge épitaxiée sur Si en fonction de l'épaisseur épitaxiée [Zubi00]

L'idée est de comparer l'énergie de déformation accumulée dans la couche à l'énergie minimale requise pour la formation d'une dislocation de type vis (courbe indicée $E_D$ sur le graphique). La dislocation de type vis est choisie car celle-ci a besoin de moins d'énergie qu'une dislocation de type coin pour être créée [Peop85]. Ci-dessous sont alors énumérés les principaux résultats retrouvés numériquement par la théorie:

Dans le cas de l'épitaxie planaire (sans masques) du Ge sur Si (courbe notée $E_{plan}$), l'énergie de déformation accumulée dans la couche atteint celle nécessaire pour la formation d'une dislocation dès les premiers nanomètres déposés. En l'occurrence, lors d'un dépôt effectué par NSAG (courbes notées $E_{LS}$ et $E_{ZH}$ en référence aux travaux de Zubia *et al* et de Luryi *et al* respectivement) , l'énergie de déformation accumulée dans la couche atteint une valeur finie. Si le diamètre des îlots est fixé à 20 nm, l'énergie de déformation emmagasinée dans la couche reste inférieure à celle nécessaire pour créer une dislocation pour des épaisseurs inférieures ou égales à une dizaine de nm dans le cas des calculs effectués par Luryi *et al.* Les calculs effectués par Zubia *et al.* donnent un résultat encore plus remarquable: l'énergie de déformation ne dépasse jamais celle nécessaire à la création d'une dislocation, aboutissant à la conclusion que dans ce cas une épaisseur infinie de Ge peut être déposée sur Si lorsque le diamètre des îlots est de 20 nm.

### 1.4.4 Exemple d'application: croissance du GaN sur Si par NSAG

Nous avons vu que la NSAG est très prometteuse pour diminuer les défauts dans la couches épitaxiées sur un substrat très désaccordé. C'est dans ce but que Zubia *et al.* ont développé une technique permettant l'épitaxie sélective du GaN sur substrat de silicium nano-gravé [Zubi00] avec une qualité inégalée. Il s'agit d'une préparation de substrats de silicium très élaborée. Ces derniers sont appelés « SOI » pour « silicon-on-Insulator ». Il s'agit d'un substrat de silicium sur lequel une couche d'oxyde est déposée ($SiO_2$), suivie du dépôt d'une fine couche de silicium en surface. Cette dernière est ensuite gravée par des techniques de nano-lithographie par interférométrie et de gravure ionique. Ce procédé de gravure donne au final naissance à des nano-piliers de silicium (tels que ceux visibles sur le schéma de la figure 1.21 répartis en matrice sur la couche d'oxyde, le tout étant sur le substrat de silicium. Pendant l'épitaxie, le GaN se dépose dans un premier temps

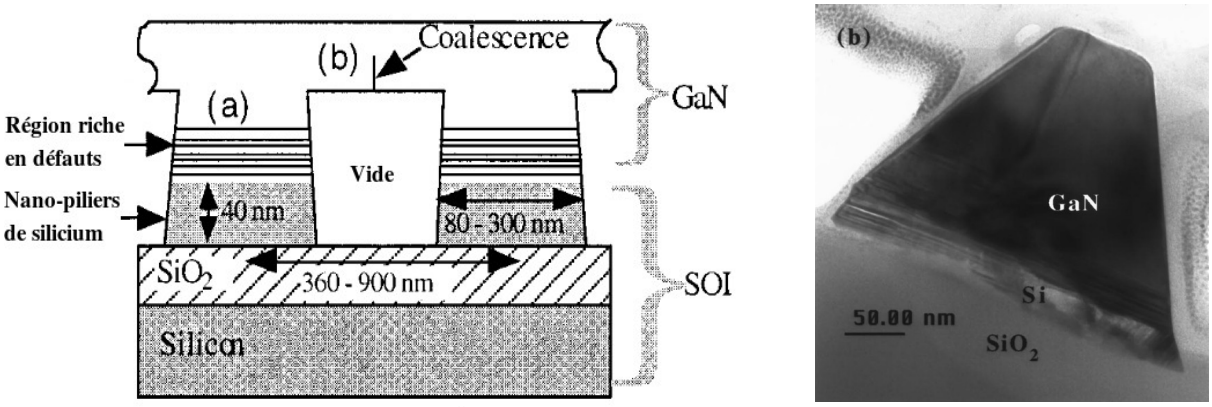



**Fig. 1.21** – Principe de la NSAG du GaN sur silicium (à gauche) ainsi qu'un nano-îlot de GaN obtenu par cette technique vue à la microscopie électronique en transmission (à droite) [Zubi00]

sélectivement sous forme d'îlots de dimensions nanométriques sur les piliers de silicium. Ils finissent ensuite par coalescer après l'augmentation de l'épaisseur, laissant un vide entre eux comme on le voit sur le schéma situé sur la partie gauche de la figure 1.21. Le cliché de Microscopie Électronique à Transmission Électronique (MET) sur la partie droite de la figure 1.21 montre la structure interne d'un germe de GaN sous la forme d'un cristal trapézoïdal. Ce dernier a été obtenu par la croissance d'un nano-îlot de GaN sur un nano-pilier d'un substrat de type SOI. Cette étude montre que des défauts (dislocations, défauts d'empilements) sont tout de même créés et sont concentrés dans les premiers nanomètres du cristal, pour ensuite disparaitre rapidement après

quelques dizaines de nanomètres (typiquement entre 20 et 50 nm). Le nano-îlot de GaN est exempt de défauts au-delà de cette hauteur. Les contraintes dans le GaN induisent des contrastes vus au TEM qui renseignent sur la localisation des défauts. Leur étude montre que les dislocations se propagent verticalement dans les premières dizaines de nanomètres de la couche pour ensuite se courber et rejoindre les faces latérales de l'îlot. C'est ce phénomène qui est à l'origine de la réduction du nombre de dislocations traversantes dans les nanostructures de GaN épitaxiées par NSAG.

## Conclusion du chapitre 1

Ce premier chapitre a permis de situer le contexte dans lequel se place ce travail de thèse. Après avoir brièvement présenté les propriétés des nitrures d'élément III, les buts de l'étude menée ont été décrits: l'épitaxie sélective du GaN à l'échelle micrométrique (SAG) et son extension à l'échelle nanométrique (NSAG). La mise en œuvre, le principe et les mécanismes de croissance de ces techniques ont été abordés. La NSAG s'avère une technique très prometteuse pour l'élaboration de nanostructures de matériaux à base de GaN. De plus, de part les mécanismes de relaxation des contraintes singuliers opérants dans les objets épitaxiés de dimensions nanométriques, la NSAG laisse entrevoir la possibilité de croître un matériau de qualité sur des substrats en fort désaccord de maille. Le chapitre suivant présente la première étude expérimentale de la thèse. Celle dernière consiste à mettre en œuvre l'épitaxie sélective à l'échelle micrométrique du GaN par EPVOM dans un premier temps et à l'étendre au domaine nanométrique dans un second temps.

# Chapitre 2

# Mise en œuvre de la micro et nano-épitaxie sélective du GaN

La recherche sur l'épitaxie sélective du GaN a démarré au laboratoire en même temps que cette thèse. Ne disposant pas de la technologie nécessaire pour le masquage des substrats (technologies de lithographie optique et électronique) indispensable à la mise en œuvre de l'épitaxie sélective, une étroite collaboration avec le Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN, CNRS-UPR20) de Marcoussis s'est établie. Ce laboratoire s'est chargé de déposer les masques sur nos substrats par des procédés de lithographie optique ou électronique, suivant les dimensions voulues. Tout un travail de mise en œuvre de l'épitaxie sélective du GaN a donc été nécessaire. Il a fallu dans un premier temps obtenir la sélectivité du GaN par SAG afin de se placer à l'état de l'art. Après ce travail préliminaire, les recherches sur l'épitaxie sélective du GaN à l'échelle submicrométrique ont pu commencer.

Dans cette partie, nous détaillerons les travaux qui ont abouti au contrôle de l'épitaxie sélective du GaN à l'échelle micrométrique (SAG) puis nanométrique (NSAG). Ce chapitre traite principalement de l'homo-épitaxie du GaN bien qu'une petite partie est consacrée à la SAG du GaN sur substrat de silicium (111). Ainsi nous pouvons nous concentrer exclusivement sur les conditions de croissance à optimiser afin d'obtenir les nanostructures sans aborder les effets dus à l'hétéro-épitaxie. Après une description sommaire du dispositif expérimental d'EPVOM, ce chapitre est naturellement divisé en deux sous-parties. La première concerne la mise en œuvre de la SAG, technique d'épitaxie sélective du GaN qui a servi de base pour la suite des recherches. La seconde décrit l'extension de la SAG à la NSAG. Pour sa mise en œuvre, un masque spécial contenant des motifs nanométriques a été conçu. Celui-ci sera détaillé et ensuite les croissances nanostructurées de GaN obtenues ainsi que leurs caractérisations essentiellement morphologiques seront décrites.

## 2.1 Dispositif expérimental

Nous donnons ici une brève description du dispositif de croissance en phase vapeur aux organométalliques utilisé au laboratoire. Le bâti EPVOM est à l'origine optimisé pour la croissance de matériaux à base d'InP. Tout un travail de reconfiguration [Gaut07a] pour la croissance des nitrures a été entrepris lors d'une thèse qui a directement précédée celle-ci. Il s'agit d'un bâti de croissance industriel qui comporte trois parties principales: la chambre de croissance, le panneau de gaz et les sources de précurseurs, avec le filtrage et le traitement des gaz. Une pompe est placée à la sortie de la chambre de croissance pour permettre l'épitaxie à des pressions plus basses allant jusqu'à 50 Torr. Les sources des précurseurs d'éléments III et V utilisées pour la croissance du GaN sont respectivement le triméthylgallium (pour le Ga) et l'ammoniaque ($NH_3$) ou le diméthylhydrazine ($DMH_y$) (pour le N). Le gaz vecteur utilisé est entièrement composé d'azote ($N_2$).

- **Le panneau de gaz**

Il s'agit de l'ensemble des canalisations et de l'appareillage (débitmètres, régulateurs de pression, manomètres, vannes) assurant le transport des gaz actifs (le triméthylgallium et l'ammoniaque) dans le bâti afin d'alimenter le réacteur et d'obtenir la croissance. Ces gaz actifs sont transportés dans les lignes grâce à un gaz vecteur neutre composé à 100% d'azote. Les lignes de gaz sont des tubes en acier inoxydable électropolis à l'intérieur et d'une faible rugosité pour limiter l'effet mémoire. Les composants sont connectés sur les lignes grâce à des joints métalliques servant de raccords assurant une bonne étanchéité. Cette étanchéité est testée dans les lignes sous un vide de $10^{-3}$ mbar et le taux de fuite doit rester inférieur à $10^{-9}$ mbar.L.s$^{-1}$.

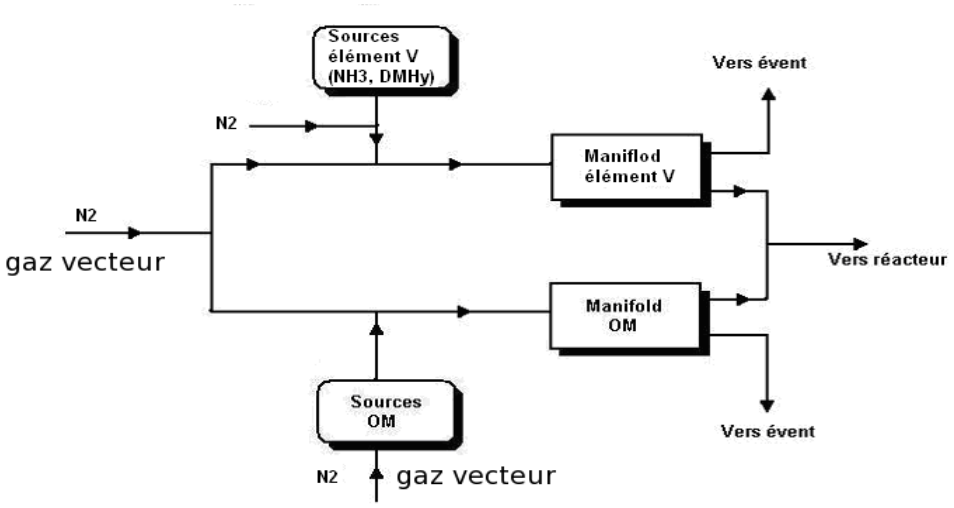



**Fig. 2.1** - Schéma simplifié du panneau de gaz

Un schéma explicatif du bâti est visible sur la figure 2.1. L'azote utilisé comme gaz vecteur arrive par l'entrée du panneau de gaz et assure le balayage des lignes et du réacteur. En phase d'utilisation, le gaz vecteur entraîne les précurseurs jusqu'au mélangeur de gaz appelé aussi « Manifold », ensemble de vannes pneumatiques. Ce dernier permet la commutation soit vers les évents, qui sont les lignes d'échappement vers les installations de sortie, soit vers le réacteur. Lorsque la croissance débute, toutes les espèces actives sont dirigées vers les évents quelques minutes pour permettre la stabilisation des débits gazeux. Ensuite et suivant la nature de la couche épitaxiée voulue, les vannes correspondantes aux lignes de précurseurs nécessaires se ferment côté évents et s'ouvrent côté réacteur. Pour l'obtention d'interfaces abruptes et de couches minces le temps de commutation des vannes doit être très court et le manifold doit être près du réacteur pour que les gaz mettent le moins de temps possible à l'atteindre. Le manifold est piloté par informatique pour garantir le bon enchaînement dans la procédure d'une étape de croissance.

- **La chambre de croissance**

La chambre de croissance, pièce essentielle du bâti de croissance, est constituée d'un réacteur en forme de « T » [Gaut07]. Un schéma du réacteur est donné sur la figure 2.2. Sa géométrie, le matériau constitutif sont autant de facteurs importants à prendre en compte quant à la qualité des matériaux épitaxiés. Les gaz actifs pénètrent dans l'enceinte par une des extrémités de la partie horizontale du « T » et la fraction de gaz qui n'a pas réagit par l'autre. Le suscepteur

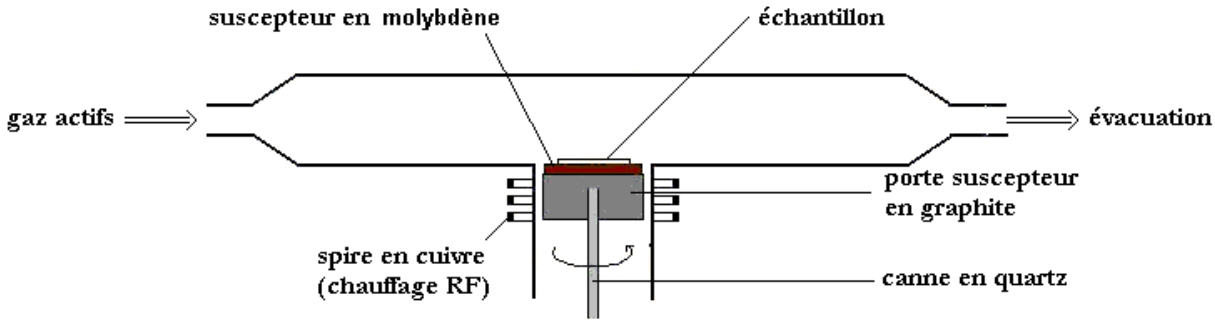



**Fig. 2.2 -** Schéma du réacteur en T utilisé au laboratoire

composé d'une pièce en graphite et d'une pièce en molybdène (Mo) est situé dans le pied du réacteur afin que le substrat affleure à la surface horizontale inférieure du tube. Le suscepteur est aussi couplé à un axe de rotation relié à un moteur pour réaliser la rotation du substrat ou de l'échantillon lors de la croissance. La rotation permet d'assurer une bonne homogénéité de la couche déposée en évitant l'appauvrissement de la phase gazeuse à certains endroits du suscepteur. Un flux gazeux laminaire est obtenu au dessus du substrat en rotation grâce à la forme originale de ce type de réacteur, ce qui constitue un facteur essentiel pour l'uniformité de la croissance. Le suscepteur en graphite est chauffé par radio-fréquences grâce à une bobine de cuivre dont les spires entourent la partie verticale extérieure du réacteur. Un thermocouple placé dans l'axe de rotation permet le contrôle de la température. Un faible contre-flux de gaz neutre est envoyé dans le pied du réacteur afin d'éviter la pénétration de gaz actifs à l'intérieur de celui-ci et la formation de dépôts. La propreté dans cette région est importante car c'est ici que se fait l'introduction et le déchargement de l'échantillon.

- **Caractérisation in-situ par réflectométrie**

La caractérisation optique *in situ* par réflectométrie est simple, souple et sa mise en œuvre est relativement aisée. Mesurer la réflectivité de surface permet de déterminer des grandeurs essentielles pendant l'épitaxie telles que la vitesse de croissance, l'épaisseur déposée ou la rugosité de la surface, et de suivre leur évolution. Le principe de la mesure par réflectométrie est schématisé sur la figure 2.3. Un faisceau laser de longueur d'onde λ est envoyé sur la surface de l'échantillon (d'indice n) et sous incidence normale. Ce faisceau est ensuite transmis à travers une première interface extérieur/couche et subit des réflexions multiples dans la cavité formée par la structure air/couche/substrat avant d'être renvoyé vers un détecteur qui enregistre l'intensité du faisceau réfléchi au cours de l'épitaxie. L'intensité réfléchie par la surface est une fonction sinusoïdale dont la période s'écrit $\frac{4\,\Pi\, ne(t)}{\lambda}$ , où e(t) est l'épaisseur de la couche en fonction du temps. La vitesse de croissance (en nanomètres par heure) s'exprime par la quantité $\frac{3600\,\lambda}{2nT}$ , où T est la période en secondes de l'intensité réfléchie dont la nature sinusoïdale vient du fait qu'il s'agit d'un problème d'optique d'interférences multiples dans une lame mince.

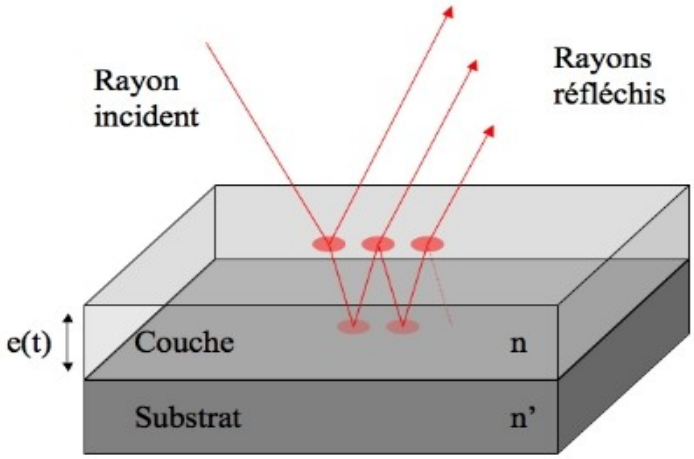



**Fig. 2.3 -** Principe de la réflectométrie.

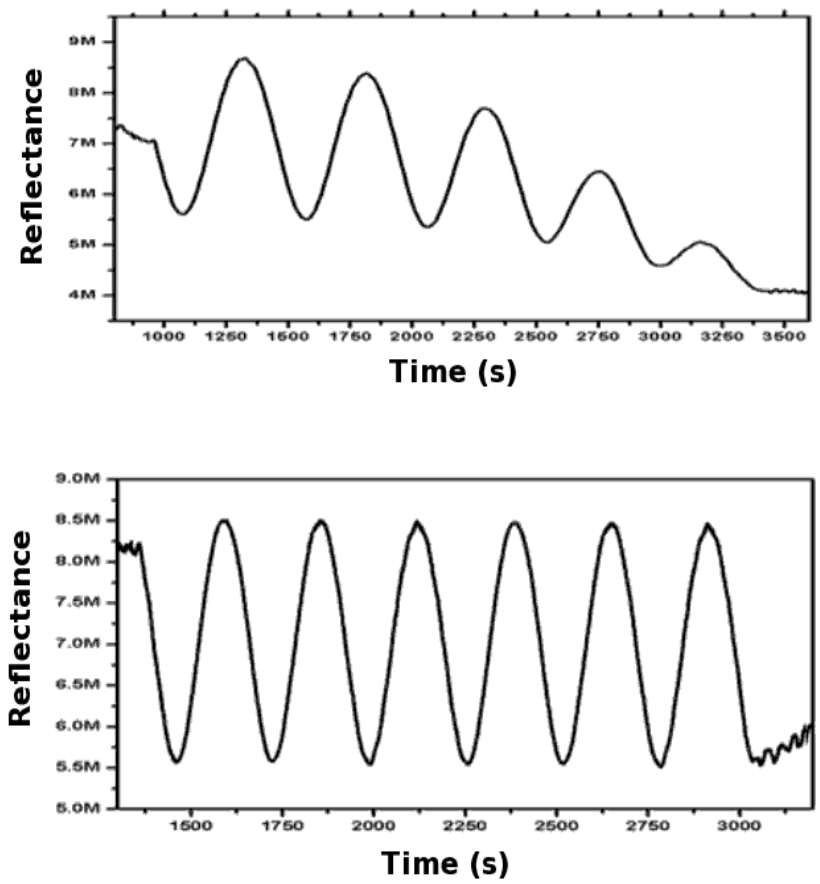



**Fig. 2.4 -** Deux spectres de réflectométrie sont visibles. En haut, le coefficient de réflexion diminue traduisant une augmentation de la rugosité. En bas, l'amplitude des oscillations reste constante car la rugosité n'augmente pas avec l'épaisseur.

Ainsi en mesurant la période du signal de l'intensité réfléchie on peut calculer la vitesse de croissance. En la multipliant par le temps de croissance, le calcul de l'épaisseur déposée est possible. L'évolution de la rugosité de surface est également mesurable. Lorsque cette dernière augmente lors de la croissance, une partie du signal réfléchi à l'interface entre la couche et l'extérieur va être perdue. Cette partie du signal perdue sera d'autant plus grande que la rugosité de surface de la couche augmente. Ce phénomène va se traduire par une diminution de l'intensité des rayons réfléchis mesurable par le dispositif. A l'inverse, une couche qui devient de moins en moins rugueuse lors de l'épitaxie engendrera une augmentation de l'intensité des rayons réfléchis. La figure 2.4 montre deux exemples de spectres de réflectométrie. Celui du haut correspond à une couche dont la rugosité est faible et reste constante avec l'épaisseur, et celui du bas à une couche dont la rugosité augmente avec l'épaisseur. Le schéma sur la figure 2.5 représente le réacteur de

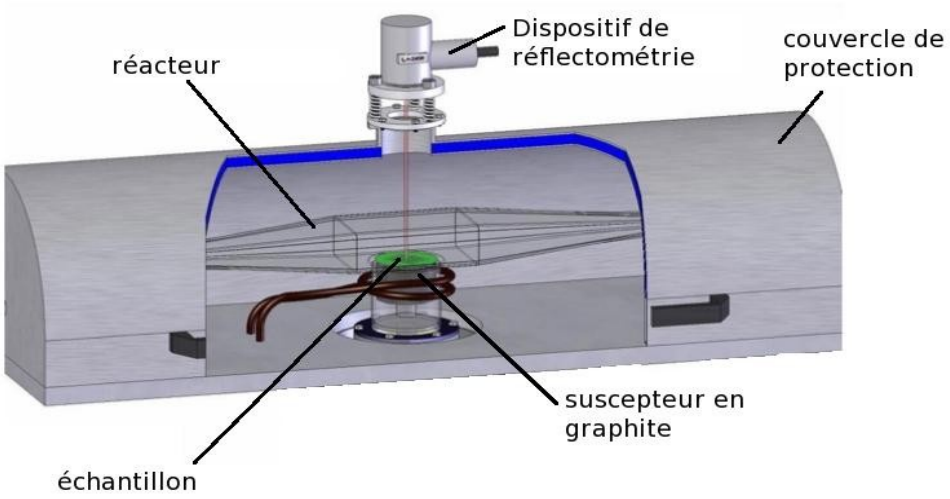



**Fig. 2.5** – Schéma de l'ensemble réacteur - réflectométrie in-situ du laboratoire.

croissance en forme de T du laboratoire muni de son dispositif de réflectométrie in-situ. Le faisceau laser incident du dispositif de réflectométrie passe à travers un hublot transparent et vient frapper perpendiculairement l'échantillon pendant la croissance. Notre dispositif utilise un faisceau laser émettant à une longueur d'onde de 632 nm. La qualité et la transparence des parois du réacteur de croissance à cette longueur d'onde permettent au faisceau laser d'atteindre l'échantillon avec de faibles pertes lumineuses.

## 2.2 L'épitaxie sélective à l'échelle micrométrique ou SAG du GaN

### 2.2.1 Description de la SAG et protocole expérimental

La technique d'EPVOM est idéale pour la croissance sélective de composants semiconducteurs à base de GaN [Naka98a,b]. La sélectivité est obtenue en EPVOM si les conditions de croissances sont appropriées (les mécanismes sont expliqués en détails plus loin) et ce dans les gammes de température et de pression utilisées en EPVOM du GaN: de 1000 à 1100 °C pour des pression de quelques dizaines de Torr à la pression atmosphérique [Kita95]. L'épitaxie sélective du GaN est obtenue en recouvrant partiellement le substrat par des bandes de diélectrique [Kato94], bien que d'autres études ont prouvé que des masques métalliques tel que le tungstène [Yasu98] donnent également lieu à la sélectivité. Les masques utilisés dans cette étude sont des bandes rectangulaires alignées deux à deux parallèlement à l'axe cristallographique [11$\underline{0}$0] du pseudo-substrat de GaN comme on peut le voir sur la figure 2.6. Le choix de cette orientation est

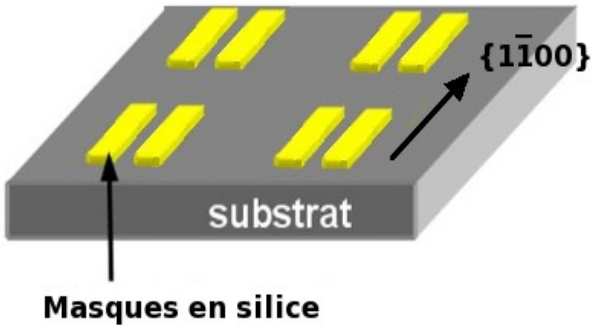



**Fig. 2.6** - Schéma du substrat partiellement recouvert de bandes de diélectrique alignées selon l'axe cristallographique [1100] du substrat.

est basé sur les travaux de K. Hiramatsu *et al.* [Hira99] qui portent sur l'épitaxie sélective du GaN présentés dans le premier chapitre. Ces travaux étudient la morphologie du GaN épitaxié sélectivement entre les bandes de diélectrique en fonction des conditions de croissances (pression et température) et également en fonction de l'orientation des bandes sur le substrat. Leur étude montre que si les bandes sont alignées dans la direction [11$\underline{0}$0], le GaN épitaxié sélectivement prend la forme d'un ruban dont la forme (plus précisément les différentes faces définissant le ruban) sera fonction des conditions de croissance. Ainsi il sera possible de comparer la forme des structures

épitaxiées sélectivement avec celle des travaux de K. Hiramatsu *et al.* Chaque paire comporte deux bandes de dimensions identiques. Les masques ont été déposés par Dépôt Chimique en Phase Vapeur assisté par Plasma, ou PECVD en référence au terme anglophone « Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition » et définis par lithographie optique standard. Le procédé de

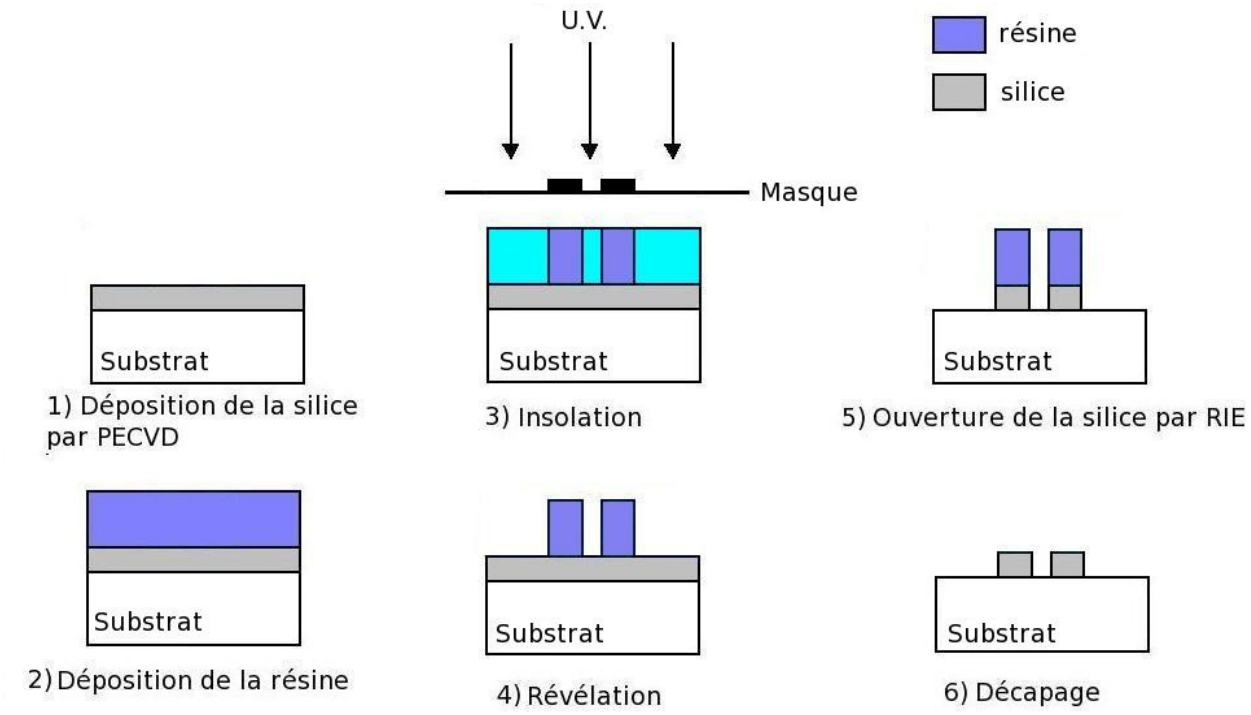



**Fig. 2.7** - Procédé de lithographie optique de gravure des masques.

fabrication des masques est décrit sur la figure 2.7. La couche de silice est dans un premier temps déposée sur le substrat dans l'étape 1. Son épaisseur nominale est de 200 nm. La résine est ensuite déposée lors de l'étape 2 au-dessus de la couche de silice. La couche de résine est ensuite insolée lors de l'étape 3 afin d'y définir les ouvertures en bandes. Les ouvertures sont ensuite révélées dans la résine lors de l'étape 4. L'étape 5 consiste en un procédé de gravure sèche par bombardement ionique (RIE en référence au terme anglophone Reactive Ion Etching) de la couche de silice exposée selon le motif révélé dans la résine. Enfin la résine est retirée lors de l'étape de décapage de l'étape 6. Chaque paire de masques a deux paramètres géométriques variables: $W_0$ et $W_m$, respectivement la distance entre deux bandes et la largeur des bandes constituant la paire, comme on peut le voir sur l'image de microscopie optique de la figure 2.8. La longueur d'une bande est très supérieure à sa largeur $W_m$, de telle sorte que le masque peut être considéré comme infini dans la direction [1$\underline{1}$00] pour l'étude.

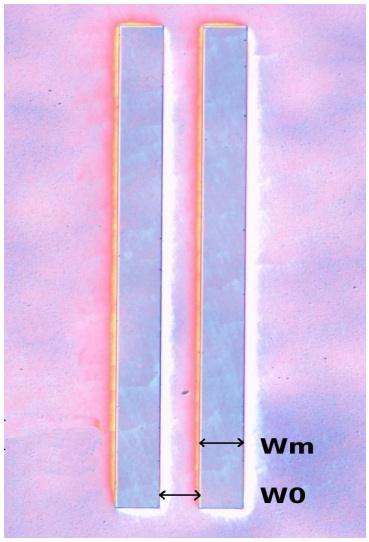



**Fig. 2.8** – Image de microscopie optique d'une paire de bandes en $SiO_2$ déposées sur template de GaN

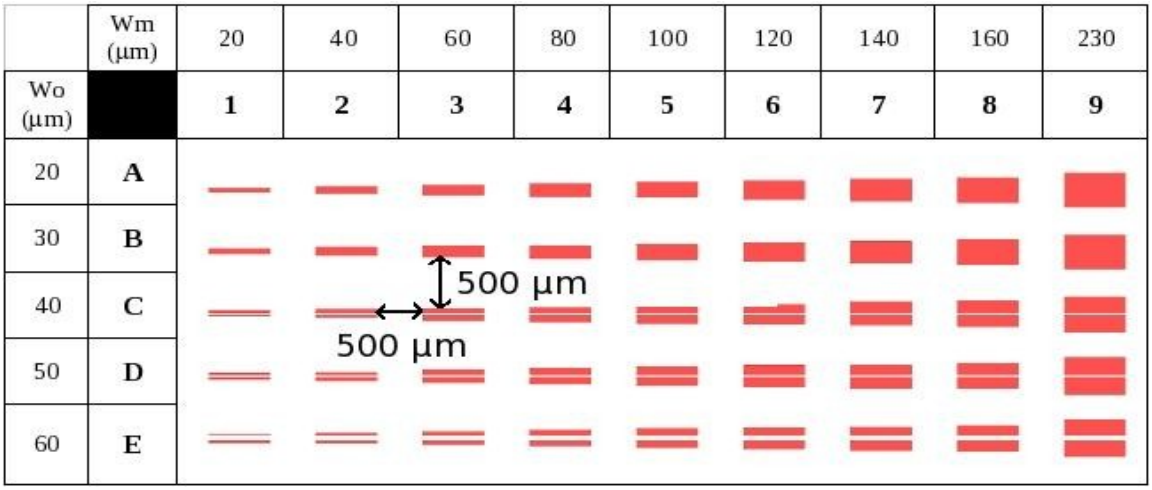



**Fig. 2.9** - Différentes valeurs de $W_m$ et $W_0$ des masques utilisés

Dans le but d'étudier la croissance du GaN par l'épitaxie sélective en fonction des paramètres géométriques des motifs, un jeu de masques rectangulaires de silice aux dimensions variables a été spécialement conçu. Ce dernier est schématisé sur la figure 2.9. Les masques sont disposés dans une matrice. La largeur $W_m$ des masques et celle des ouvertures entre les masques $W_0$ varient dans des directions perpendiculaires l'une à l'autre conférant l'aspect matriciel. L'espace entre chaque paire est de 500 µm afin d'éviter les perturbations d'une zone masquée sur une autre lors de l'épitaxie sélective. Ainsi une étude paramétrée de la croissance sélective du GaN selon les grandeurs géométriques des masques est possible. La largeur $W_m$ des bandes de diélectrique varie de 20 à 230 µm et celle de l'espace entre deux bande $W_0$ (pour une paire) de 20 à 60 µm.

## 2.2.2 Le Modèle de Diffusion en Phase Vapeur ou VPD

Afin d'expliquer les phénomènes qui s'opèrent durant l'épitaxie sélective, Gibbon *et al.* [Gibb93] ont proposé un modèle simple de diffusion des espèces en phase gazeuse. Nous proposons dans cette partie de donner une brève explication de ce modèle et de l'appliquer aux couches de GaN épitaxiées sélectivement lors de ce travail de thèse. Le modèle revient à résoudre la deuxième équation de Fick régissant la diffusion dans un volume représenté par un pavé à l'intérieur de la couche stagnante au dessus du substrat. Un schéma explicatif est montré sur la figure 2.10. Une fois à l'intérieur du volume de calcul considéré, cette dernière devient une fonction spatialement dépendante de x et z et est notée C(x,z). Le problème est considéré comme bidimensionnel car les

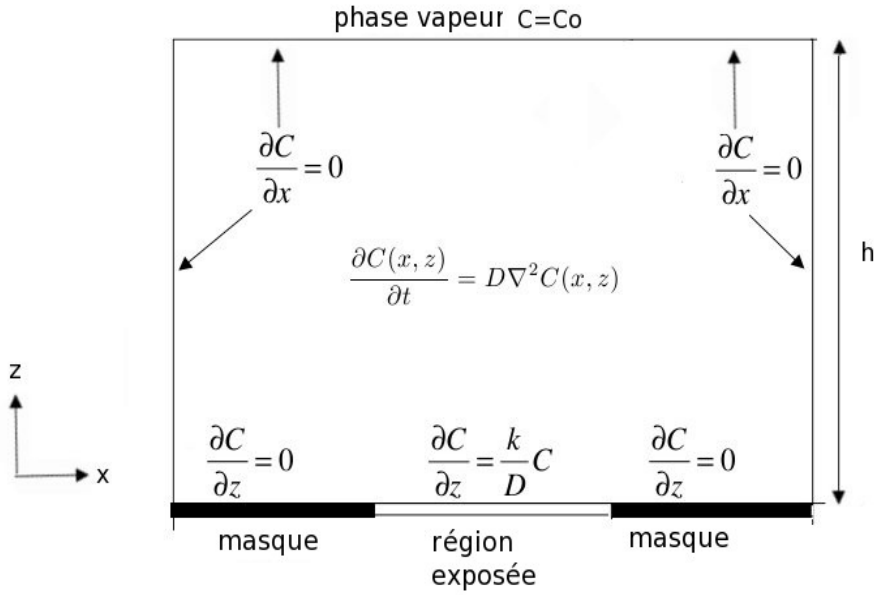



**Fig. 2.10** – Modèle de diffusion en phase vapeur

masques peuvent être considérés comme infiniment longs dans la direction perpendiculaire au plan de la figure 2.9. Ensuite les conditions aux limites sont définies par:

- $\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_{z=0}=0$ au-dessus des masques car il n'y a aucun dépôt à leur surface.
- $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{paroies}=0$ car on ne considère pas la diffusion à travers les parois verticales entre deux domaines voisins.

- $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{z=h} = 0$ car la concentration est constante en z=h, notée $C_0$.
- $\left(\frac{\partial C(x,z)}{\partial z}\right)_{z=0} = \frac{k}{D} C(x,z)_{z=0}$ au niveau de la zone non masquée, donc au dessus du substrat.

C'est à travers cette dernière condition aux limites qu'apparait l'équation d'interaction entre la phase gazeuse et la surface du solide en cours d'épitaxie. D est le coefficient de diffusion en phase vapeur des espèces réactives et k le taux d'adsorption des espèces du groupe III sur la surface par unité de concentration dans la phase gazeuse. La deuxième équation de Fick est alors résolue en prenant en compte les conditions aux limites ci-dessus, et elle a pour forme générale:

$$\frac{\partial C(x,z)}{\partial t} = D.\Delta C(x,z)$$

Dans le cas d'un régime stationnaire, elle prend la forme:

$$\frac{\partial C^2}{\partial x^2} + \frac{\partial C^2}{\partial y^2} = 0$$

Ainsi en résolvant l'équation de Fick, dans l'hypothèse d'un régime stationnaire et avec les conditions initiales établies, il est possible de déterminer l'évolution de la concentration en phase vapeur des espèces réactives dans le domaine de calcul défini sur la figure 2.10. De là, on peut accéder à des grandeurs mesurables expérimentalement, telle que l'augmentation de la vitesse de croissance dans la région non masquée comparée à la vitesse de croissance nominale loin des masques. Ceci est du au fait que la vitesse de croissance est directement liée au flux d'espèces réactives qui arrivent sur la surface du cristal, donc directement liée à la quantité $D\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_{z=0} = 0$ .

Dans ce modèle, un seul paramètre est variable: le rapport D/k pour chaque espèce (Le TMGa dans notre cas). Les valeurs simulées numériquement sont ensuite ajustées à celles expérimentales en jouant sur le paramètre D/k. Nous verrons plus loin comment ce modèle est utilisé pour retrouver les profils des couches de GaN épitaxiées par SAG et déterminer le paramètre D/k du TMGa.

### 2.2.3 Epitaxie sélective du GaN: influence de la nature et de la géométrie du masquage sur la sélectivité.

La sélectivité, caractérisée par l'absence de dépôt sur le masque (sélectivité totale) ou la présence de dépôt sur une partie ou la totalité du masque (sélectivité partielle ou nulle) dépend des dimensions du masquage et des conditions de croissance qui doivent être optimisées [Hide07], [Kita95]. En effet la sélectivité dépend du coefficient de collage des molécules actives (TMGa et $NH_3$) sur les masques en diélectrique. On appelle coefficient de collage le rapport du nombre de molécules absorbées sur le nombre de molécules incidentes, équivalent à une probabilité d'adsorption d'une molécule sur une surface. Le coefficient de collage dépend de la température et de la géométrie de la surface, du type de molécule, du nombre et de la nature des couches en surface. Ainsi des conditions de croissance inappropriées peuvent engendrer une mauvaise sélectivité car le coefficient de collage des molécules actives est élevé, et ces dernières résident assez longtemps sur le masque pour former du cristal de GaN. Nous allons voir que la nature chimique du masque joue effectivement un rôle dans le phénomène de sélectivité du matériau épitaxié.

Le réacteur EPVOM du laboratoire est fait de quartz et est donc transparent. Nous avons dès lors la possibilité de visualiser l'évolution de la couche pendant la croissance. Des tâches blanchâtres apparaissent lors des premières minutes de croissance lorsque le substrat est mal préparé. Les substrats utilisés dans cette partie de l'étude sont des pseudo-substrats, ou « templates ». Il s'agit d'un substrat de saphir (d'épaisseur 300 µm) sur lequel est déposé une couche de GaN (4 microns). Ceux-ci sont achetés à la société Lumilog. Le GaN étant très stable chimiquement (et très difficile à attaquer) dans les conditions normales de températures et de pression [Pear95],[Han08], la préparation des échantillons avant la croissance est sommaire. On procède tout d'abord à un pré-lavage classique: acétone/éthanol/eau déionisée dans cet ordre, le tout effectué dans un bain à ultrasons. Ensuite l'échantillon est immergé dans une solution d'acide sulfurique afin de réactiver l'oxyde à la surface du masque en diélectrique. Enfin l'échantillon est rincé dans de l'eau déionisée. Il est ensuite soigneusement soufflé sous azote pure avant d'être introduit dans le réacteur. Lors d'une épitaxie sélective, la première caractérisation est visuelle et consiste à qualifier si la sélectivité est nulle, partielle ou totale. Ceci est effectué au microscope optique car il permet de distinguer facilement si il y a du dépôt polycristallin sur les masques. Nos premières expériences ont donc consisté à croître du GaN dans certaines conditions choisies pour favoriser le phénomène de sélectivité. Nous avons choisi les conditions de croissance suivantes afin d'obtenir l'épitaxie

sélective du GaN:

_ Une pression de réacteur assez faible: 100 Torr.

_Une vitesse de croissance relativement lente: 200 nm/h, pour assurer une bonne sélectivité et éviter le dépôt de GaN polycristallin sur les masques.

_Une température de 1000°C, assurant un régime de diffusion et une bonne cristallisation du GaN.

_Un gaz vecteur composé exclusivement d'azote, pour des raisons d'installation pratique.

_Un rapport V/III élevé (~ 4000) afin d'éviter la formation de lacune d'azote dans le cristal épitaxié à haute température [Giba04].

Remarquons dans un premier temps l'influence évidente de la nature du masquage sur la sélectivité. Pour des conditions de croissance identiques, la sélectivité est obtenue ou non suivant que les bandes de diélectrique soient en oxyde ou en nitrure de silice. Ceci est clairement observé sur les images de microscopie optique 2.11a et 2.11b, montrant une couche de GaN épitaxiée entre deux bandes de diélectrique respectivement constituées de nitrure et d'oxyde de silice. Le masque est totalement recouvert d'une couche polycristalline rugueuse de couleur marron de GaN sur l'image 2.11a (sélectivité nulle) tandis que le masque est parfaitement visible, lisse, brillant et exempt de dépôt polycristallin sur l'image 2.11b (sélectivité parfaite).

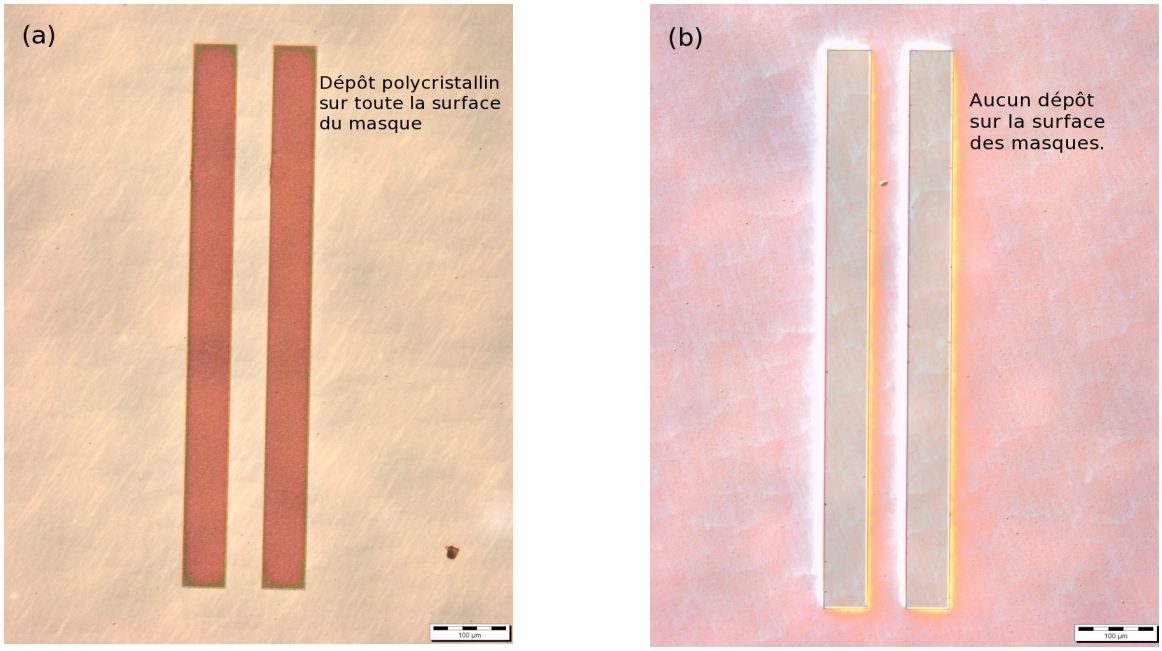
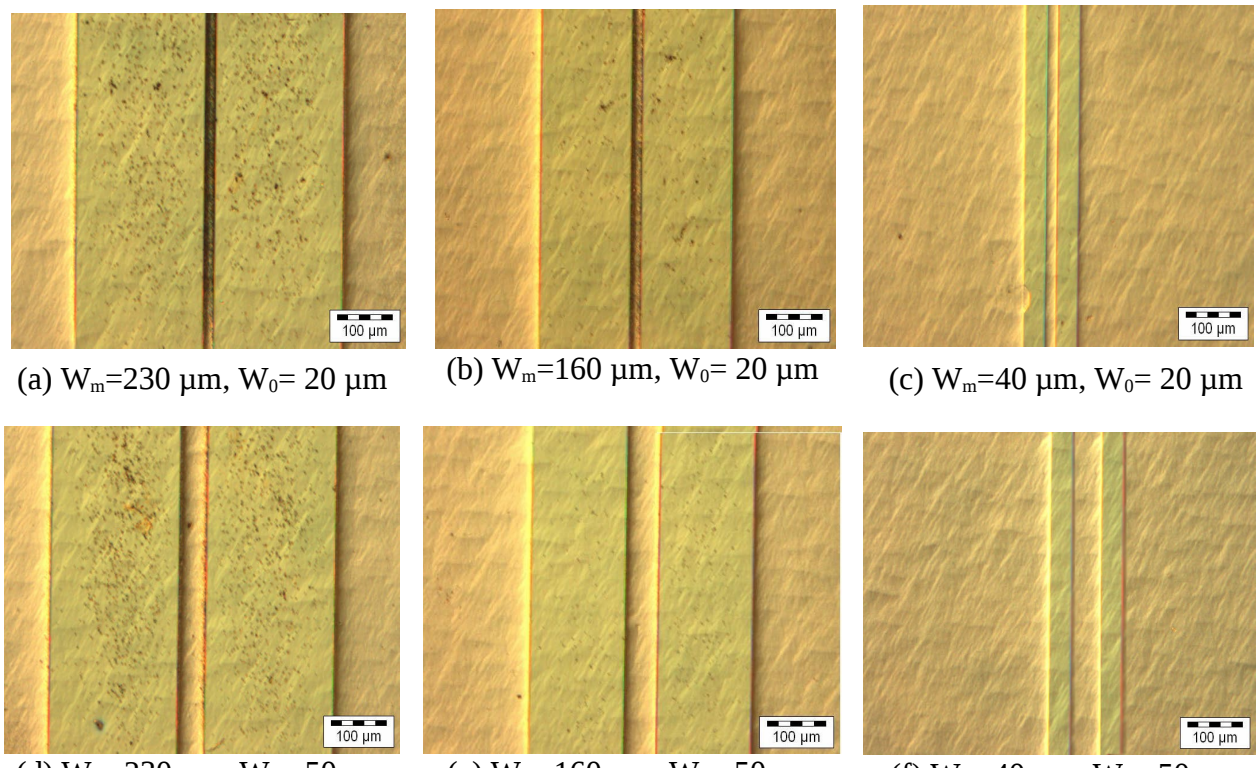



**Fig. 2.11** - Couche de GaN épitaxiée sélectivement entre deux bandes en nitrure de silice (a) et en oxyde de silice (b)

Nous montrons alors par l'expérience que le masquage en $Si0_2$ permet l'obtention de la sélectivité du GaN dans nos conditions d'épitaxie alors que l'utilisation de masques en $Si_3N_4$ n'est pas adaptée. Ceci peut être expliqué par la réactivité des précurseurs du GaN (Triméthylgallium et Ammoniaque) plus élevée sur le $Si_3N_4$ [Aoki93] qui entraîne un dépôt polycristallin sur les masques. Cette réactivité est liée à un fort coefficient de collage (défini précédemment) sur le masque et (ou) à un faible coefficient de diffusion surfacique sur le masque également [Tsuc03], [Sugi03], [Aoki93]. Toutes les épitaxies sélectives du GaN sont dès lors effectuées sur des masques en $Si0_2$ dans toute la suite de ce manuscrit.

Une fois les conditions de croissance fixées et le matériau qui compose les masques choisi, la sélectivité va dépendre de la largeur $W_m$ des bandes de diélectrique comme nous allons l'observer. Les images de microscopie optique sur la figure 2.12 correspondent au même film de GaN obtenu par épitaxie sélective sur un pseudo-substrat de GaN contenant un jeu complet de masques et dans les conditions de croissances discutées plus haut. Il s'agit de quatre zones contenant chacune une paire de masques en $Si0_2$ de dimensions différentes annotées sur la figure. Pour les masque de




(a) $W_m$=230 µm, $W_0$= 20 µm (b) $W_m$=160 µm, $W_0$= 20 µm (c) $W_m$=40 µm, $W_0$= 20 µm

(d) $W_m$=230 µm, $W_0$= 50 µm (e) $W_m$=160 µm, $W_0$= 50 µm (f) $W_m$=40 µm, $W_0$= 50 µm

**Fig. 2.12 -** Images de microscopie optique d'une couche de GaN épitaxiée sélectivement entre six paires de masques de dimensions différentes

largeur $W_m$ = 230 µm (figures 2.12a et d), on remarque que la sélectivité est partielle car du dépôt est visible sur les masques. Pour des masques moins larges avec $W_m$ = 160 µm (figures 2.12b et e), la sélectivité est meilleure mais un dépôt moins dense reste visible sur les masques. Enfin pour les masques de petites largeurs avec $W_m$= 40 µm (figures 2.12c et f) la sélectivité est parfaite. Le dépôt polycristallin traduisant une sélectivité partielle est d'autant plus dense et important que la valeur de $W_m$ augmente. Ce dépôt est relativement peu dense pour 60 µm < $W_m$ < 160 µm et devient dense pour $W_m$ = 230 µm. En dessous de $W_m$ = 60 µm, il disparait traduisant une sélectivité parfaite. Cette variation de la sélectivité en fonction de la grandeur $W_m$ est représentée sur la figure 2.13. Elle s'explique en admettant que plus le masque est large, plus la probabilité que les précurseurs finissent par se combiner et engendrer du cristal sur ledit masque (car ils n'ont plus assez d'énergie pour retourner dans la phase vapeur) est élevée.

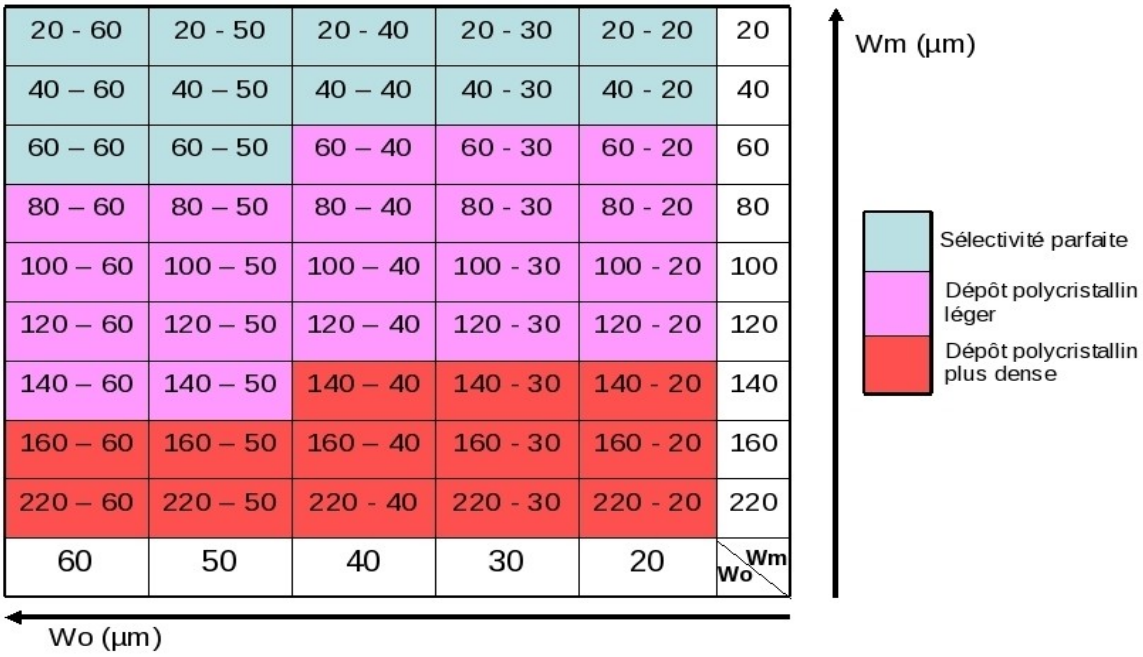



**Fig. 2.13** - Nature de la sélectivité en fonction des paramètres $W_m$ et $W_0$.

Une autre observation importante et le fait que le dépôt entre les masques a tendance a devenir rugueux pour des petites valeurs de $W_o$ devant $W_m$. En effet plus l'ouverture entre les masques est petite et plus l'apport de précurseurs supplémentaire est important, résultant en une vitesse de croissance beaucoup plus élevée au milieu des masques. Cette augmentation de la vitesse de croissance entre les masques va se traduire par une augmentation d'épaisseur qui va alors dépendre de $W_m$ et $W_0$. Le matériaux s'incorpore alors de façon plus désordonnée à la surface du cristal lors de l'épitaxie à cause de la vitesse de croissance très élevée. Cela se traduit par une rugosité de surface importante comme on peu le voir sur les figures 2.12a et 2.12b correspondant à des petites

valeurs de $W_0$ devant $W_m$ . Ainsi la morphologie de la couche épitaxiée sélectivement entre les masques est perturbée pour un rapport $W_0/W_m < 0.125$. Lorsque ce rapport est supérieur à 0.125 (figure 2.12c, d, e et f), la morphologie n'est plus perturbée. La vitesse de croissance nominale doit être ainsi adaptée car il y a un coefficient multiplicateur entre sa valeur et celle entre les masques. Ainsi la valeur maximale de $W_m$ = 60 µm est déduite de notre étude car elle donne lieu à une excellente sélectivité. Un rapport $W_0/W_m > 0.125$ est quant à lui nécessaire pour obtenir une couche entre les masques non perturbée. Il faut également noter que même si la sélectivité n'est pas parfaite sur les masques larges, elle reste néanmoins suffisante pour engendrer les effets SAG.

### 2.2.4 Epitaxie sélective du GaN: profils d'épaisseur et simulation par le modèle VPD

Le laboratoire 3-5Lab d'Alcatel-Thalès basé à Marcoussis a procédé à la mesure des épaisseurs entre les masques par interférométrie en lumière blanche et à la simulation des profils épitaxiés sélectivement avec le modèle VPD. Les mesures d'épaisseurs sont prises au centre des masques. Une vue en trois dimensions de la couche de GaN épitaxiée sélectivement obtenue par microscopie à force atomique et montrée sur la figure 2.14 de gauche. Celle-ci est épitaxiée entre une paire de masques dont les paramètres $W_m$ et $W_0$ sont respectivement égaux à 60 et 40 µm.

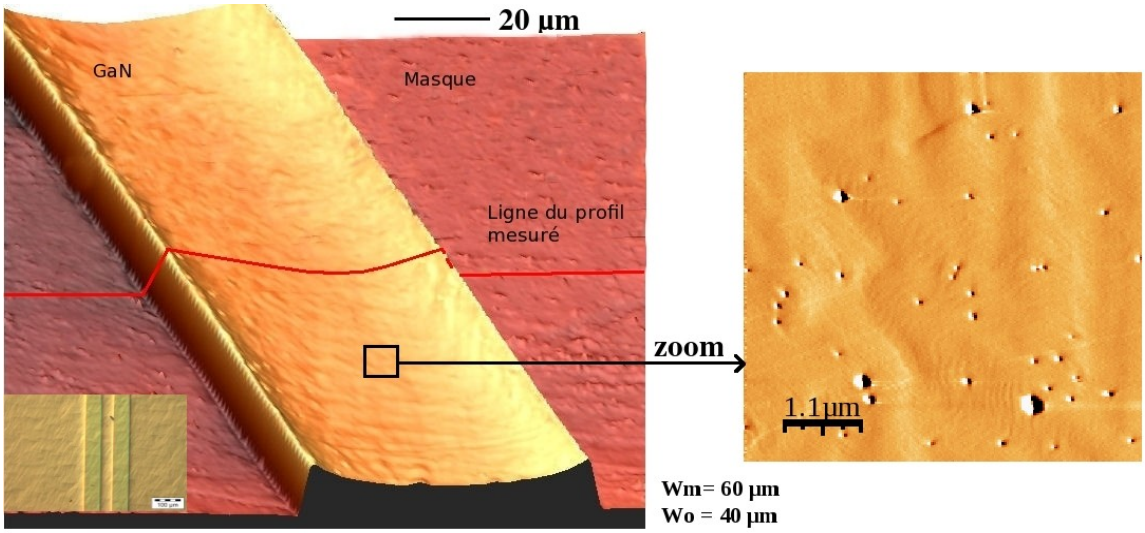



**Fig. 2.14** - Images AFM (et optique dans le coin inférieur gauche) d'une couche épitaxiée sélectivement par SAG entre entre une paire de masque

Le dépôt de GaN déposé sélectivement entre les masques a la forme d'un ruban de GaN avec des faces latérales verticales. Ce résultat est en accord avec les travaux de K. hiramatsu *et al.* [Hira99] qui prévoient cette morphologie dans ces conditions de croissance. La surcroissance est plus élevée près des bords du ruban qu'au milieu, donnant une forme incurvée à la surface du ruban de GaN. Ce phénomène est du à la diffusion de surface. La diffusion de surface sur le masque est de l'ordre du µm comme il est discuté dans le premier chapitre. L'apport de matière supplémentaire pendant la croissance apporté par la diffusion de surface va se manifester principalement aux bords des masques (car leurs dimensions sont largement supérieures au micromètre) expliquant l'augmentation de la surcroissance à cet endroit. Une seconde image AFM est visible sur la figure 2.14 de droite, correspondant à une petite région (5x5 µm) de la surface du ruban. La rugosité de surface est de 4 Å, ce qui est très faible et correspond à celle du substrat acheté chez Lumilog. Des marches atomiques sont également visibles, ainsi que des trous de forme hexagonale de deux familles de tailles: une petite et une grande. Ce sont des v-defects [Mira03] dans le GaN épitaxié dûs à l'émergence des dislocations mixtes (pour ceux de petite taille) et des dislocations vis (pour ceux de grande taille) provenant du pseudo substrat. Enfin la ligne rouge sur l'image de droite représente le profil de la couche mesuré par interférométrie en lumière blanche. Les profils d'épaisseur ont été mesurés pour tous les jeux de masques. L'augmentation de l'épaisseur de la couche épitaxiée sélectivement entre les masques par rapport à la couche déposée loin des masques

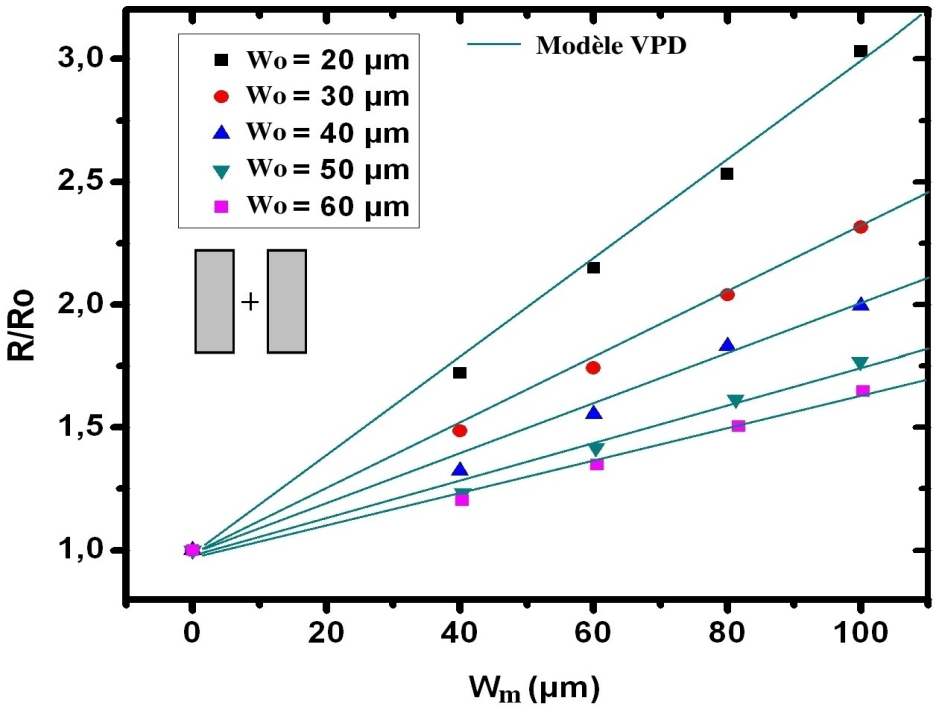



**Fig. 2.15** - Augmentation de l'épaisseur entre les masques comparée à l'épaisseur nominale, en fonction de $W_m$. Comparaison au modèle VPD

a été mesurée pour chaque paire de masque. Le rapport entre l'épaisseur de GaN épitaxiée sélectivement entre les masques (notée R) et l'épaisseur de GaN déposée loin des masque (notée $R_0$) est tracé en fonction de la largeur des masques $W_m$ pour les cinq valeurs de $W_0$ sur la figure 2.15. Le rapport augmente de façon linéaire avec $W_m$.. Cela traduit le phénomène d'apport supplémentaire de précurseurs dans la phase vapeur. Cet apport est d'autant plus important que le masque est large. Remarquons l'excellent accord entre le modèle VPD et les valeurs expérimentales. Cet accord est obtenu pour une valeur de D/k = 13 µm, ce qui est confirmé par les résultats théoriques de la littérature [Colt04]. Ce rapport, qui peut être interprété également comme la longueur de diffusion des espèces actives dans la phase gazeuse peut donner des renseignements sur des grandeurs thermodynamiques comme la stabilité chimique. Notons à titre d'exemple que la valeur du rapport D/k du TMGa est de 110 µm lors de l'épitaxie sélective des matériaux InGaAsP et GaAs sur substrat d'InP [Sire05], valeur supérieure d'un ordre de grandeur comparée à celle que nous avons trouvé expérimentalement. Cet écart considérable peut être attribué à une forte valeur du coefficient de réaction k lors de la formation de liaisons Ga-N sur le plan (0001) du pseudo-substrat de GaN comparée à celle mise en jeu lors de la formation de liaisons Ga-As ou Ga-P, mais également à la température de croissance bien plus basse pour ces derniers matériaux.

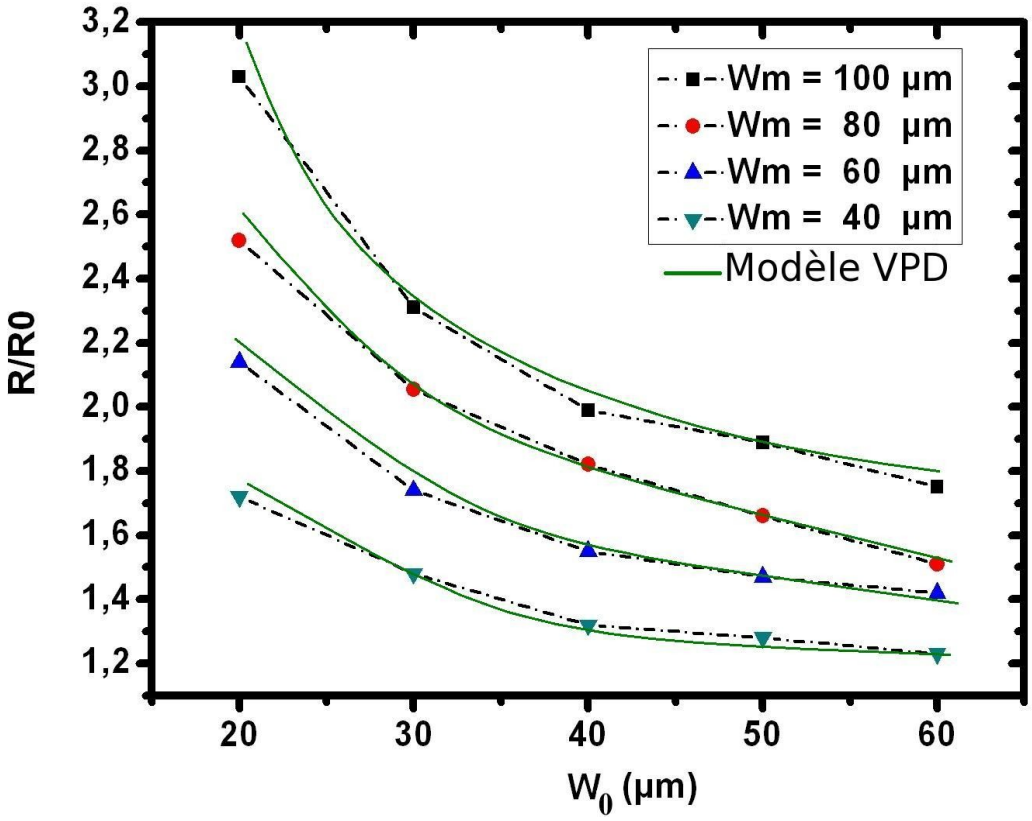



**Fig. 2.16** - Augmentation de l'épaisseur entre les masques comparée à l'épaisseur nominale, en fonction de $W_0$

Si l'on trace le rapport de surcroissance $R/R_0$ pour une valeur de $W_m$ constante on remarque que celui-ci décroît lorsque $W_0$ augmente mais de manière non linéaire (Fig.2.16). Pour un apport supplémentaire de précurseurs bien défini (par $W_m$), plus l'ouverture est large et plus la quantité de matière va se répartir uniformément sur une plus grande surface de cristal diminuant ainsi la vitesse de croissance. Le modèle VPD peut être également utilisé pour déterminer le profil de la croissance à l'intérieur de la zone libre située entre les masques. En effet les effets de surcroissance sont contenus dans les valeurs de R qui varient spatialement suivant l'éloignement des masques. Dans les analyses effectuées ci-avant, seules les valeurs de R en plein milieu de la zone libre ont été considérées.

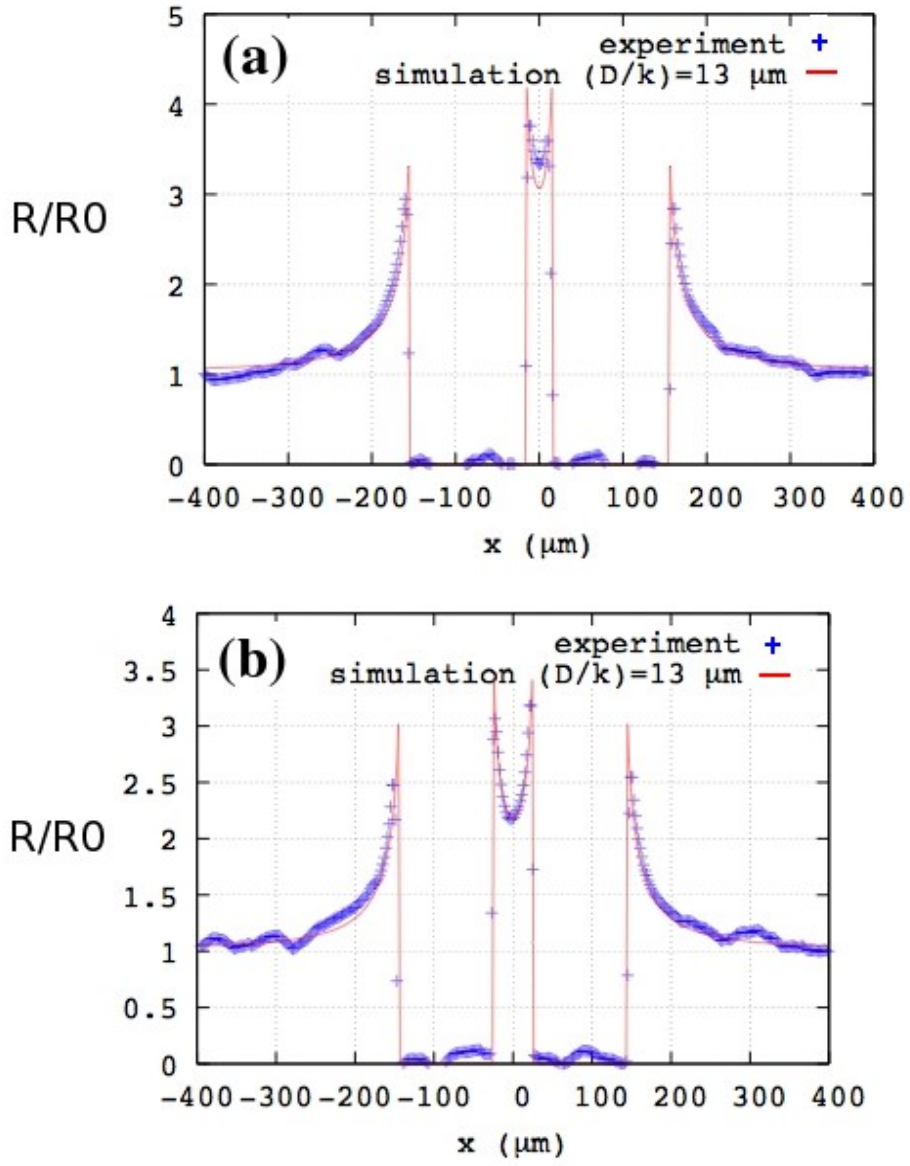



**Fig. 2.17** - Profils d'épaisseurs de GaN normalisés R(x) corrélés avec les profils calculés par le modèle VPD pour deux géométries de masques

Les profils mesurés expérimentalement peuvent être calculés par le modèle de simulation VPD en jouant sur la valeur du rapport D/k comme il a été discuté précédemment. Ainsi lorsque le profil simulé correspond au profil expérimental, la valeur d'entrée du rapport D/k correspondant au précurseur TMGa est obtenue dans nos conditions expérimentales. Sur les figures 2.17a et 2.17b sont tracés deux profils correspondants à deux géométries de masques différentes ($W_m$=140 µm, $W_0$=40 µm et $W_m$=120 µm, $W_0$=60 µm respectivement). Les profils expérimentaux sont tracés en rouge et ceux simulés sont tracés en bleu. Le meilleur accord est toujours obtenu pour un rapport D/k = 13 µm ±1 µm. Ces résultats sont près de ceux calculés par l'équipe de Coltrin *et al.*, dans lesquels la valeur de 11,4 µm est calculée. Dans ces figures, le profil d'épaisseur a été normalisé par l'épaisseur de référence $R_0$, correspondant à l'épaisseur loin des zones masquées.

Dans cette première partie du deuxième chapitre a été décrite la mise en œuvre de la SAG du GaN dans notre bâti de croissance EPVOM. Cette étude préliminaire s'est avérée nécessaire et a servi de base à l'étude qui fait l'objet de la partie suivante: la nano-épitaxie sélective du GaN. Ainsi nous avons trouvé des conditions de croissance optimales pour obtenir la sélectivité du GaN sur des masques en silice. Les couches de GaN épitaxiées sélectivement sont à l'état de l'art dans le domaine de la SAG du GaN. En comparant les profils d'épaisseurs des couches avec celles calculées par le modèle VPD, la valeur du rapport D/k du TMGa a pu être déterminée dans nos conditions, nous donnant ainsi la valeur du coefficient de diffusion latéral de ce précurseur dans la phase vapeur. Nous verrons d'ailleurs dans la partie qui vient que ce modèle n'est plus valable à l'échelle nanomètrique dans des conditions de croissance identiques.

### 2.2.5 Epitaxie sélective sur substrat de silicium (111)

Le travail décrit jusqu'ici traite exclusivement l'épitaxie sélective ou SAG du GaN sur pseudo substrat de GaN. Avant d'entamer la prochaine partie qui concerne la SAG du GaN à l'échelle nanométrique, on se propose de présenter un travail préliminaire sur la SAG du GaN sur substrat de silicium (111). L'intérêt de la croissance sélective de micro et nanostructures de GaN sur substrat de silicium n'est plus à démontrer: le substrat de silicium est peu onéreux, les dimensions disponibles sont élevées, et l'intégration des composants optoélectroniques à base de GaN avec les composants électroniques à base de silicium est très attractive. Cependant la croissance directe du GaN sur silicium est très difficile de part une haute réactivité entre le Ga et le Si et l'ammoniaque [Ishi98]. La différence entre les paramètres de maille du GaN et du silicium (plus de 20%) et la différence entre leurs coefficients d'expansion thermique (115%) rendent également très difficile ce type de croissance. Pour palier à ce problème, une couche tampon d'AlN est généralement déposée

sur le substrat de silicium avant l'épitaxie du GaN [Dadg00]. Ce type de croissance est illustrée sur l'image 2.18. La couche tampon permet ainsi d'éviter les réactions parasites entre le GaN et le Si. Elle permet aussi d'accommoder les contraintes dues au désaccord de maille entre le GaN et le Si.

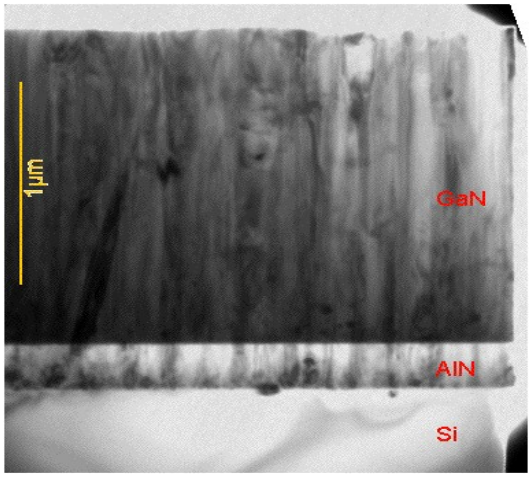



**Fig.2.18** - Couche de GaN épitaxiée sur substrat de silicium avec une couche tampon d'AlN [Hell98]

L'épitaxie sélective du GaN sur le silicium est dès lors difficile à obtenir bien que quelques équipes y sont parvenues [Naoi03]. La préparation chimique du substrat de silicium est une étape extrêmement importante si l'on veut obtenir une épitaxie sélective du GaN sur celui-ci. Le silicium présente toujours une couche native d'oxyde en surface ($SiO_2$) [Mori90] de quelques angströms. Cette couche d'oxyde va jouer le même rôle que celui des masques qui sont de même nature (oxyde de silicium également). Ainsi si le substrat est mal préparé les espèces réactives ne « voient » que de l'oxyde, est finissent par réagir pour former du GaN sur toute la surface du substrat, y compris les masques: il n'y a aucun phénomène de sélectivité. Sur la figure 2.19 sont schématisés deux substrats de silicium mal et bien préparés.

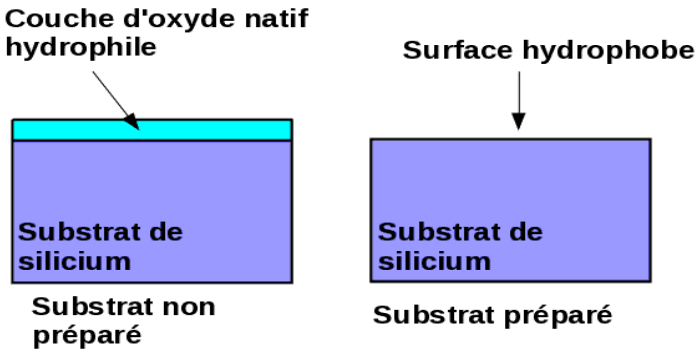



**Fig. 2.19** – Préparation de substrats de silicium. A gauche: la préparation est mauvaise et la couche d'oxyde natif n'est pas retirée. A droite: la préparation est bonne et la couche d'oxyde est retirée.

Un bon moyen de savoir si la couche d'oxyde natif est bien retirée consiste à observer lors du dernier rinçage à l'eau déionisée (les différentes étapes de la préparation des substrats sont données juste après) le comportement de l'eau sur la surface du substrat préparé. Si une mince pellicule d'eau est visible sur la surface, cela signifie que cette dernière est hydrophile et qu'il reste de l'oxyde. Si par contre l'eau forme des gouttes qui roulent sur la surface cela signifie que cette dernière est bien hydrophobe et que tout l'oxyde a été retiré.

Les différentes étapes de la préparation chimique des substrats de silicium sont décrites ci-dessous:

1) Rinçage à l'éthanol (dans le bain à ultrasons) – 5 minutes
2) Immersion dans l'acétone bouillante afin de retirer tout polluant organique (résidus de résine) – 5 minutes
3) Rinçage à l'éthanol (dans le bain à ultrasons) afin d'éliminer tout résidu d'acétone – 5 minutes
4) Rinçage à l'eau déionisée
5) Séchage sous azote pur
6) Nettoyage dans une solution « piranha » ($H_2SO_4$ + $H_2O_2$) à 100°C – pour enlever les polluants organiques
7) Rinçage à l'eau déionisée
8) Séchage sous azote pur
9) Immersion dans une solution à base d'acide fluorhydrique (HF + $NH_4F$) – pour retirer l'oxyde natif du silicium
10) Rinçage à l'eau déionisée
11) Séchage sous azote pur

On peut s'apercevoir que la préparation des échantillons de silicium n'est pas triviale. Une bonne maîtrise des différentes étapes est nécessaire afin de contrôler les épitaxies sur ce type de substrat. De plus des conditions draconiennes sur la sécurité sont nécessaires de part l'utilisation de produits hautement dangereux tels que l'acide fluorhydrique. Les conditions de croissance sont les mêmes que celles décrites ci-avant avec un seul changement: l'introduction de l'ammoniaque ne se fait qu'à haute température, juste avant la croissance afin d'éviter les réactions parasites entre l'azote et le silicium. C'est la nitruration du silicium qui s'opère par la réaction chimique $3Si + 4N \leftrightarrow Si_3N_4$ qu'il faut éviter.

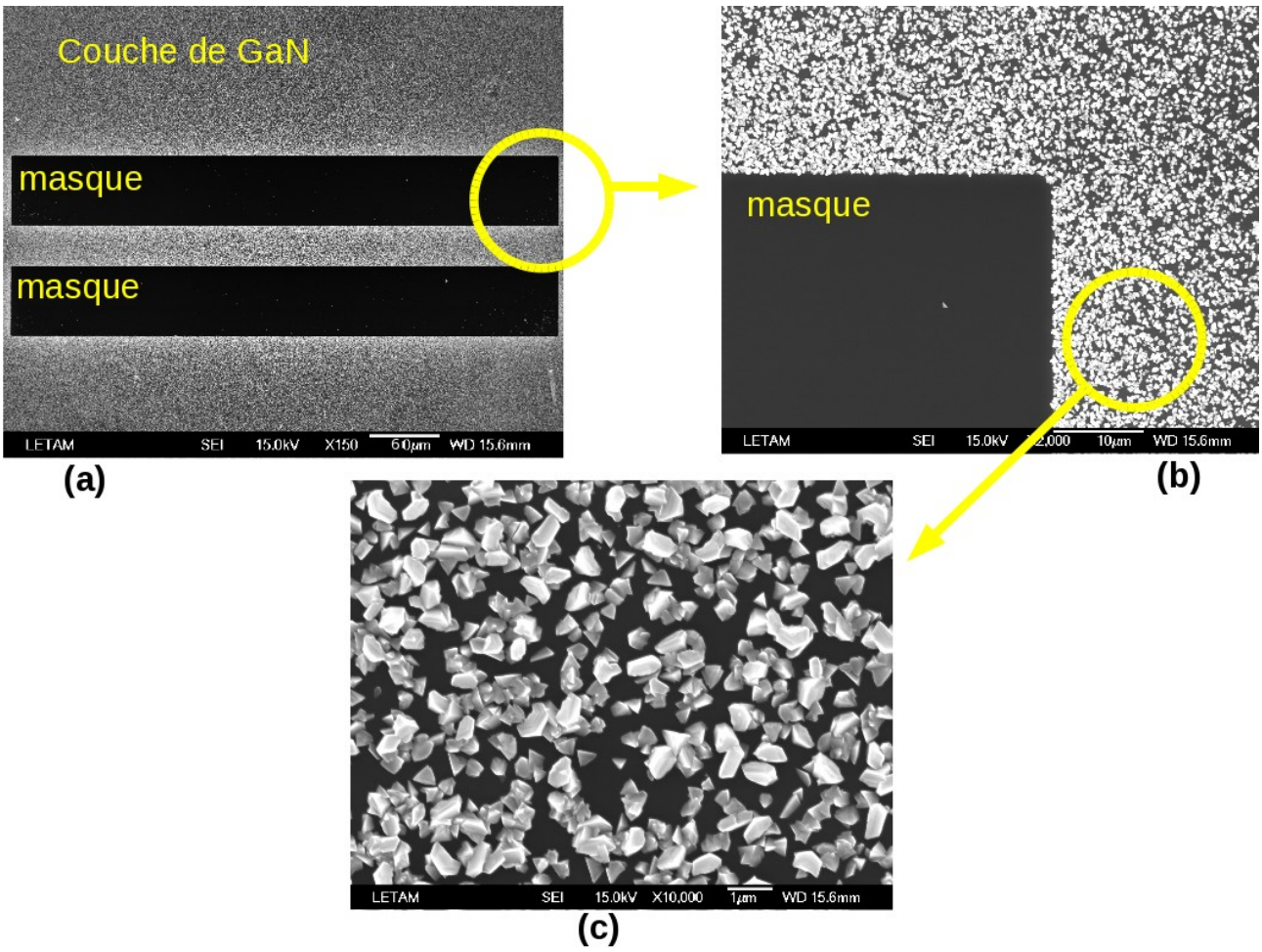



**Fig. 2.20** – Images MEB d'une couche de GaN déposée sélectivement sur substrat de silicium (111)

Sur l'image MEB (a) de la figure 2.20 est visible une couche mince de GaN déposée sur silicium (111) entre deux masques de silice de largeur $W_M$=60 µm et espacés de $W_0$=30 µm. La sélectivité est parfaite comme le témoigne l'absence de dépôt sur les masques. L'agrandissement sur un coin d'une des bandes de silice et visible sur la figure 2.20b et permet de distinguer nettement la frontière entre la couche de GaN et le masque. La figure 2.20c nous renseigne quant à elle sur la morphologie de surface du GaN épitaxié sélectivement. La couche est constituée de polycristaux de GaN non coalescés répartis uniformément sur le substrat de silicium. Ces polycristaux ne recouvrent pas entièrement le substrat de silicium qui est visible dans les zones vides. Il est utile de rappeler ici que ce travail préliminaire a pour seul objectif la sélectivité du matériau sur le substrat de silicium. L'optimisation et l'amélioration de la morphologie de surface du GaN épitaxié ne font pas partie de cette étude. Elle reste néanmoins une étape qu'il faudra passer dans la suite des travaux sur l'épitaxie sélective de micro et nanostructures de GaN sur substrat de silicium.

## 2.3 Croissance de nanostructures de GaN: NanoSAG sur pseudo-substrats de GaN

Les techniques en matière de nano-lithographie par faisceau d'électrons permettent d'obtenir aujourd'hui des ouvertures dans les masques dont les dimensions atteignent la centaine de nanomètres et en deçà [Vieu00]. L'épitaxie sélective d'objets de dimensions nanométriques devient alors possible. C'est dans ce contexte que se situe le travail décrit ici. Après l'obtention et l'optimisation de la croissance sélective du GaN à l'échelle micrométrique, il s'agit maintenant d'étendre cette technique à l'échelle nanométrique. Cela est réalisé en combinant les techniques de nano-lithographie par faisceau d'électron du Laboratoire de Photonique et de Nanostructures avec celle d'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques de notre laboratoire.

### 2.3.1 Le masquage « nano »

Afin d'épitaxier sélectivement par EPVOM des nanostructures GaN, il faut un substrat recouvert par un masque contenant des ouvertures dont les dimensions soient submicrométriques. C'est là qu'intervient la technologie de pointe disponible au Laboratoire de Physique et de Nanostructures permettant d'atteindre des motifs par lithographie électronique dont les dimensions peuvent descendre en dessous de la centaine de nanomètres. Ainsi nous avons développé un nouveau design de masque pour permettre la croissance localisée de nanostructures de semiconducteurs. Le premier design utilisé lors de notre étude de la sélectivité à l'échelle nanométrique consiste en des rangées de nano-ouvertures de forme carrée de côté 100 nm et espacées de 600 nm dans un masque de silice carré de 10 x 10 µm. Le facteur de remplissage d = 100/600 x 100/600 = 0.028 est relativement faible: l'aire utile pour la croissance sélective est faible devant celle masquée. Des images de microscopie électronique à balayage (MEB) des masques préparés sur pseudo-substrat de GaN sont visibles sur la figure 2.21. Après le décapage de la résine, le masque carré de silice est visible sur le substrat comme on peut le voir sur l'image de gauche de la figure 2.21. Les nano-ouvertures sont bien définies et parfaitement alignées selon le motif défini par le faisceau d'électrons. Une vue agrandie sur les nano-ouvertures est présentée sur l'image MEB de droite de la figure 2.21. Le fort contraste entre le masque et le fond des nano-ouvertures indique que celles-ci sont bien ouvertes jusqu'au substrat.

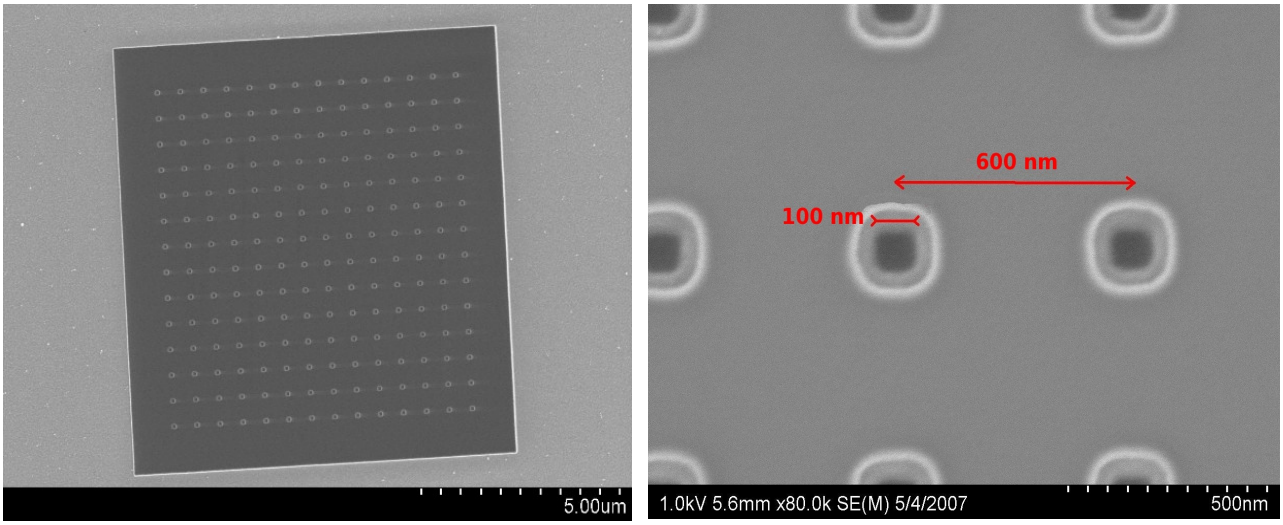



**Fig. 2.21** - Images MEB d'un masque « nano » entier (à gauche) déposé sur pseudo substrat de GaN et d'une vue agrandie sur les nano-ouvertures (à droite)

Les différentes étapes technologiques permettant l'élaboration de ce masque sont représentées sur le schéma de la figure 2.22. Elles sont, dans l'ordre:

1) Dépôt par PECVD d'une couche de $SiO_2$ de 100 nm d'épaisseur.
2) Dépôt de la résine négative et insolation par faisceau d'électrons selon le design voulu.
3) Développement de la résine négative.
4) Attaque par gravure sèche du masque.
5) Décapage.

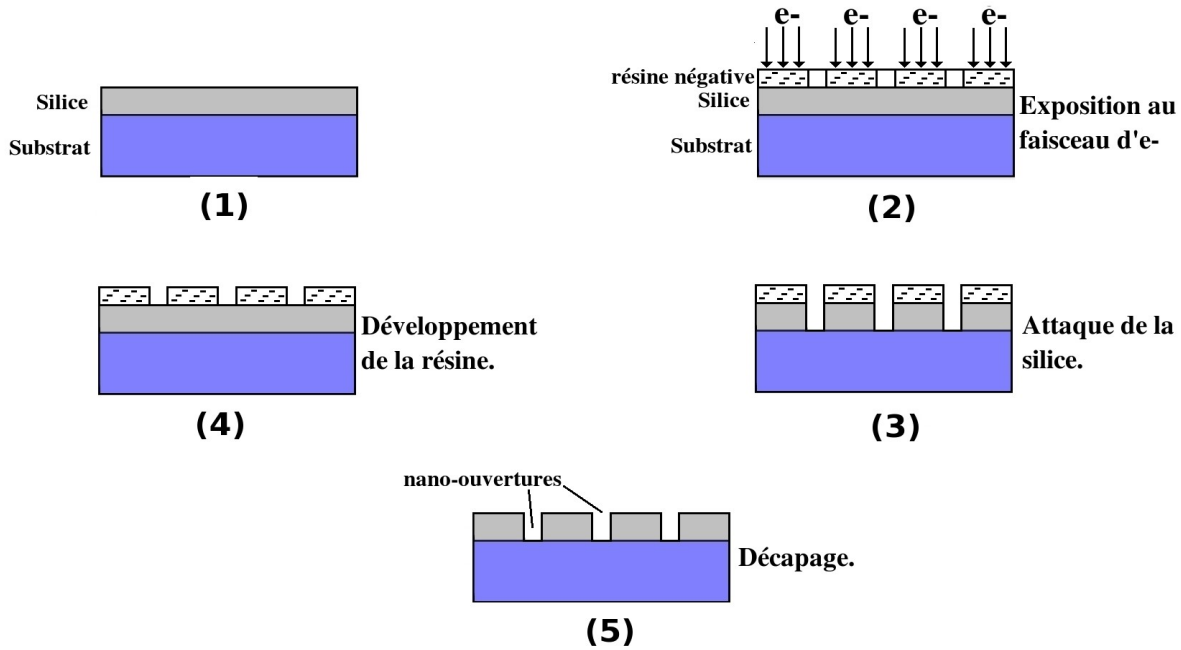



**Fig. 2.22** - Différentes étapes technologiques lors de la réalisation des nano-masques

Ces travaux menés au laboratoire de Physique de Photonique et de Nanostructures ont déjà fait l'objet de récentes publications dans le domaine de la croissance nanostructurée de semiconducteurs [Grat07]. La résine « Ma-N » utilisée est de type négative et le procédé de gravure sèche est basé sur le bombardement ionique $CH_3/SF_6$. Les motifs nanométriques sont définis dans la résine à l'aide d'un canon à faisceau d'électron de type LEICA EBPG 5000+ avec une tension de 100 KeV. La taille des nano-ouverture est contrôlée en changeant la charge du faisceau dans une gamme allant de 300 à 1000 $\mu C.cm^{-2}$.

### 2.3.2 Optimisation du procédé de nano-lithographie

Cette technique de masquage sur le GaN pour l'épitaxie sélective submicrométrique est innovante et unique en Europe. Un véritable travail d'optimisation a été effectué sur le masquage du GaN par nano-lithographie au Laboratoire de Physique et de Nanostructures. Ce matériau est en effet moins commun comparé aux matériaux étudiés au sein de ce laboratoire (InAs, InP). A titre d'exemple, on peut citer les problèmes d'accumulation de charges en surface lors de l'exposition au faisceau d'électrons [Yong02] auxquels il a fallu faire face. Lorsque le matériau possède un grand gap, les électrons ont tendance à s'accumuler sur la surface du substrat de par l'absence de chemin de conduction vers la masse lors du bombardement électronique (étape 2 sur la figure 2.22). Ceci se traduit ensuite par une deflexion du faisceau d'électrons lors de l'exposition de la résine. Le masque comportera au final des défauts, tels qu'un mauvais alignement des ouvertures, ou encore des ouvertures qui sont bouchées ou partiellement ouvertes de par une exposition insuffisante au faisceau d'électrons. L'image MEB de la figure 2.23 montre un masque dont l'insolation par le faisceau d'électron ne s'est pas faite correctement. Les bords inférieur et supérieur du masque de silice carré ne sont pas droits, traduisant l'astigmatisme du à la déviation du faisceau d'électron lors de l'insolation de la résine. On aperçoit également que les ouvertures sont mal définies sur la partie entourée correspondant à l'image de droite. Ces dernières paraissent plus ou moins effacées. Ceci est dû fait que les effets de charges ont induit un décalage du faisceau d'électrons pendant l'insolation.

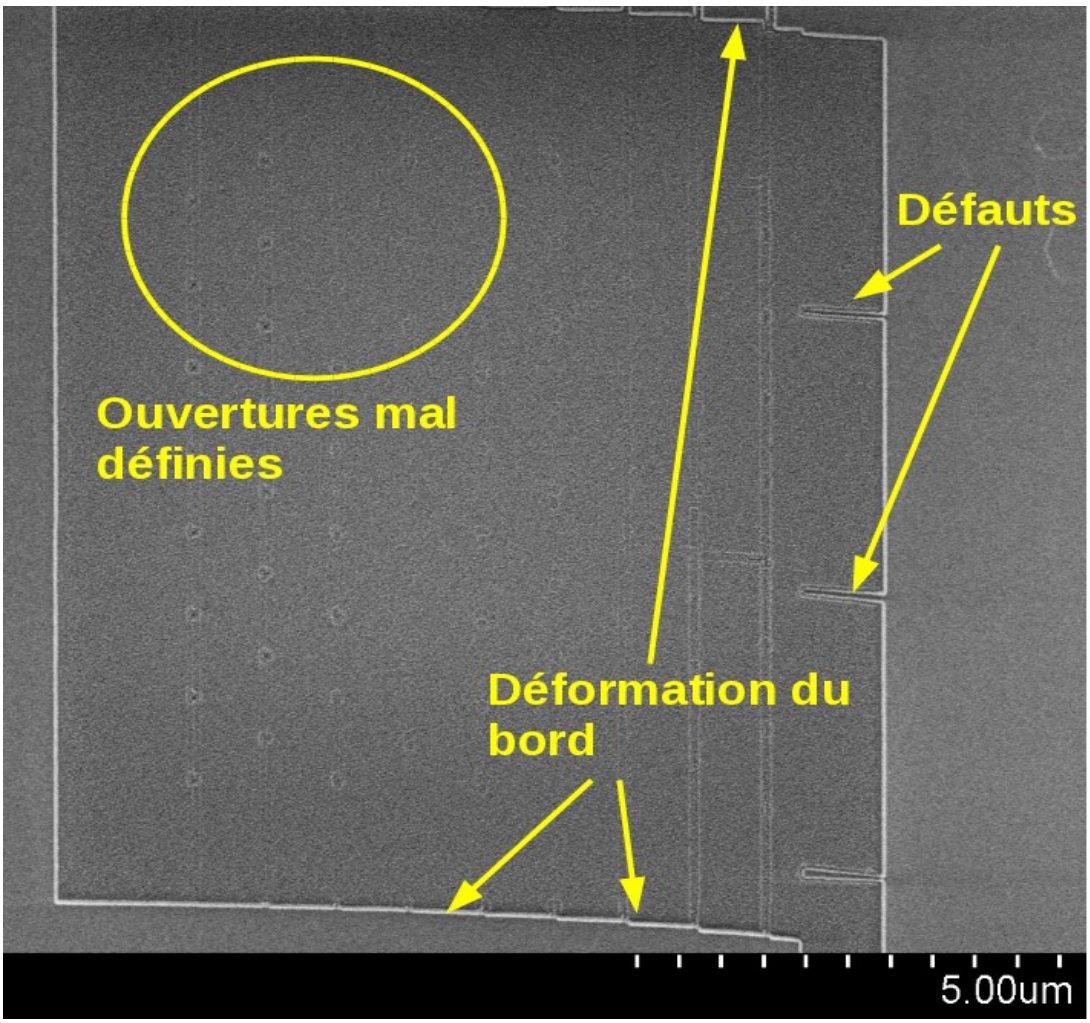



**Fig. 2.23 -** Masque dont les motifs ont subit des problèmes de charges lors de l'insolation électronique

### 2.3.3 Conditions de croissances

Les conditions de croissance utilisées lors des croissances par SAG du GaN étudiées dans la première partie de ce chapitre sont conservées. En effet nous avons déterminé qu'une sélectivité parfaite est obtenue pour des dimensions de masque inférieures ou égales à 60 µm. Les masques conçus pour la NSAG doivent donc donner une sélectivité parfaite étant donnée leur largeur de 10 µm. Les nano-ouvertures vont quant à elles jouer le rôle de sites de nucléation pour le GaN. Récapitulons les conditions de croissance:

- Une pression de réacteur de 100 Torr.
- Une vitesse de croissance relativement lente: 200 nm/h, afin d'assurer la sélectivité.
- Une température de 1000°C.

- Un gaz vecteur composé exclusivement d'azote.
- Un rapport V/III de 4000.

Dans cette étude, nous voulons montrer la faisabilité de la croissance de nanostructures de GaN dont la forme et la répartition spatiale sont définies par le motif du masque. C'est dans cette optique que nous avons étudié l'influence du temps de croissance dans un premier temps. En effet, il peut être envisagé que le fait de prolonger la durée de l'épitaxie et donc l'épaisseur nominale déposée va donner plus de croissance dans les nano-ouvertures. Les nano-structures pourraient alors émerger hors du masque et croître latéralement au dessus de celui-ci pour finalement coalescer. Nous allons voir que ceci est loin d'être évident à cause des effets cristallographiques qui jouent un rôle prépondérant à cette échelle. Ainsi deux épaisseurs nominales de cristal ont été déposées: 200 nm et 400 nm, correspondant respectivement à des temps de croissance de une et deux heures.

### 2.3.4 Epitaxie de nanostructures de GaN et caractérisations morphologiques.

Des images MEB correspondants aux couches de GaN épitaxiées sélectivement par NSAG sur pseudo-substrat de GaN d'épaisseur nominale 200 et 400 nm sont respectivement visibles sur les figures 2.24a figure 2.24b. La sélectivité est parfaite: aucun dépôt polycristallin n'est visible sur les masques. On peut observer la couche de GaN d'épaisseur nominale entourant les masques qui contient des défauts typiques, les v-defects [Mira03]. On rappelle que ces derniers sont dûs aux dislocations mixtes et aux dislocations vis provenant du pseudo-substrat. La sélectivité du matériau est totale car les dimensions du masque sont de 10 µm, valeur inférieure à la longueur limite de 60 µm que nous avons trouvée précédemment dans ces conditions de croissance.
On observe la présence de plots brillants dans les nano-ouvertures témoignant de la croissance de GaN à l'intérieur de celles-ci. Que ce soit pour une épaisseur nominale de 200 ou 400 nm, ces nano-plots restent confinés dans le masque et leurs dimensions restent les mêmes. Ceci est vérifié quantitativement par AFM plus loin dans cette partie. Les nanostructures ne présentent pas de croissance latérale au-dessus des masque même lorsque le temps de dépôt est doublé. Ainsi dans ces conditions de croissance précises, la largeur des plots est entièrement définie par celle des nano-ouvertures. Ce comportement est dû à des effets cristallographiques inhérents à la croissance structurée à cette échelle comme il est expliqué maintenant.

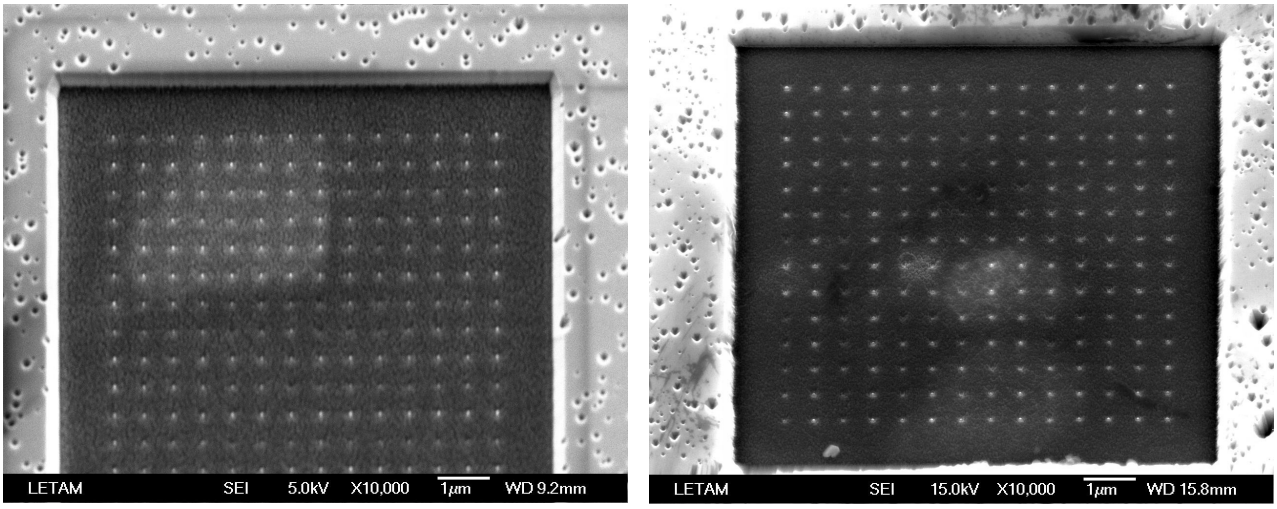



**Fig. 2.24** - Image MEB de deux couches de GaN épitaxiées sélectivement pas NSAG

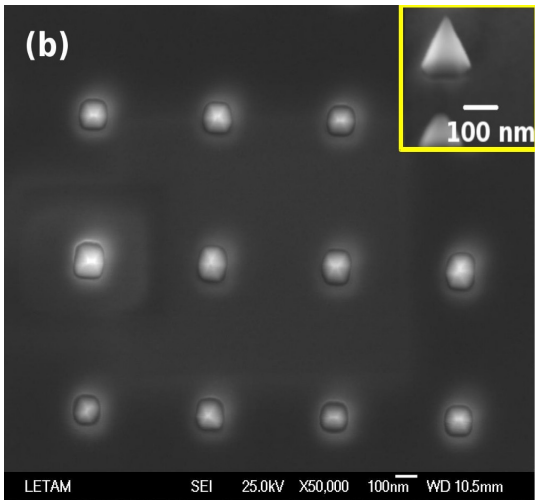



**Fig. 2.25** – Vue au MEB agrandie sur les nanostructures de GaN (épaisseur nominale = 400 nm)

Une vue au MEB sur les nanostructures de GaN est visible sur la figure 2.25. Le GaN est sélectivement épitaxié sous la forme de pyramides à base hexagonale inscrite dans un carré de côté 100 nm correspondant à celui des ouvertures du masque. Ces pyramides sont délimitées par six facettes appartenant à la famille de plans {1$\underline{1}$01}. L'absence de croissance latérale est confirmée pour les deux couches: les structures épitaxiées restent confinées à l'intérieur du masque. Les facettes {1$\underline{1}$01} du GaN sont les plus stables [Beau01] et lors de l'épitaxie la vitesse de croissance suivant l'axe **c** est plus importante que celle des facettes {1$\underline{1}$01}. Ceci est schématisé sur la figure 2.26: il en résulte qu'une fois les pyramides formées, celles-ci deviennent très stables et leurs

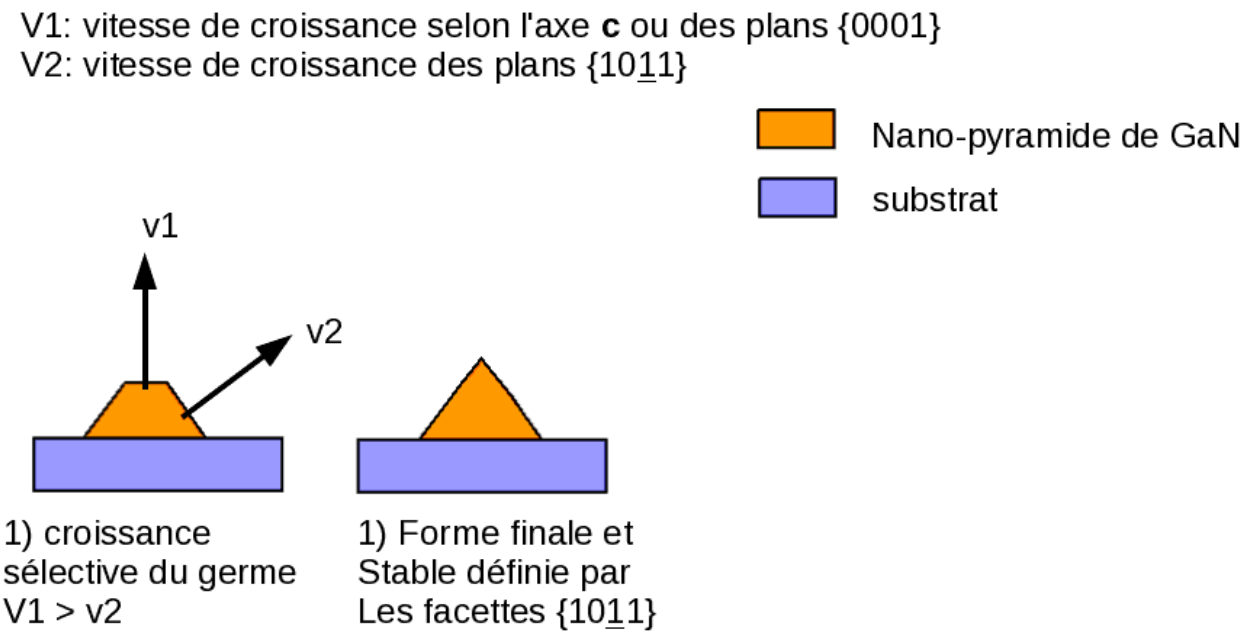



**Fig.2.26** – Vitesses de croissance des différents plans cristallographiques des nano-pyramides de GaN épitaxiées sélectivement.

dimensions ne changent plus même si l'on augmente grandement le temps de croissance [Beau98b]. Cet effet cristallographique limitant la taille des structures dans le temps (durant la croissance) est décrit dans la littérature concernant la SAG du GaN [Asak98], [Hira98], [hira00]. Cependant peu d'études ont été reportées sur la croissance de nano-pyramides par épitaxie sélective. Les images de microscopie à force atomique visibles sur la figure 2.27 révèlent la morphologie de surface de la couche nanostructurée. La mesure est effectuée sur la couche d'épaisseur nominale de 400 nm dans une zone contenant les nanostructures. Le masque de silice a été attaqué au préalable afin de dégager complètement les nano-pyramides de GaN. Sur l'image du haut on distingue la couche extérieure de 470 nm de hauteur entourant une zone carrée enterrée qui contient les structures. Cette zone correspond à l'emplacement du masque où se trouvent les nano-pyramides de GaN alignées selon le motif du masque. Leur hauteur moyenne est de 100 nm, ce qui est plus petit d'un facteur supérieur à 4 par rapport à la couche de GaN qui les entoure. Les structures épitaxiées sont donc confinées au fond de la zone enterrée dans la couche car leur dimension selon l'axe de croissance (hauteur des pyramides) atteint rapidement une valeur finie (stabilité des plans de la famille {1$\underline{1}$01}) inférieure à l'épaisseur nominale déposée loin des masques. Les effets cristallographiques jouent donc un rôle prédominant lorsque la taille des zones épitaxiées sélectivement sont submicrométriques. Nous allons voir que l'on peut attribuer cela à la prédominance des effets de migration de surface lors de la croissance par NSAG et que la diffusion en phase vapeur intervient

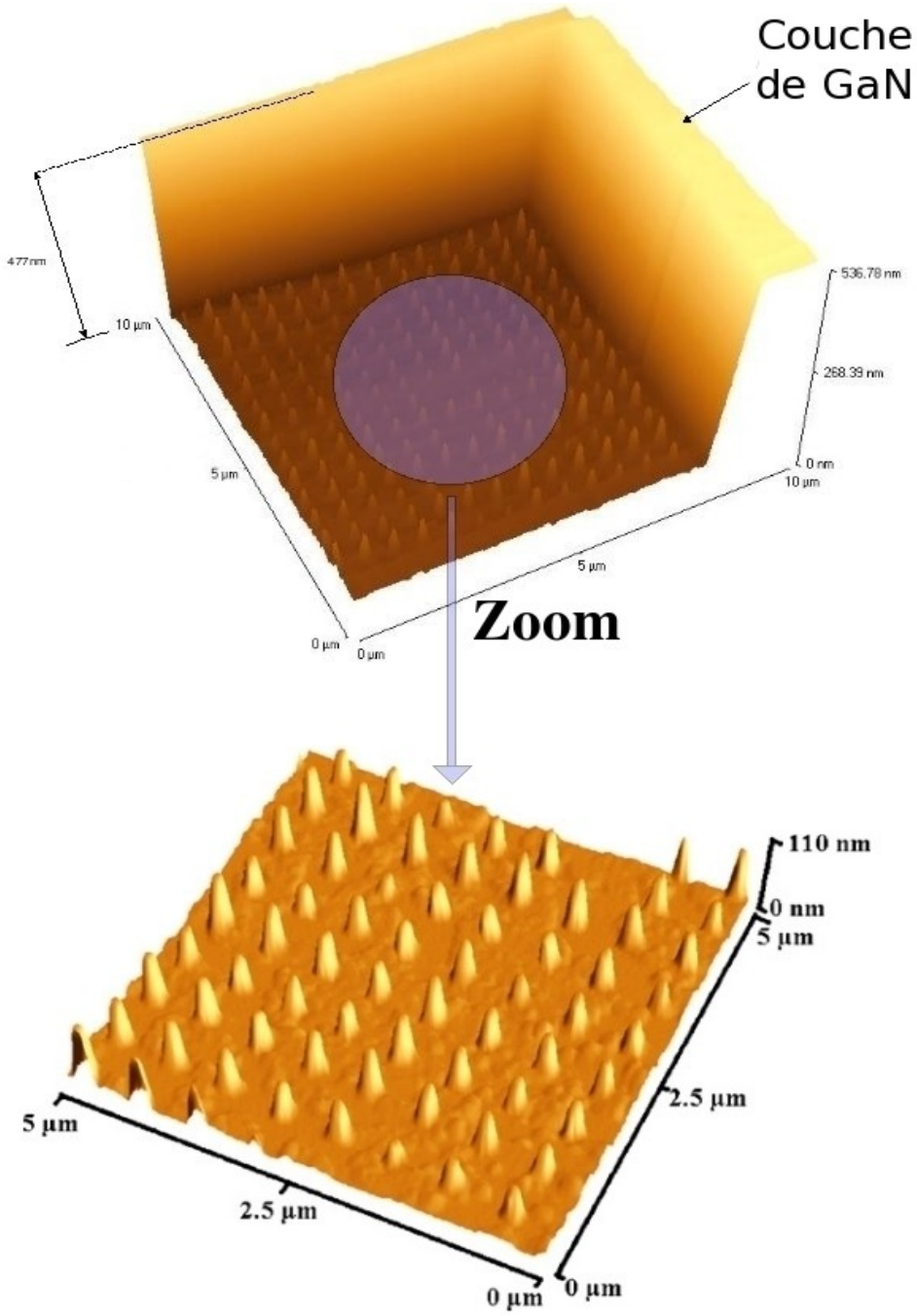



**Fig. 2.27** - Images AFM en 3 dimensions d'une couche nanostructurée de GaN par NSAG

de façon moins dominante à cette échelle. Sur l'image du bas de la figure 2.27 se trouve une autre image AFM donnant une vue agrandie sur une partie de la matrice de nano-pyramides. Le rapport entre la hauteur et la largeur de base moyennes d'une nano-pyramide et proche de l'unité de par leur géométrie définie par les facettes {10$\underline{1}$1} [Fu03]. Leurs dimensions présentent une bonne homogénéité. L'homogénéité des structures épitaxiées est caractérisée de façon quantitative dans la partie suivante.

### 2.3.5 Homogénéité des nanostructures

Il faut préciser que la mesure par microscopie à force atomique ne permet pas d'accéder directement à la valeur de la largeur des nanodots (notée L) à cause de la taille de la pointe comparée à la largeur d'une pyramide. Les pointes utilisées jusqu'ici sont de taille standard et demeurent trop grandes pour caractériser parfaitement des structures aussi petites que celles étudiées dans ce travail. Le signal AFM est en effet convolué avec la pointe et des valeurs de L deux fois trop élevées sont mesurées comme on peut le constater sur la figure 2.28. Les valeurs de L peuvent être cependant obtenues grâce aux images MEB à haute résolution. La hauteur des structures est quant à elle mesurable par AFM sans être confronté à un quelconque problème de convolution comme les mesures l'ont montré. Un jeu de pyramides de GaN est donc choisi sur l'échantillon et les valeurs de H sont déduites par la microscopie à force atomiques et celles de L par la microscopie électronique à balayage. Une figure de mérite de la technologie développée lors de cette thèse peut être alors établie par la microscopie à force atomique et électronique à balayage en procédant aux mesures dimensionnelles de toutes les nano-pyramides de GaN provenant d'un même masque. En effet l'homogénéité des dimensions des nano-structures épitaxiées est un bon indicateur de la qualité du procédé technologique développé. Il est alors intéressant de mesurer la hauteur et la base de chaque pyramide et d'en déduire les écarts-types correspondants. L'image AFM sur la figure 2.28 correspond à une zone contenant des nano-structures de GaN, et la ligne verte correspond au profil mesuré qui passe par le centre de chaque nano-pyramide. Sur le graphique de la figure 2.29

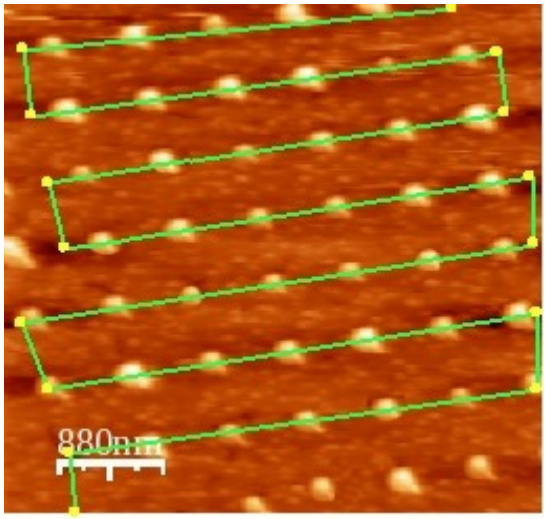



**Fig. 2.28 -** Image AFM d'une couche de GaN nano-structurée. La ligne verte correspond au profil mesuré visible sur la figure 2.29.

sont reportées les hauteurs et les largeurs (respectivement en bleu et en rouge) de toutes les nano-pyramides (indexées de 1 à 41) situées sur la ligne verte de l'image AFM précédente. Cette étude statistique nous permet d'obtenir les valeurs moyennes de H et L pour un jeu de 41 nano-pyramides épitaxiées dans un même masque. On peut noter la corrélation entre les valeurs moyennes de H et L: celles-ci sont pratiquement égales pour une même pyramide. En effet, de part la structure cristalline du GaN, les six facettes {1101} font un angle de 61,97° avec la base de la pyramide

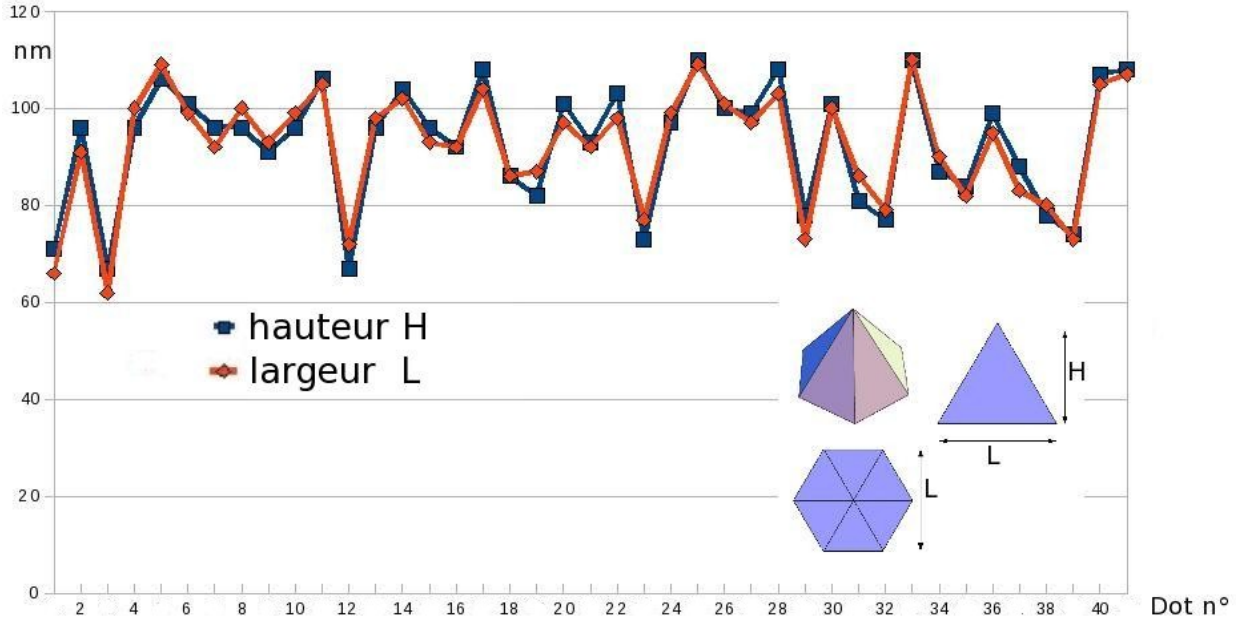



**Fig.2.29** - Répartition des hauteurs et largeurs des nano-pyramides de GaN correspondant au profil MFA de la figure 2.28

| Grandeur géométrique (nm) | Valeur moyenne (nm) | Écart-type (nm) |
|---|---|---|
| H | 83 | 12 |
| L | 88 | 12 |

**Tab 2.1** - Répartition des hauteurs et largeurs des nano-pyramides de GaN correspondant au profil MFA de la figure 2.28

de la pyramide située dans le plan {0001}. Ainsi ce rapport H/L est très proche de 1, théoriquement égal à 0.94. Le rapport des valeurs moyennes H/L mesuré de 0,94 est en excellent accord avec la structure cristalline du GaN [Beau98a]. D'autre part on remarque une certaine fluctuation de ces grandeurs traduisant une variation des dimensions des nano-pyramides autour de valeurs moyennes. Ces variations sont quantifiées dans le tableau 2.1. L'écart-type est de l'ordre de 12 nm pour la hauteur comme pour la largeur des nano-pyramides. Rappelons que dans les conditions de

croissances utilisées les structures restent confinées à l'intérieur du masque sans croissance latérale au-dessus de celui-ci . Leur dimensions sont alors définies essentiellement par celles des nano-ouvertures. L'inhomogénéité des dimensions des nano-pyramides peuvent être raisonnablement liées à celle des nano-ouvertures dans le masque de silice. Il existe en effet une certaine marge d'erreur lors de la définition des motifs dans le masque par lithographie électronique. Lors d'une croissance structurée à cette échelle, le moindre défaut du masque (profil du trou, variation de quelques nanomètres, ou masque pas assez ouvert) va jouer directement sur la morphologie du germe nano-épitaxié. L'écart-type sur la largeur des ouvertures créées dans le masque lors de la lithographie électronique est de 10 nm, et est pratiquement égal à celui des dimensions des nanostructures.

### 2.3.6 Dynamique de croissance et limitation du modèle VPD

L'indépendance de la taille des nano-pyramides par rapport à l'épaisseur $e_0$ de la couche déposée loin du masque est mise en évidence sur les profils AFM représentés sur les figure 2.30a et b. Des lignes de profils AFM sont tracées le long d'une zone nanostructurée pour chacune des deux couches d'épaisseur $e_0$ = 200 et 400 nm. L'homogénéité des nanostructures est mise en évidence. Notons que des effets SAG sont présents: on remarque en effet une surcroissance de 70 nm de la couche aux bords de la zone nanostructurée sur les profils. Il y a donc un effet SAG dû à la diffusion en phase vapeur qui n'a aucune influence sur la morphologie des nanostructures mais seulement sur la couche aux alentours. Afin de mieux comprendre cela rappelons que dans ces conditions de croissances le rapport D/k du TMGa est de 13 µm, valeur comparable à celle du côté du masque carré de silice contenant les nano-ouvertures. Les espèces réactives ne réagissent pas sur le masque et retournent dans la phase vapeur et la sélectivité est parfaite. Ainsi une surcroissance est formée aux abords du masque lors de l'épitaxie. Il faut maintenant décrire la croissance dans les nano-ouvertures. Il est raisonnable de penser que les espèces actives de la phase gazeuse jouent un rôle nettement moins prédominant dans la croissance des nanostructures. Cette hypothèse est appuyée par le fait que la valeur du D/k du TMGa est du même ordre de grandeur que les dimensions du masque et que le facteur de remplissage du masque est faible. Ainsi les espèces actives de la phase gazeuse « ne voient pas » les nano-ouvertures et diffusent au loin du masque

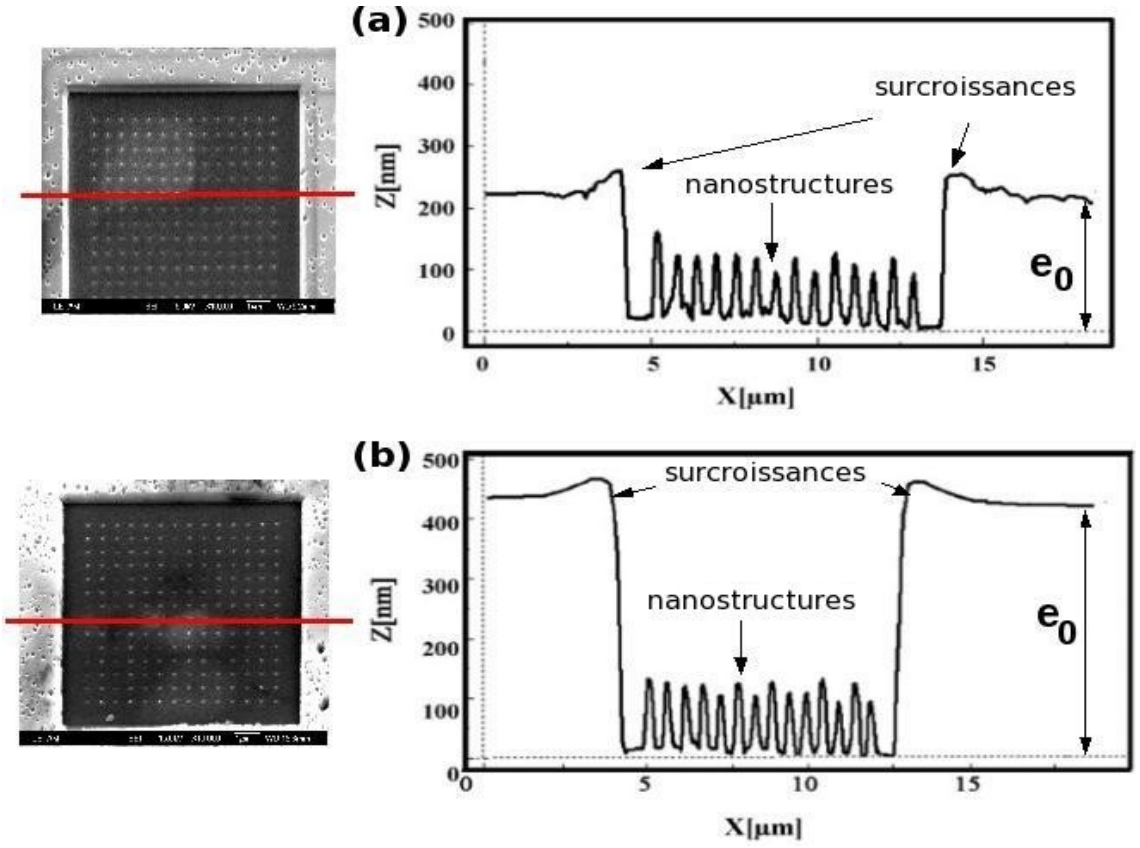



**Fig. 2.30 -** Lignes de profils MFA le long d'une zone nanostructurées pour des couches d'épaisseur nominale de 200 nm (a) et de 400 nm (b)

sans contribuer à l'épitaxie des nanostructures. La croissance dans les ouvertures est alors majoritairement liée à la diffusion de surface des espèces actives sur le masque dont nous n'avons pas encore parlé jusqu'ici. Nous avons vu en effet dans le premier chapitre que lorsque la longueur de diffusion moyenne des espèces actives est du même ordre de grandeur que les dimensions du masque, ce sont les effets de diffusion de surface qui prédominent lors de la croissance sélective. C'est le cas ici, et les effets cristallographiques (facettes lisses des nano-pyramides) ne font que confirmer cette hypothèse. Ce phénomène est décrit dans la littérature: certaines études ont montré par simulation et expérimentation le rôle important de la diffusion de surface lors de l'épitaxie sélective à une échelle submicrométrique [Anil06]. Il reste cependant beaucoup de travail à effectuer afin de mieux comprendre et modéliser la croissance à cette échelle. La diffusion de surface est beaucoup plus délicate à prendre en compte dans un modèle de simulation. Des phénomènes complexes tels que les effets cristallographiques (apparition de facettes) qui déterminent la forme finale des nanostructures sont difficiles à modéliser. Pour illustrer ce qui vient d'être décrit une simulation a été réalisée par le 3-5 lab en utilisant à nouveau le modèle VPD

standard pour retrouver le profil d'une couche de GaN épitaxiée par NSAG au niveau du masque. Le profil simulé et celui de la couche de GaN structurée (profil expérimental) correspondante sont visibles sur la figure 2.31. Le modèle permet de retrouver les effets SAG de surcroissance aux bords du masque dus aux effets de diffusion en phase vapeur. Cependant le profil calculé ne fait pas apparaitre les nanostructures car nous avons volontairement omis de prendre en compte les nano-ouvertures. Si cela avait été fait, le modèle VPD aurait calculé des profils de surcroissance erronés à l'intérieur des nano-ouvertures car il ne prend pas en compte les effets de diffusion de surface et cristallographiques.

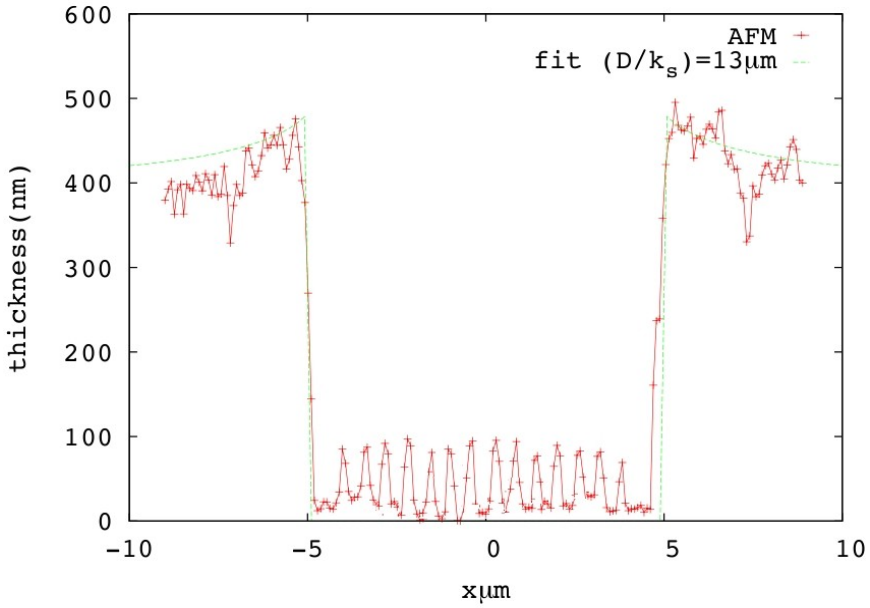



**Fig. 2.31** - Simulation par le modèle VPD de la croissance NSAG aux bords du masque

## Conclusion du chapitre 2

L'épitaxie sélective du GaN sur pseudo-substrat de GaN a été obtenue dans notre chambre de croissance EPVOM à l'échelle micrométrique puis nanométrique. L'optimisation des conditions de croissance et du masquage a permis d'obtenir dans un premier temps des résultats à l'état de l'art en matière d'épitaxie sélective à l'échelle micrométrique (SAG). La sélectivité s'est avérée parfaite pour des masques rectangulaires en silice de largeur inférieure ou égale à 60 µm. Les micro-structures de GaN sous forme de rubans obtenues présentent une surcroissance proportionnelle à la largeur du masque conformément aux lois de diffusion en phase vapeur gouvernant la SAG. Les

profils de ces structures ont été simulés numériquement avec le modèle « Vapor Phase Diffusion », ce qui a permis d'obtenir la valeur du coefficient de diffusion latérale du TMGa de 13 µm dans nos conditions. Une travail préliminaire de la SAG du GaN sur substrat de silicium (111) a été effectué dans lequel la sélectivité a été obtenue. L'extension de la SAG au domaine nanométrique a été ensuite obtenue avec succès donnant naissance au concept de NSAG. La technique de lithographie électronique a permis d'obtenir des rangées d'ouvertures carrées de côté 100 nm dans les masques de silice. La sélectivité s'est avérée parfaite et le GaN épitaxié a pu être nano-structuré sous la forme de rangées de pyramides de base hexagonale délimitées par six facettes appartenant à la famille de plans {11$\underline{2}$01}. Avec les conditions de croissance utilisées, ces structures restent confinées dans le masque et ne croissent pas latéralement au dessus de celui-ci. Ainsi la largeur de la base hexagonale des nano-pyramides est définie par celle des nano-ouvertures dans la silice. En conclusion, la technique NSAG a été mise en œuvre avec succès et a permis l'épitaxie sélective de nanostructures de GaN sur pseudo-substrat de GaN. Une fois ce travail de mise en œuvre effectué, la NSAG du GaN sur substrats désaccordés peut être entreprise. C'est l'objet du chapitre 3 qui traite de la croissance de nanostructures de GaN sur substrats de carbure de silicium (SiC) et pseudo-substrats de nitrure d'aluminium (AlN).

# Chapitre 3

# Nano-hétéro-épitaxie sélective du GaN sur substrat de SiC-6H et pseudo-substrat d'AlN

Rappelons la motivation de ce troisième chapitre. Dans le précédent, l'étude a porté sur la croissance sélective de nanostructures de GaN par homo-épitaxie. Cela a permis de s'affranchir des effets liés à l'hétéro-épitaxie et de se concentrer uniquement sur les conditions de croissance propices à l'élaboration des nanostructures. Il s'agit maintenant d'étudier la croissance sélective de nanostructures de GaN sur substrats désaccordés, le carbure de silicium de polytype 6H (SiC-6H) et le nitrure d'aluminium (pseudo-substrat d'AlN). Les effets dus à l'hétéro-épitaxie (désaccord de maille, différence de coefficient d'expansion thermique entre la couche et le substrat, morphologie de surface du substrat) sur la croissance sélective des nanostructures doivent faire l'objet d'une étude approfondie. L'un des objectifs de la technique NSAG est la diminution de la contrainte résiduelle et de la densité de dislocations dans la couche par la nano-structuration de la croissance. C'est dans ce contexte que se situe l'étude décrite dans ce troisième chapitre. La croissance de nano-hétéro-structures de GaN sur substrats SiC-6H et pseudo-substrats d'AlN est obtenue à partir des conditions de croissance obtenues lors de l'étude décrite dans le chapitre précédent. Les conditions de croissances sont ensuite modifiées afin d'étudier leur influence sur la morphologie des couches nano-hétéro-épitaxiées. On se propose en effet de trouver certains degrés de liberté permettant d'influencer sur la taille des nano-structures. Nous cherchons en particulier à mettre en œuvre le concept de Nano-ELO (Nano Epitaxial Lateral Overgrowth). En somme nous cherchons à trouver comment tendre vers soit une croissance nano-structurée dont la taille est parfaitement définie par les ouvertures dans le masque soit vers une croissance qui s'étend latéralement au-dessus du

masque. Dans cette étude le motif définit dans le masque contient également des nano-ouvertures sous formes de bandes. Ces dernières permettent l'épitaxie sélective de structures de GaN dont une seule dimension est nanométrique (nous parlerons alors de nanoridge de GaN, terme anglophone utilisé pour nommer une structure en forme de bande dont la largeur est de dimension nanométrique et la longueur de dimension micrométrique). Il est en effet intéressant d'étudier les effets liés à l'hétéro-épitaxie (contrainte, propagation des dislocations) lorsque la croissance est nano-structurée dans une seule dimension. L'AFM et le MEB ont permis les caractérisations morphologiques des couches nano-hétéro-épitaxiées sur substrat de SiC et pseudo-substrat d'AlN. La cathodoluminescence, la microscopie Raman et la Microscopie Électronique en Transmission (MET) ont permis les caractérisations optiques et structurales des couches épitaxiées sur substrat de SiC.

## 3.1 Le nouveau masque.

Comme nous venons de le mentionner dans le paragraphe d'introduction, ce chapitre décrit l'étude de la croissance sélective de nanostructures de GaN sur substrat de SiC-6H et pseudo-substrat d'AlN. Une première partie consacrée à la description des substrats et du nouveau masque utilisé pour l'épitaxie sélective du GaN est donnée maintenant.

Les motifs définis dans le masque utilisés lors de l'étude faisant l'objet du chapitre 2 ont été modifiés. Ce nouveau masque contient maintenant des ouvertures en bandes en plus des ouvertures carrées. Un cliché MEB d'un masque dans lequel sont visibles les ouvertures précédemment décrites est montré sur la figure 3.1. Ces nouveaux motifs permettent d'étudier la croissance sélective de structures de GaN qui ne possèdent qu'une seule dimension de grandeur submicrométrique. Quand la croissance est nano-structurée en étant confinée spatialement dans les deux dimensions du plan (croissance sélective dans les ouvertures carrées), nous avons utilisé le terme anglophone *nanodot(s)* (ou nano-pyramide(s)) pour nommer l'objet épitaxié. Dans ces nouvelles ouvertures décrites ici, on s'attend naturellement à obtenir des bandes de GaN. Pour plus de clarté dans ce manuscrit, nous désigneront les bandes de GaN par le terme anglophone *nanoridge(s)*. Il sera donc question de croissance sélective de *nanodots* et de *nanoridges* de GaN dans la suite de ce manuscrit. La croissance sélective de bandes de GaN de dimensions micrométriques a fait l'objet de nombreuses études ([Akas98], [Hide07], [Kita95] pour n'en citer qu'une partie) dont l'intérêt est décrit dans le chapitre 1. Cependant très peu d'études sur la croissance de bandes de largeur submicrométrique, ou nanoridges, ont été entreprises. Ceci justifie

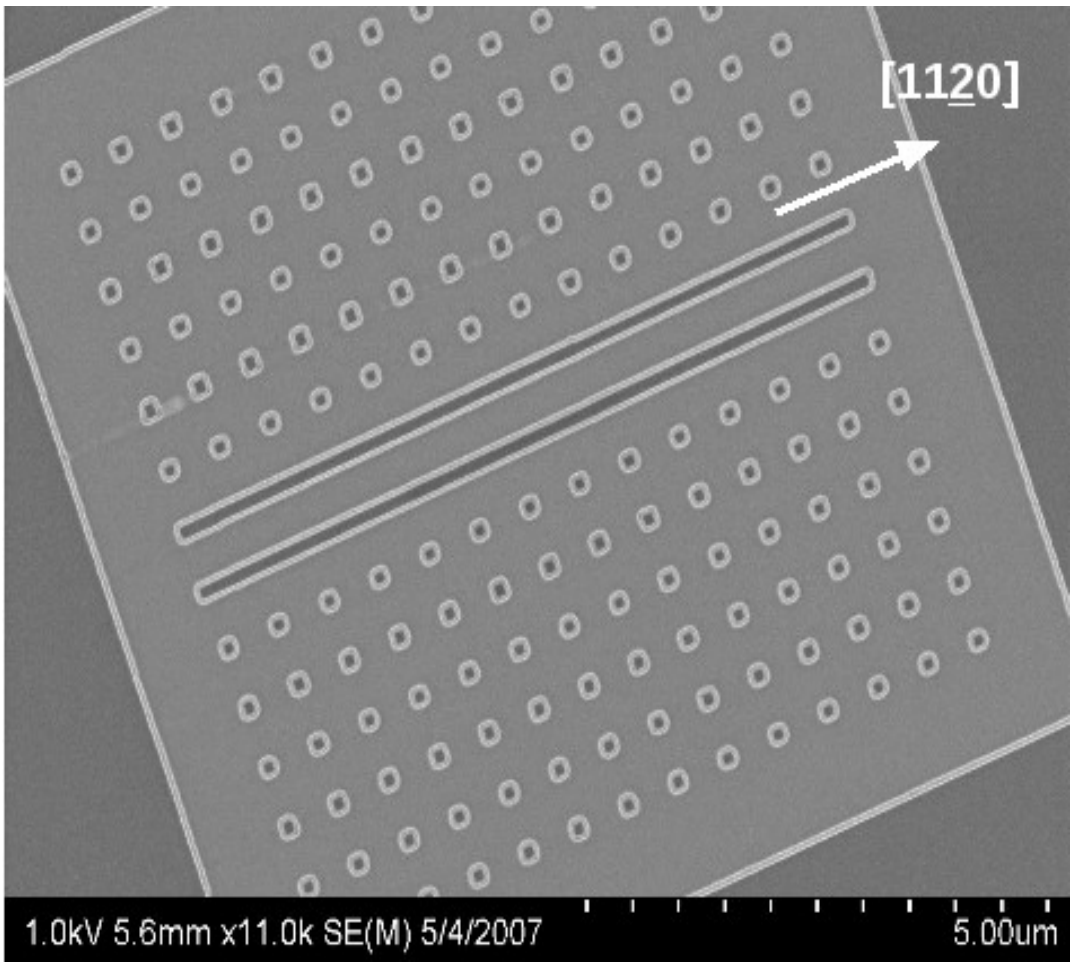



**Fig. 3.1 -** Cliché MEB d'un masque avec les nouveaux motifs déposé sur substrat de SiC. Les ouvertures en bandes sont alignées selon l'axe cristallographique [11$\bar{2}$0].

le choix des motifs définis dans le masque dont il est question dans ce chapitre. Le procédé de fabrication des masques reste le même que celui décrit dans le chapitre 2. Les ouvertures carrées ont toujours un côté de 100 nm. Les ouvertures en bande ont quant à elles une largeur de 120 nm pour une longueur de 7600 nm. Ces dernières peuvent être orientées selon plusieurs directions cristallographiques sur le substrat: parallèlement à l'axe [11$\bar{2}$0] ou parallèlement à l'axe [01$\bar{1}$0]. En effet ces deux directions ne sont pas équivalentes: elles diffèrent l'une de l'autre de par leur orientation par rapport à la maille hexagonale du substrat comme il est schématisé sur la figure 3.2. Nous verrons que l'orientation cristallographique des ouvertures en bande a une influence directe sur la morphologie des nanostructures épitaxiées sélectivement. A titre d'exemple, les bandes définies dans le masque dont le cliché MEB est montré sur la figure 3.1 sont orientées selon l'axe [11$\bar{2}$0]. La silice est toujours l'élément constitutif du masque et son épaisseur reste inchangée avec une valeur nominale de 100 nm.

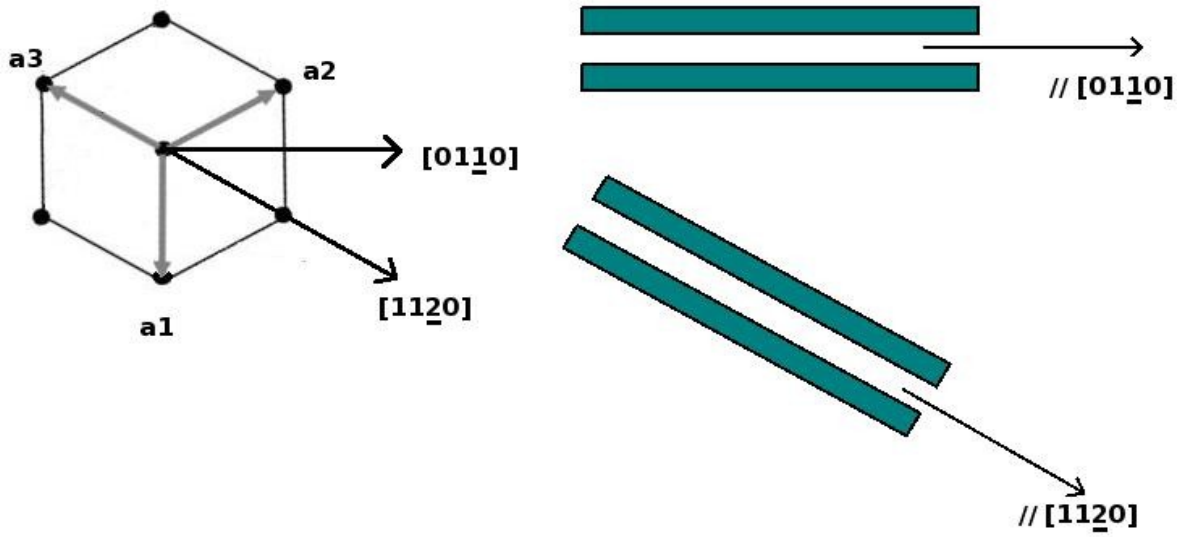



**Fig. 3.2** – Schématisation des deux orientations possibles des nano-ouvertures en bandes selon les axes cristallographiques du substrat.

## 3.2. Hétéro-épitaxie sélective de nanostructures de GaN sur SiC-6H

### 3.2.1 Le choix du substrat

Le SiC est un cristal présentant du polymorphisme : le *polytypisme*. Le changement de la séquence d'empilement des atomes n'intervient que dans une seule direction spécifique du cristal. Cette propriété spécifique au SiC permet une variation du réseau cristallin et des dizaines de polytypes de SiC existent. Toutefois seuls trois de ces polytypes sont produits en raison de leur stabilité. Ils sont appelés SiC-6H, SiC-4H et SiC-3C (les lettres H et C font référence à la symétrie du cristal, H pour hexagonale et C pour cubique). La plupart des propriétés physiques de ces trois polytypes sont identiques sauf pour les propriétés électroniques. Pour les composants électroniques chaque polytype possède des avantages propres. Par exemple, le 4H est un bon candidat pour l'élaboration de composants à fortes puissances (ex. dans la distribution de courant à très haute tension) et les hautes températures (ex. dans les moteurs de voitures ou d'avions). Les différents réseaux de Bravais de plusieurs polytypes de SiC sont représentés sur la figure 3.3. Le chiffre devant la lettre (C ou H pour cubique ou hexagonal) indique le nombre de couples de plans atomiques Si-C nécessaires afin de compléter une séquence complète d'empilement formant la maille élémentaire. Ainsi dans le polytype 6H, six couples de plans atomiques Si-C sont nécessaires afin de compléter la maille élémentaire du cristal. Notons que d'autres types

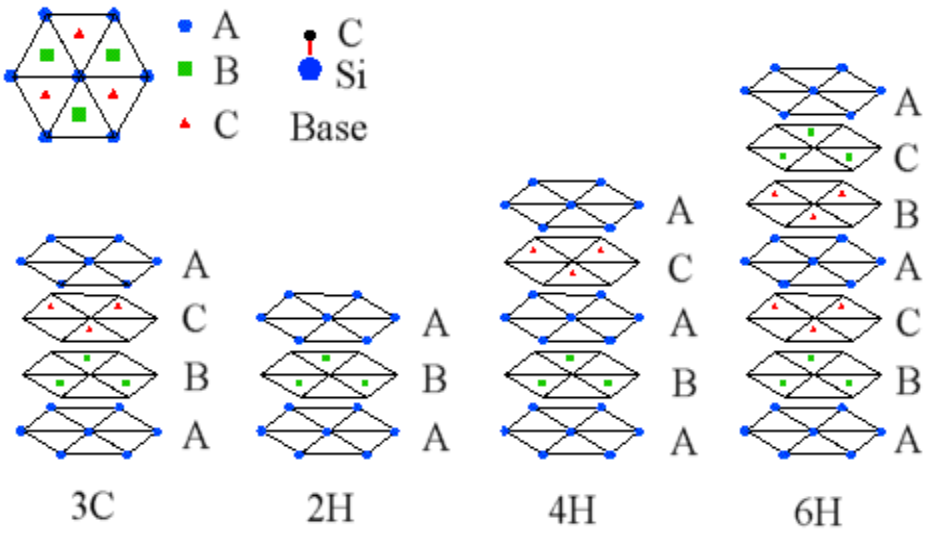



**Fig. 3.3** – Réseau de Bravais des différents polytype de SiC.

| | SiC-4H | SiC-6H |
|---|---|---|
| a (Å) | 3,08 | 3,08 |
| c (Å) | 10,05 | 15,12 |

**Tab. 3.1** – paramètres de mailles des polytypes hexagonaux 4h et 6H de SiC

d'empilements sont possibles pour le type 6H, d'où l'ajout d'un chiffre indiciel: $6H_{1.}$ Les paramètres de maille des cristaux de SiC hexagonaux 4H et 6H qui sont les plus communément utilisés sont donnés dans le tableau 3.1. Le SiC-4H et 6-H ont le même paramètre de maille **a**. Ainsi ils offrent le même désaccord de maille avec le GaN. Les substrats de SiC utilisés dans cette étude sont achetés à la société Novasic. Nous avons opté pour le substrat de SiC-6H pour sa disponibilité en substrats 2 pouces et pour sa qualité de surface exceptionnelle [Shis07]. La morphologie de surface des substrats de SiC utilisés dans cette étude fait l'objet de caractérisations par AFM dans la partie suivante de ce manuscrit. Notons que le polytype 4H aurait tout aussi bien convenu à notre étude car la qualité des substrats disponibles est identique à celle de ceux du polytype 6H.

Les valeurs des paramètres de maille et des coefficients d'expansion thermique à T=300K et T=1273 K (1000°C) des matériaux GaN et SiC-6H sont relevées dans le tableau 3.2. Lorsque le GaN est épitaxiée sur SiC, les premières couches s'adaptent au substrat de façon à ce que le GaN soit en compression car à la température de croissance le paramètre **a** du GaN est supérieur à celui du SiC. Au-delà de plusieurs nanomètres la couche de GaN se relaxe et des dislocations sont

| | GaN (0001) | 6H-SiC (0001) |
|---|---|---|
| Paramètre de maille a (300 K) Å | 3,189 | 3,080 |
| Paramètre de maille a (1273 K) Å | 3,210 | 3,090 |
| Diff. paramètre de maille/GaN (à 300 K suivant l'axe **a**) | - | -3.4% |
| Coeff. d'expansion thermique $\frac{\Delta(a)}{a}$ (x $10^{-6} K^{-1}$) | 5,59 | 4,34 |
| Coeff. d'expansion thermique $\frac{\Delta(c)}{c}$ (x $10^{-6} K^{-1}$) | 3,17 | 4,74 |

**Tab. 3.2** – Différences entre les paramètres de maille et les coefficients d'expansion thermique du GaN avec le SiC [Kami98, Koso90]

formées: elles sont le résultat de la relaxation des contraintes dues au désaccord de maille. Lors du refroidissement post-croissance (de 1000 °C à la température ambiante, à titre d'exemple), le paramètre de maille **a** du GaN diminue plus vite que celui du SiC à cause de son coefficient d'expansion thermique supérieur. Cela induit une contrainte thermique en tension dans la couche de GaN épitaxiée sur SiC [Akas97]. Cette contrainte en tension induite par le refroidissement est à l'origine de défaut dans la couche de GaN dans laquelle des fissures (ou crack) apparaissent. C'est dans ce contexte que la NSAG est une technique très intéressante pour l'épitaxie du GaN sur SiC. Comme il est décrit dans le chapitre 1, les contraintes emmagasinées dans la couche épitaxiée par NSAG peuvent se libérer de façon tridimensionnelle grâce aux facettes libres des nanostructures. La NSAG est dès lors une technique très intéressante pour l'épitaxie du GaN sur SiC. Elle permet à la contrainte due au désaccord de maille et la contrainte thermique de se relaxer de façon élastique et d'éviter ainsi la formation de dislocations et de fissures dans la couche épitaxiée. Le substrat de SiC s'avère ainsi un substrat de choix pour l'étude de la NSAG du matériau GaN.

### 3.2.2 Caractérisation des substrats

Des images AFM (à gauche) et MEB (à droite) du substrat de SiC-6H sont présentées sur la figure 3.4. Des modulations sur la surface sont visibles sur l'image AFM. Elles sont réparties deux familles. Une de petites périodes, de largeur moyenne égale à 20 nm et parallèles à l'axe

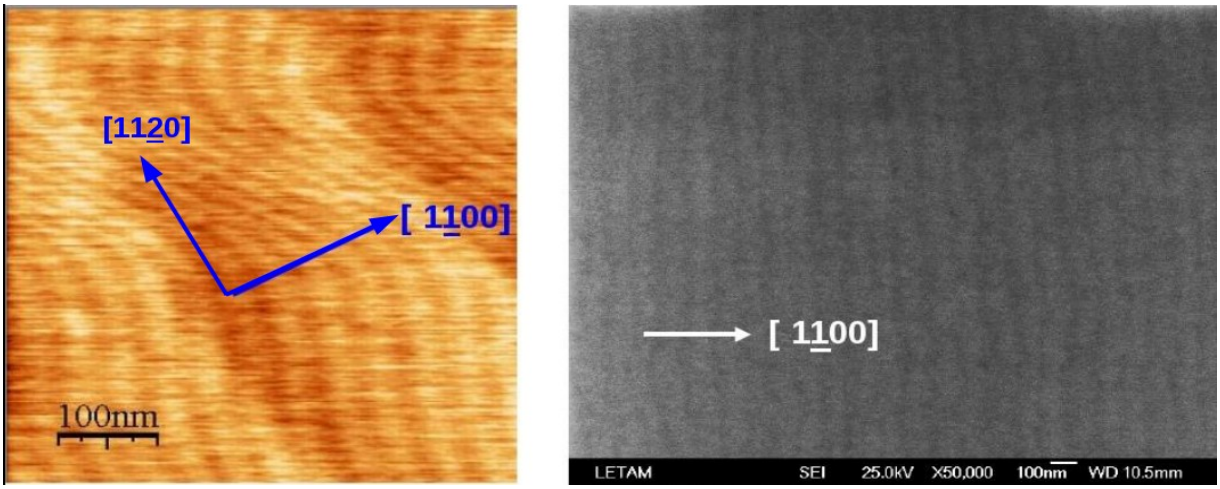



**Fig.3.4 -** Images AFM (à gauche) et MEB (à droite) d'un substrat de SiC-6H

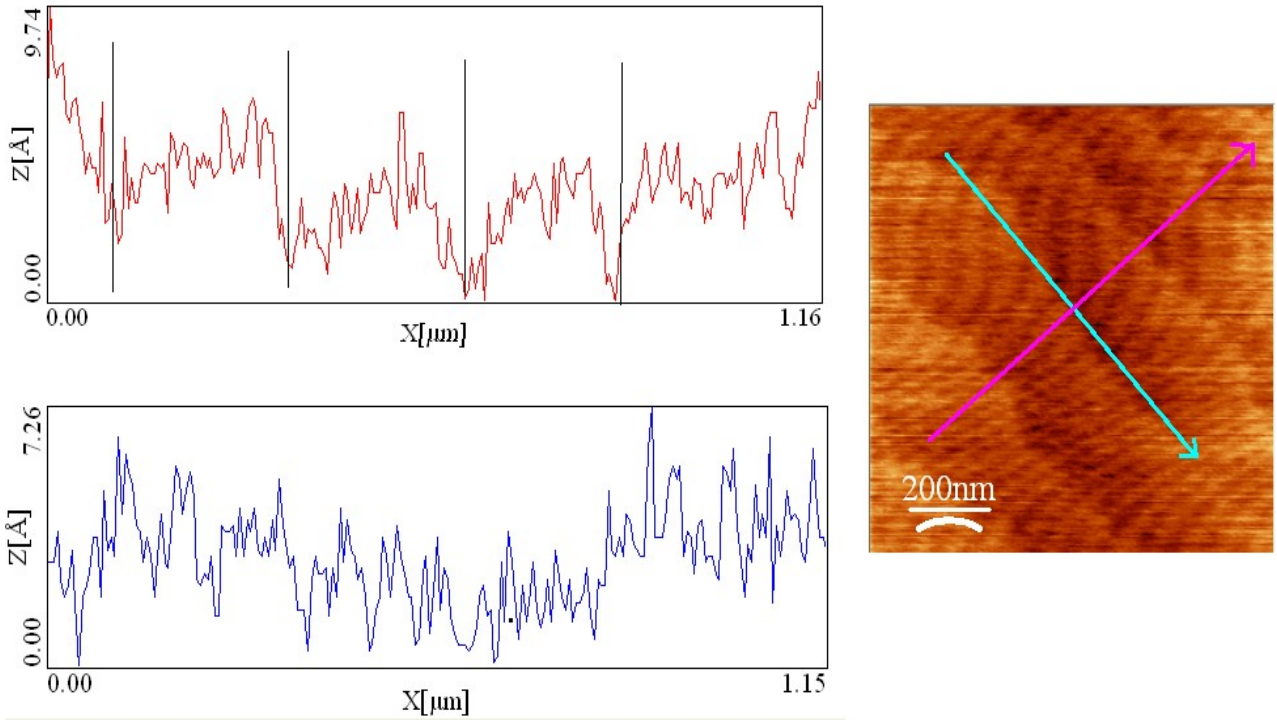



**Fig.3.5 -** Profils AFM mesurés sur un substrat de SiC. Le profil rouge provient de la mesure effectuée le long de la flèche mauve (// axe [11$\underline{2}$0]) sur l'image AFM de droite, et le profil bleu provient de la la mesure effectuée le long de la flèche bleue (// à l'axe [1$\underline{1}$00]). Les marches atomiques de hauteur moyenne égale à 2,5 Å sont repérables.

Cristallographique [11$\underline{2}$0]. Une autre de grandes de période, de largeur moyenne allant de 100 à 200 nm suivant l'emplacement sur le substrat et parallèles à l'axe cristallographique [1$\underline{1}$00]. Les grandes modulations sont également visibles sur l'image MEB. Ces modulations correspondent à des

marches atomiques sur la surface du substrat de SiC. Elles sont repérables sur les profils extraits des images AFM visibles sur la figure 3.5. Le profil rouge du haut correspond à une mesure le long de la flèche mauve perpendiculaire aux marches de grande largeur. Le profil bleu du bas correspond quant à lui à une mesure le long de la flèche bleue perpendiculaire aux marches de petite largeur. Les deux familles de marches ont une même hauteur moyenne de 2,5 Å. Ces marches atomiques témoignent de la très bonne qualité de la surface des substrats de SiC préparés par la société Novasic dont les travaux ont fait l'objet de publications scientifiques [Halli96, Vice02]. Nous allons voir par la suite que ces marches atomiques sur la surface du substrat de SiC vont influencer la croissance du GaN de façon évidente.

### 3.2.3 Croissance de nano-hétéro-structures de GaN sur SiC-6H: influence de la pression dans le réacteur et caractérisation morphologique

Évoquons à nouveau le double intérêt de l'approche technologique développée dans ce travail de thèse: il est envisageable via les conditions de croissances de favoriser soit l'épitaxie de nanostructures dont la forme et les dimensions sont définies par les ouvertures du masque, soit de favoriser leur croissance latérale au-dessus du masque pour les amener à coalescer mettant ainsi en œuvre le concept de nano-ELO. C'est dans cette optique qu'est menée la recherche de paramètres expérimentaux permettant de modifier le mode de croissance des nanostructures de GaN épitaxiées sélectivement sur SiC. Le point de départ est de conserver les mêmes conditions de croissance décrites dans le chapitre 2 qui permettent une épitaxie sélective de nanostructures de GaN exclusivement confinées dans les ouvertures du masque. Rappelons à nouveau ces conditions:

- Une pression de réacteur de 100 Torr.
- Une vitesse de croissance relativement lente: 200 nm/h, afin d'assurer la sélectivité.
- Une température de 1000°C.
- Un gaz vecteur composé exclusivement d'azote.
- Un rapport V/III de 4000.

Deux images MEB de nanostructures de GaN épitaxiées sélectivement sur substrat de SiC-6H par NSAG d'épaisseurs nominales 200 nm et 400 nm sont présentées respectivement sur les figures 3.6a et 3.6b. Seul le temps de dépôt diffère entre les deux couches: une heure pour la couche d'épaisseur

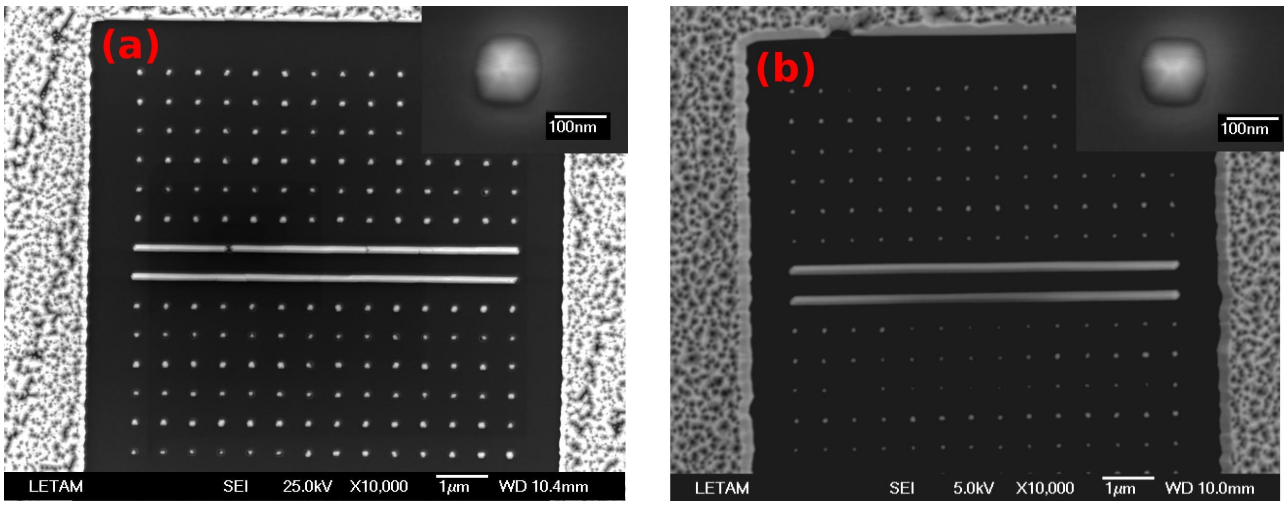



**Fig.3.6** - Clichés MEB de couches de GaN épitaxiées par NSAG sur substrat de SiC d'épaisseur nominale 200 nm (a) et 400 nm (b)

nominale de 200 nm et deux heure pour celle de 400 nm. La croissance nanostructurée de GaN confinée dans les ouvertures est observée sur les deux échantillons et les dimensions des germes épitaxiés sélectivement restent inchangées lorsque le temps de dépôt est multiplié par deux. On remarque que la couche de GaN épitaxiée en dehors des zones masquées présente une morphologie de surface très perturbée. Ceci est attribué au faible coefficient de mouillage entre le GaN et le SiC [Nish00]. Les nano-pyramides sont constituées par six facettes de la famille de plan {10$\underline{1}$1}. Ces dernières sont bien définies et sont visibles dans l'encadré figurant dans la partie supérieure droite des images MEB 3.6a et 3.6b. On remarque également la croissance de nanoridges de GaN confinés dans les ouvertures en bandes. Ces nanoridges sont alignés dans la direction [11$\underline{2}$0] qui correspond à celle des nano-ouvertures en bande. La figure 3.7 correspond à un agrandissement au MEB des nanostructures de GaN provenant de la figure 3.6b (couche d'épaisseur nominale de 400 nm). L'échantillon est tilté de 25° faisant apparaître de manière évidente les facettes très lisses des nanoridges. A l'instar des nanodots, les nanoridges sont également définis par six facettes appartenant à la famille de plans {10$\underline{1}$1} qui sont annotées en rouge. On note au passage l'absence de croissance dans deux nano-ouvertures carrées de la matrice, phénomène indéniablement du au fait que le masque n'a pas été assez ouvert lors du procédé de gravure. Notons également que le masque de silice n'a pas été retiré chimiquement et qu'il est bien visible autour des nanostructures de GaN. Sur les figures 3.8a et 3.8b apparaissent respectivement un cliché MEB en vue planaire et un cliché MEB en vue tiltée de la couche de GaN nanostructurée sur SiC d'épaisseur nominale de 400 nm. Une grande partie de la couche extérieure à la zone nanostructurée est visible. La croissance en dehors du masque présente une morphologie particulière sous forme de bandes de GaN auto-assemblées dont la surface est très accidentée. Ces modulations sont dues au faible

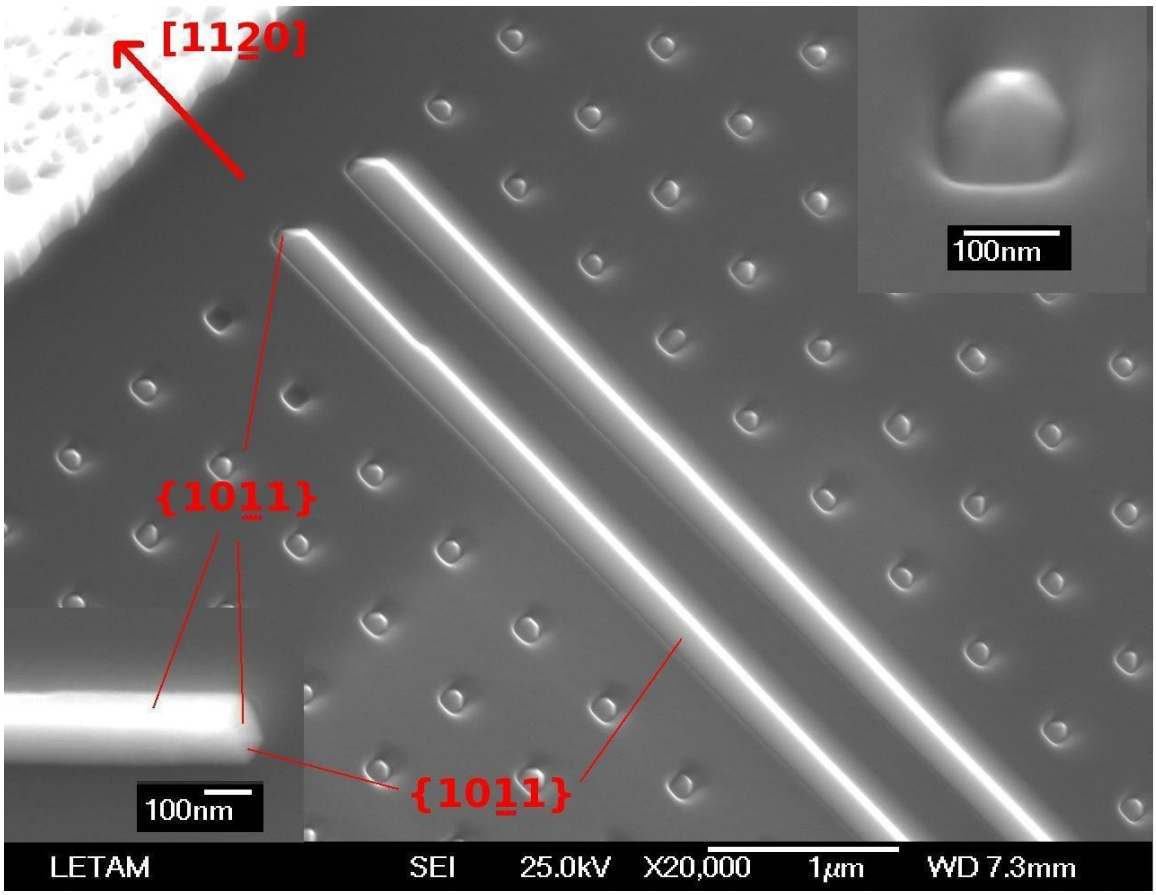
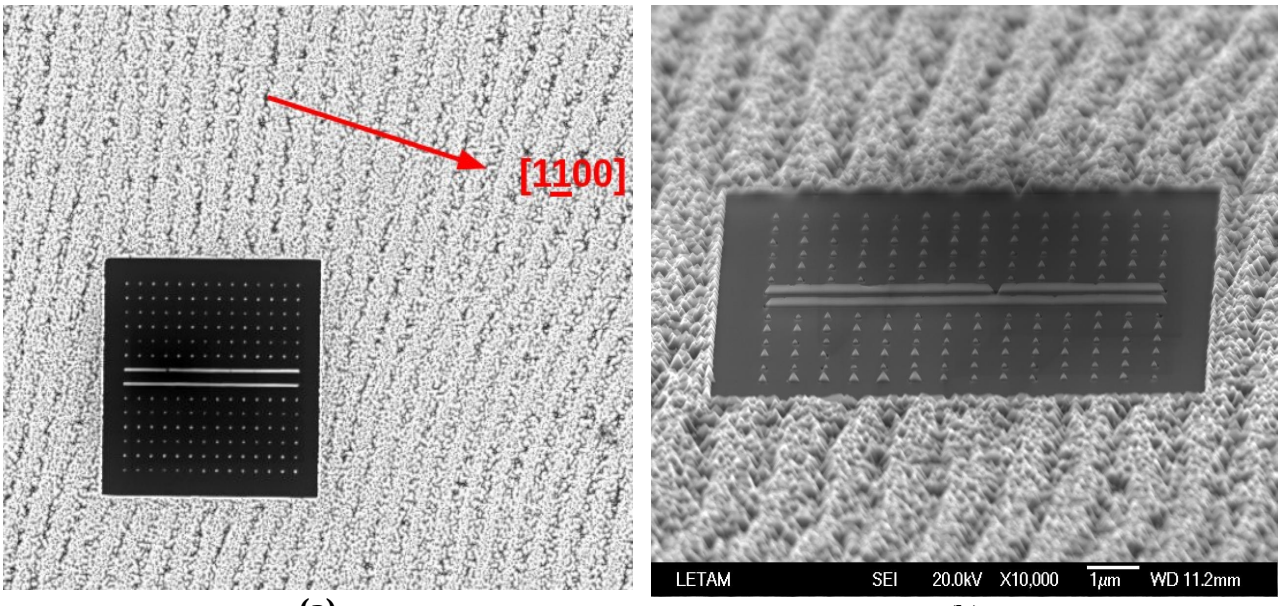



**Fig. 3.7** - Cliché MEB tilté donnant une vue détaillée des nano-structures de GaN épitaxiées sur substrat de SiC correspondant à celles de la figure 3.6a.




**(a)** (b)

**Fig. 3.8** - Les nanostructures ne sont pas affectées par le phénomène de croissance modulée visible sur la couche à l'extérieur du masque.

coefficient de collage du GaN sur SiC [Chie96] ainsi qu'aux marches atomiques sur la surface des substrats décrites plus haut. Ces conditions inhibent la croissance latérale du GaN sur le SiC et favorisent la croissance le long des terrasses atomiques du SiC (celles perpendiculaires à la direction [11$\underline{0}$0] comme indiqué sur l'image MEB 3.8a), donnant naissance à cette morphologie de surface particulière. Il est d'ailleurs intéressant de remarquer que la technologie NSAG développée ici ordonne parfaitement la croissance alors que celle-ci est très perturbée en dehors de la zone contenant les nanostructures. En effet, la direction des nanoridges n'est pas du tout affectée par la croissance perturbée du GaN sur le SiC: les modulations sont seulement observées dans la couche extérieure à la zone nanostructurée.

Comme il a été évoqué précédemment, la coalescence des nanostructures est l'un des objectifs de ce travail de thèse. Dès lors la recherche d'un régime de croissance différent afin d'influencer sur la dynamique de croissance des nanostructures a été entreprise. C'est en modifiant la pression dans le réacteur lors de la croissance que ce régime différent a pu être obtenu comme le prouvent les clichés MEB visibles sur les figures 3.9 et 3.10. Il s'agit respectivement de couches de GaN nanostructurées épitaxiées par NSAG à 100 Torr et à 450 Torr (b), pour un temps et une vitesse de croissance identiques de 2 heures et 200 nm/h respectivement. Le cliché MEB de la figure 3.9 provient du même échantillon épitaxié à 100 Torr que nous venons juste de décrire. C'est la comparaison avec le cliché MEB de la figure 3.10 qui est intéressante: l'augmentation de la pression de 100 à 450 Torr a augmenté les dimensions des nanostructures pour un même temps de croissance, favorisant en même temps leur croissance latérale au-dessus du masque. La morphologie de surface de la couche de GaN épitaxiée en dehors de la zone masquée a elle aussi un aspect différent lorsqu'elle est épitaxiée à 450 Torr: les bandes de GaN auto-organisées sont plus larges et homogènes, avec des parois très lisses, traduisant le régime de croissance plus propice à l'épitaxie latérale. La couche extérieure a d'ailleurs avancé sur le masque de 500 nm, de manière à ce qu'elle soit très proche de la première rangées de nanodots de la matrice comme on le voit sur la figure 3.10. Il est également intéressant de noter que la hauteur de la couche extérieure au masque épitaxiée à 450 Torr est nettement supérieure à celle épitaxiée à 100 Torr, traduisant une vitesse de croissance plus élevée à plus haute pression, bien que toutes les autres conditions soient les mêmes qu'à 100 Torr. Afin d'expliquer ce phénomène, on peut émettre l'hypothèse que l'augmentation de pression dans le réacteur pendant la croissance augmente le temps de résidence des précurseurs au niveau de la surface du substrat et du masque. L'apport de précurseurs au niveau des nano-ouvertures par diffusion de surface est alors augmenté et la croissance latérale des facettes latérales des nanostructures est favorisée. Cette hypothèse permet d'expliquer les différences morphologiques observées entre les deux couches. Notons que cette hypothèse n'est pas exhaustive et que d'autres

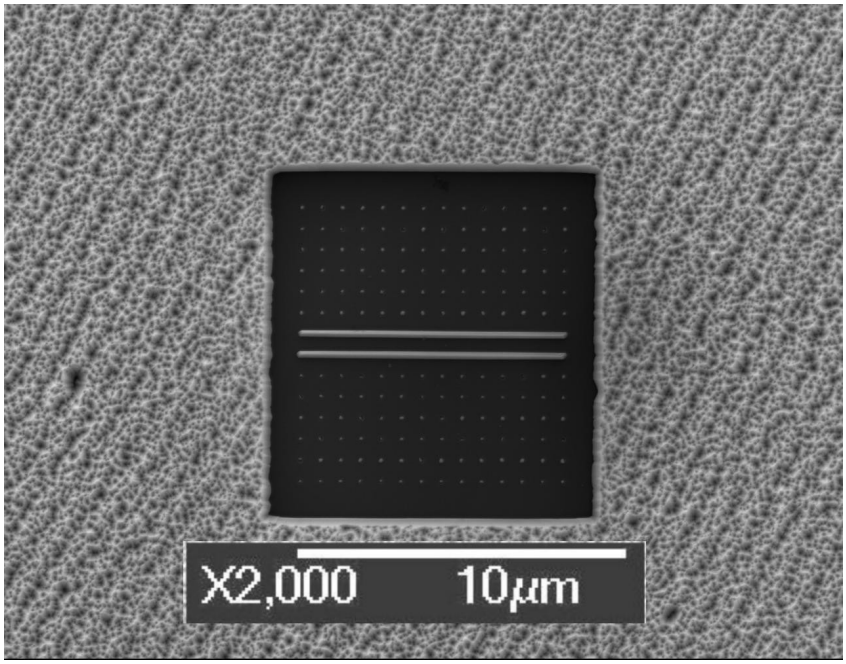



**Fig. 3.9** - Couche de GaN épitaxiée sur SiC-6H par NSAG à 100 Torr

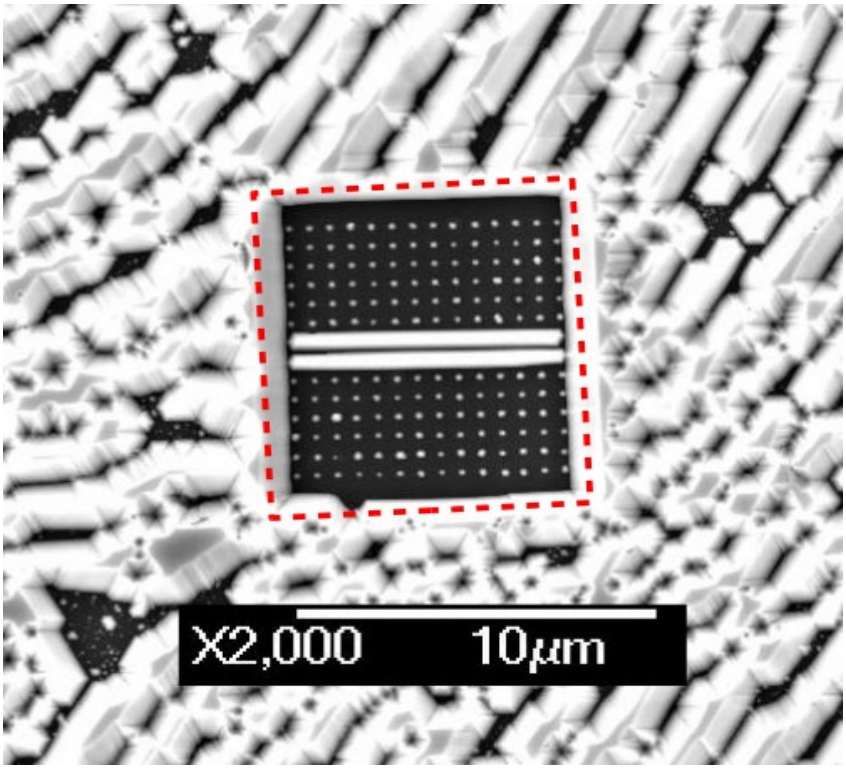



**Fig. 3.10** - Couche de GaN épitaxiée sur SiC-6H par NSAG à 450 Torr. Les pointillés rouges délimitent le contour du masque de silice sous la couche de GaN

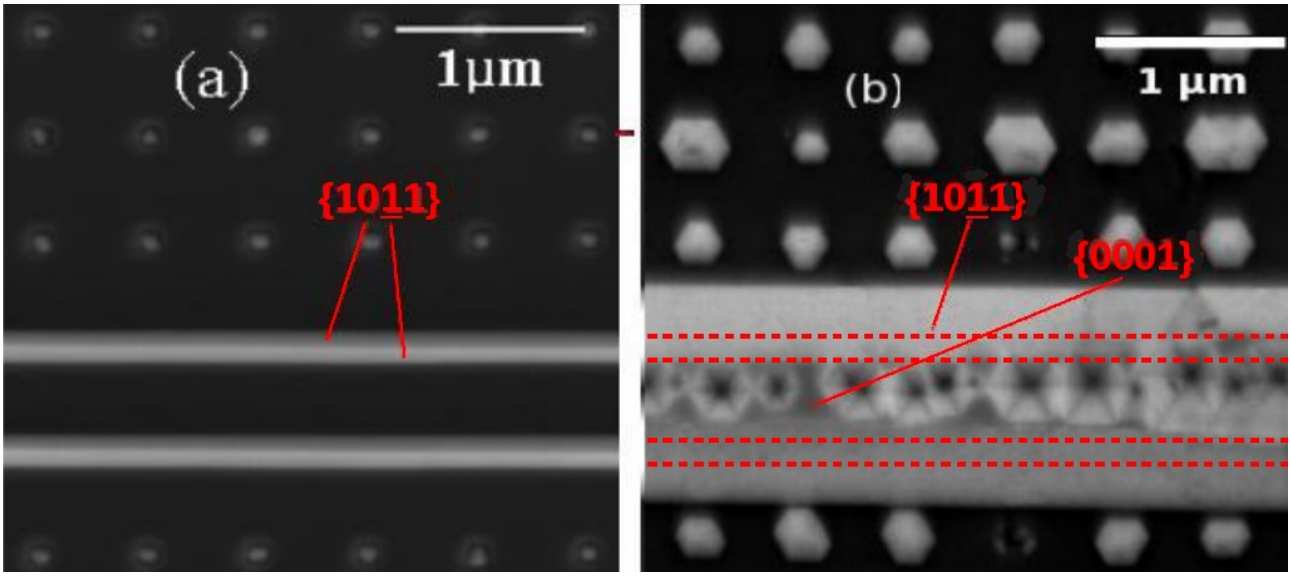



**Fig 3.11**- Vues agrandies au MEB sur les nanostructures de GaN épitaxiées à 100 Torr (a) et 450 Torr (b). Les lignes en pointillés sur la figure b représentent la disposition des nano-ouvertures en bandes sous les nanoridges de GaN.

voies peuvent être explorées afin de comprendre la différence de dynamique de croissance des nanostructures avec l'augmentation de la pression. Celles-ci feront l'objet de futures investigations qui font partie des perspectives de ce travail de thèse. Les clichés MEB sur les figures 3.11a et 3.11b donnent une vue agrandie sur les nanostructures épitaxiées à 100 et 450 Torr respectivement. On voit que certaines zones nanostructurées épitaxiées à 450 Torr contiennent des nanoridges qui ont partiellement coalescé tels que ceux visibles sur la figure 3.11b, laissant apparaitre une surface lisse contenue dans le plan {0001} et parsemée de trous hexagonaux à la jointure des nanoridges. Lorsque ces derniers sont épitaxiés à 450 Torr, leurs parois latérales sont toujours constituées de facettes lisses appartenant à la famille de plans cristallographiques {10$\bar{1}$1}. En ce qui concerne les nanodots épitaxiés à 450 Torr, ces derniers ont des dimensions moins homogènes (comparativement à ceux épitaxiés 100 Torr). Leur largeur de base moyenne peut ainsi varier de 150 à 400 nm, et les six facettes d'une même pyramide ne sont elles aussi pas rigoureusement identiques et possèdent des surfaces d'aires différentes. On distingue néanmoins les six facettes {10$\bar{1}$1} indiquant que la hauteur d'une pyramide est environ égale à sa largeur. La vitesse de croissance des structures est donc augmentée à plus haute pression, favorisant leur croissance latérale après qu'elles aient émergé hors du masque. Une fois que le sommet de la pyramide est formé, la forme finale du germe est atteinte et supérieure à celle lors d'une épitaxie à plus basse pression. Cette augmentation de la vitesse de croissance latérale et de la taille des nanostructures peut s'expliquer comme nous l'avons mentionné avant par l'augmentation du temps de résidence des espèces réactives sur la surface du substrat et du masque. En effet si ce temps de résidence est augmenté à plus haute pression, alors

plus d'espèces réactives arrivent jusqu'aux nano-ouvertures avant de désorber dans la phase gazeuse, et la vitesse de croissance latérale des nanostructures est augmentée. Cette hypothèse est d'autant plus valable que nous savons que la phase gazeuse intervient de façon minoritaire comparativement à la diffusion de surface pour cette échelle de croissance et avec cette dimension de masque et d'ouvertures, si l'on se réfère à l'étude menée dans le chapitre II. L'importance des phénomènes de diffusion de surface lors de l'épitaxie sélective à l'échelle submicrométrique est très importante et représente un des phénomènes majeurs si l'on veut élaborer un modèle physique pour décrire ce type de croissance sélective [Anil06]. Si l'on se réfère à certaines études approfondies concernant la SAG du GaN à l'échelle micrométrique, la croissance sélective dans des ouvertures alignées selon la

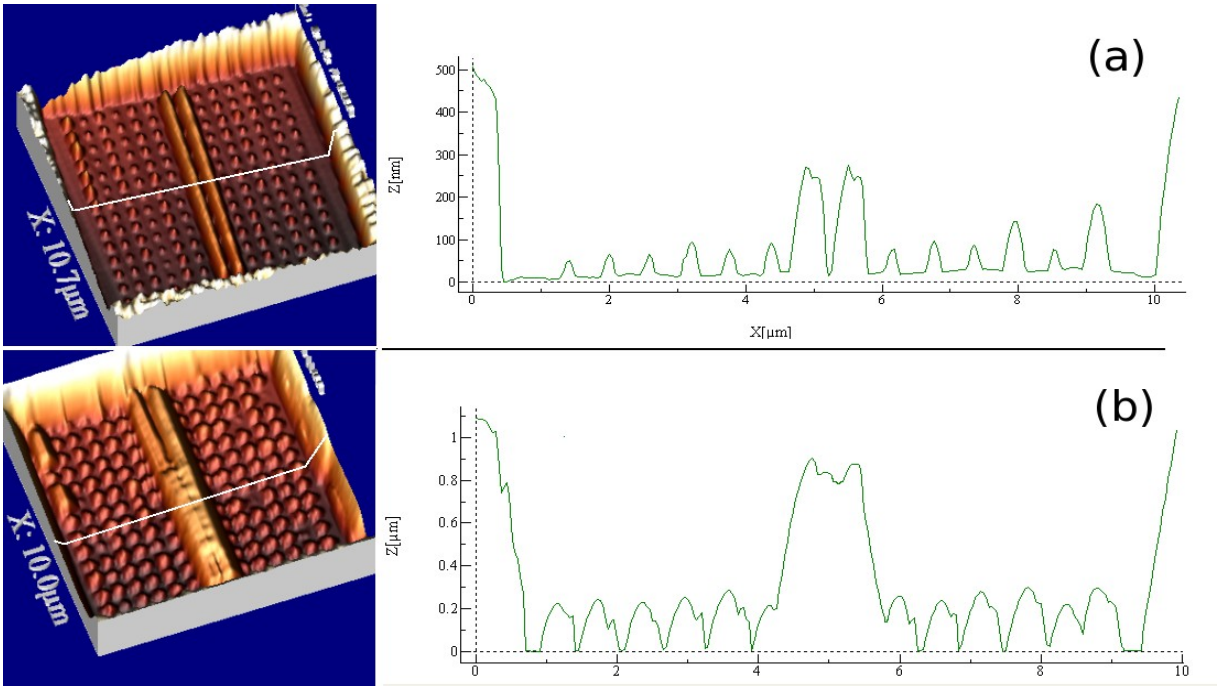



**Fig. 3.12** - Images 3D de MFA de couches de GaN épitaxiées par NSAG à 100 Torr (a) et 450 Torr (b). Les profils correspondent à la mesure suivant les lignes visibles sur les images 3D.

| Grandeur géométrique (nm) | Valeur moyenne (nm) | Écart-type (nm) |
|---|---|---|
| H (100 Torr) | 85 | 18 |
| L (100 Torr) | 89 | 18 |
| H (450 Torr) | 230 | 54 |
| L (450 Torr) | 237 | 55 |

**Tab. 3.3** - Répartition statistique des dimensions des nanodots de GaN épitaxiés sélectivement sur SiC aux différentes pressions.

direction [11$\underline{2}$0] donne naissance à des microridges de GaN dont la taille finale ne dépend pas de la pression [Hira99]. La comparaison entre ces résultats et ceux de notre étude prouve que le régime de diffusion de surface prédomine celui de diffusion en phase gazeuse lors de NSAG avec les dimensions de masques utilisées dans ce travail, tandis que le régime de diffusion en phase gazeuse prédomine dans la SAG à l'échelle micrométrique. Afin de mesurer de façon plus quantitative les dimensions des nanodots et des nanoridges, les couches sont caractérisées par AFM. Deux images tridimensionnelles obtenues par AFM sont visibles sur la figure 3.12 qui correspond à des zones nanostructurées épitaxiées à 100 Torr (a) et 450 Torr (b). Pour chacune des images un profil est visible sur la droite. Celui-ci a été tracé le long de la zone nanostructurée de manière à ce qu'il passe sur une rangée de nanodots et coupe les nanoridges dans le sens de la largeur. Ce genre de profil permet de calculer les dimensions des structures. Plusieurs de ces profils sont relevés sur une même zone nanostructurée afin de connaitre les variations dimensionnelles des nanodots et des nanoridges. Le tableau 3.3 relève les valeurs des dimensions des nanodots de GaN épitaxiés sur SiC. H correspond à la hauteur d'un nanodot et L à sa largeur. On voit nettement et de manière quantitative à travers les écarts-types l'influence du régime de croissance à plus haute pression qu'a sur l'homogénéité des dimensions des nanostructures. Cette étude statistique n'est pas établie pour les nanoridges, mais il faut noter que ceux-ci sont également affectés par une certaine inhomogénéité lorsqu'ils sont épitaxiés à 450 Torr. L'augmentation de la pression augmente ainsi considérablement la vitesse de croissance et les dimensions des structures qui croissent latéralement au-dessus du masque. Mais cette augmentation de la pression engendre également une augmentation de l'inhomogénéité dimensionnelle des nanostructures. Cette inhomogénéité est en effet beaucoup plus faible lorsque les nanostructures sont épitaxiées à 100 Torr si l'on se réfère au chapitre 2.

### 3.2.4 Caractérisation par la spectroscopie Raman: la contrainte résiduelle

Le spectromètre utilisé pour collecter les spectres présentés ci-après est un spectromètre micro-Raman DILOR confocal dont le laser d'excitation a une longueur d'onde de 514.5 nm et une puissance de 10 mW. Le faisceau est focalisé à travers un objectif x100. Le réglage du trou confocal a permis d'analyser un volume de 1 $\mu m^3$ de matériau, et la résolution spatiale est de l'ordre de 500 nm, ce qui est suffisant pour viser avec une bonne précision dans les zones nanostructurées des échantillons épitaxiés par NSAG. Les différents modes vibrationnels du GaN par effet Raman sont donnés dans le tableau 3.4 [Kirn96, Shim98]. La mesure par spectroscopie Raman est particulièrement bien adaptée pour la mesure de la contrainte résiduelle dans le GaN. En effet

certains phonons du GaN sont sujets à des décalages fréquentiels lorsque le matériau est soumis à une contrainte [Wagn02]. La figure 3.13 provenant de la littérature résume ces effets. On y voit que le rapport des intensités des phonons $E_2^H$ et $E_1$(TO), ainsi que l'intensité du phonon $A_1$(TO) subissent un décalage fréquentiel vers les courtes longueurs d'ondes lorsque le GaN est en tension et vers les grandes longueur d'ondes lorsqu'il est en compression. C'est dans ce contexte qu'a été mesuré l'état de contrainte à l'intérieur des nanoridges et dans la couche extérieure aux zones nanostructurées. Pour ce faire, le faisceau incident est placé aux endroits voulus et l'intensité Raman est collectée. Des spectres Raman provenant de l'échantillon épitaxié à 100 Torr sont

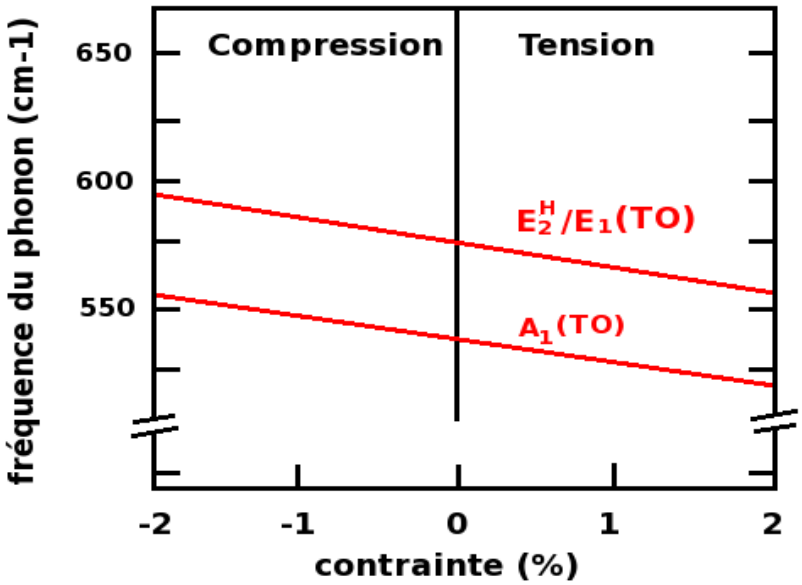



**Fig. 3.13** - Fréquences des phonons $E_2^H$, $E_1$(TO) et $A_1$(TO) en fonction de la contrainte biaxiale dans le GaN d'après [Wagn02]

| Géométries | Modes autorisés | Shift Raman ($cm^{-1}$) |
|---|---|---|
| X(Y,Y)$\underline{X}$ | $A_1$(TO), $E_2^H$ | 531, 567 |
| X(Y,Z)$\underline{X}$ | $E_1$(TO) | 560 |
| X(Z,Z)$\underline{X}$ | $A_1$(TO) | 531 |
| X(Y,Z)Y | $E_1$(TO), $E_1$(LO) | 560, 741 |
| X(Y,Y)Z | $E_2$ | 567 |
| Z(Y,X)$\underline{Z}$ | $E_2$ | 567 |
| Z(Y,Y)$\underline{Z}$ | $A_1$(LO), $E_2$ | 734, 567 |

**Tab. 3.4** - Règles de sélection des phonons du GaN wurtzite

visibles sur la figure 3.14. Deux proviennent d'un endroit différent sur l'échantillon: de la couche extérieure au masque et d'un nanoridge (de couleurs rouge et vert respectivement) et le troisième (en noir) est celui provenant du GaN bulk (ou massif) de référence provenant de la littérature. Le signal provenant du nanoridge est plus proche du signal bulk que celui provenant de la couche extérieure traduisant une relaxation partielle des contraintes résiduelles du GaN dans les nanostructures [Lian03] comparativement à la couche épitaxiée en dehors des zones nanostructurées. On remarque que le décalage fréquentiel du signal raman dans le nanoridge et dans la couche par rapport au GaN bulk vont dans le sens des courtes longueurs d'onde traduisant une contrainte biaxiale (dans le plan perpendiculaire à l'axe **c**) résiduelle en tension dans le GaN épitaxié sur SiC-6H. Rappelons que les valeurs des coefficients thermiques du GaN et du SiC-6H selon l'axe **a** sont très éloignées: 5.59 pour le GaN et 4.34 pour le SiC-6H, soit -22% de différence relative entre le SiC et le GaN. C'est cette différence qui engendrent la contrainte biaxiale résiduelle en tension dans la couche de GaN mesurée par la spectroscopie raman. Sur la figure 3.15 sont relevés des spectres micro-Raman collectés dans la configuration Z(-,-)Z (par la face) au niveau de la couche bulk et d'un nanoridge, cela pour les deux échantillons. Les spectres rouges correspondent

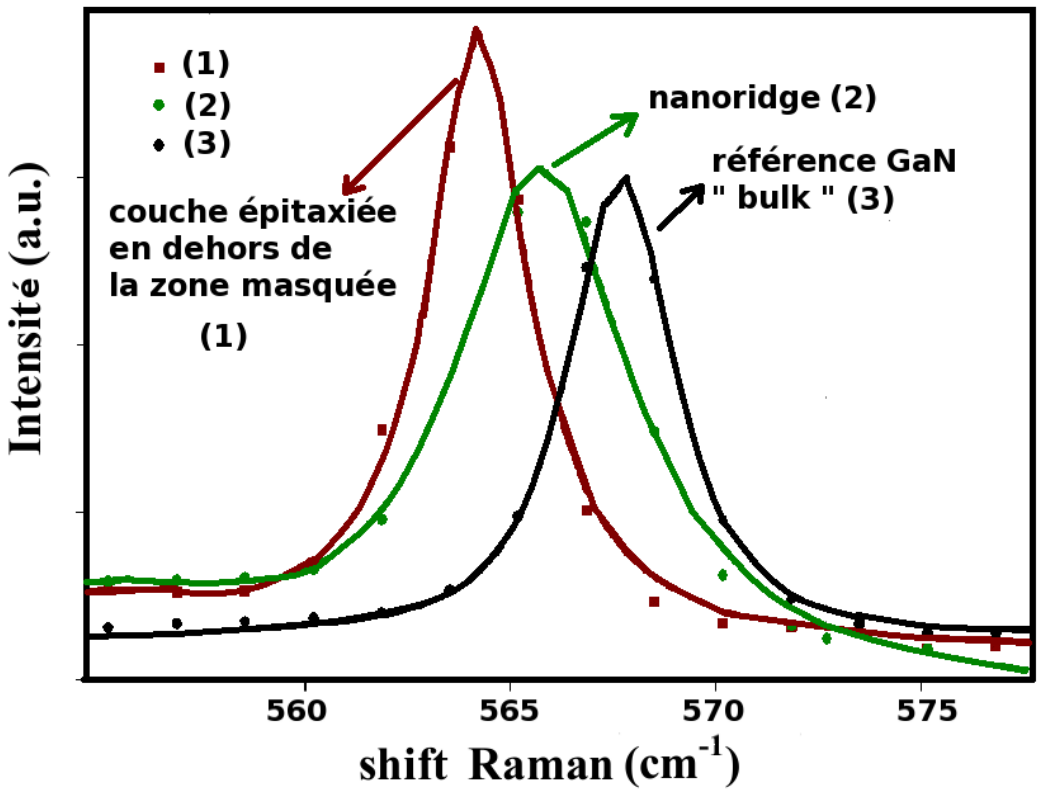



**Fig. 3.14** - Spectres Raman mesurés en trois endroits de l'échantillon de GaN épitaxié par NSAG sur SiC-6H à 100 Torr.

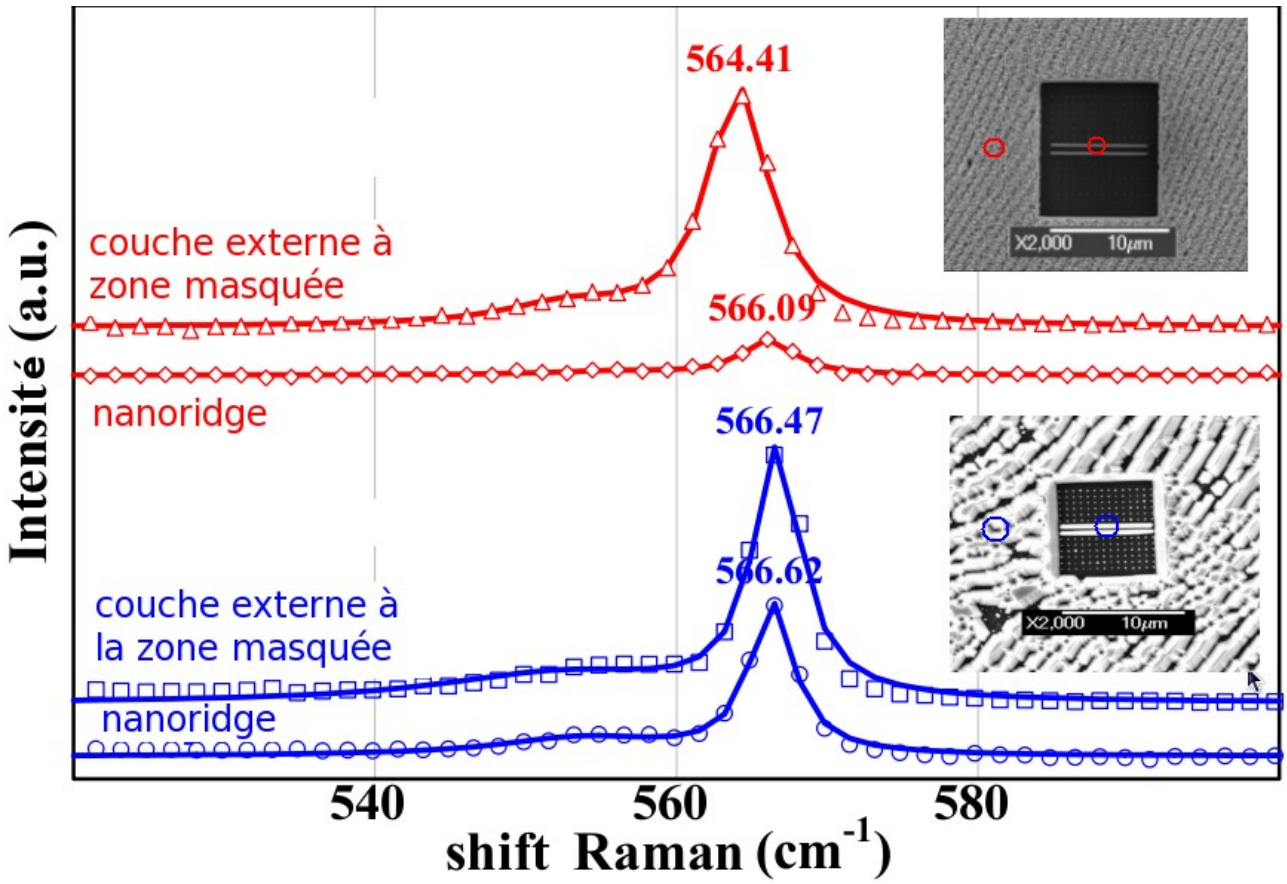



**Fig.3.15** - Spectres Raman provenant des nanoridges et de la couche extérieure à la zone nanostructurée pour l'échantillon de GaN épitaxié par NSAG sur SiC-6H à 100 Torr (courbes rouges) et 450 Torr (courbes bleues).

à la couche de GaN épitaxiée par NSAG sur SiC-6H à 100 Torr et les bleus à celui épitaxié par NSAG à 450 Torr. Pour les deux échantillons, le pic du phonon $E_2$ correspondant au spectre raman mesuré dans le nanoridge de GaN ainsi que celui mesuré dans la couche en dehors de la zone masquée présentent un décalage vers les hautes fréquences comme il a été décrit dans le paragraphe précédent. Ce décalage fréquentiel vers les hautes fréquences ou « blue shift », est calculé par rapport à la valeur fréquentielle du pic du phonon $E_2$ du GaN bulk sans contrainte dont la valeur est de 567 $cm^{-1}$ [Goni01]. L'intensité raman provenant des nanodots n'a pas pu être correctement mesurée à cause de leurs dimensions spatiales trop faibles. Le tableau 3.5 relève les valeurs fréquentielles des phonons $E_2$ et de la contrainte biaxiale déterminée dans les nanoridges et dans la couche non structurée (mesure prise loin des zones nanostructurées) pour chaque échantillon. La contrainte biaxiale est calculée à l'aide de la formule suivante:

$$\Delta\omega = k\sigma$$

| Lieu de la mesure | Shift Raman $E_2$ ($cm^{-1}$) | Contrainte biaxiale (GPa) |
|---|---|---|
| Couche extérieure (100 Torr) | 564.41 | -0.62 |
| Couche extérieure (450 Torr) | 566.47 | -0.13 |
| Nanoridge (100 Torr) | 566.09 | -0.22 |
| Nanoridge (450 Torr) | 566.62 | -0.09 |
| Matériau relaxé (théorique) | 567 | 0 |

**Tab.3.5 -** Shift Raman du phonon $E_2$ et contrainte biaxiale du GaN dans les nanoridges et dans la couche extérieure aux zones masquées

$\Delta\omega$ correspondant au shift Raman (en $cm^{-1}$), $\sigma$ à la contrainte biaxiale (GPa) et le facteur de conversion $k = 4.2\ cm^{-1}\,GPa^{-1}$ pour le GaN dans sa forme wurtzite [Kies96]. La contrainte biaxiale mesurée dans les nanoridges et dans la couche extérieure à la zone nanostructurée est bien en tension, ce qui a été corroboré par des mesures de DDX (effectuées seulement dans la couche épitaxiée à l'extérieur des zones masquées). La valeur de la contrainte résiduelle est plus importante dans la couche épitaxiée à 450 Torr que dans celle épitaxiée à 100 Torr, que ce soit dans le nanoridge ou dans la couche en dehors. Cette différence peut être attribuée aux différentes épaisseurs mesurées par AFM, respectivement de 1 µm et 500 nm pour les couches épitaxiées à 450 et 100 Torr. Plus l'épaisseur est grande, plus le GaN tend vers un état relaxé et le pic $E_2$ mesuré se rapproche de la valeur de 567 $cm^{-1}$. Cependant le GaN est plus relaxé dans les nanoridges que dans la couche extérieure (pour les deux échantillons) alors que ces nanostructures sont de bien plus petites dimensions (épaisseurs, largeurs). Pour l'échantillon déposé à 100 Torr, un décalage fréquentiel moyen de 1.68 $cm^{-1}$ est observé entre les nanoridges et le dépôt extérieur aux zones masquées. Cela correspondant à une différence de 0.40 GPa entre la contrainte résiduelle dans les nanoridges et la contrainte résiduelle dans la couche extérieure. Lorsque la couche est épitaxiée à 450 Torr, la valeur fréquentielle du pic $E_2$ est très proche de celle du GaN bulk et de manière encore plus prononcée dans les nanoridges. Ce résultat est appuyé par le régime de croissance latérale (nano-ELO) qui favorise la relaxation des contraintes [Wang05]. En conclusion, les résultats de spectroscopie par micro-Raman indiquent une contrainte résiduelle moindre à l'intérieur des nanoridges de GaN comparativement à la couche extérieure entourant les nanostructures. Ce résultat indique qu'une relaxation des contraintes a lieu à l'intérieur des nanostructures de GaN. De plus les résultats montrent que cette relaxation est plus conséquente lorsque l'épitaxie se fait à plus haute pression, (passage de 100 à 450 Torr) lorsque que le régime de nano-ELO est activé.

## 3.3 Caractérisations optiques et structurales par cathodoluminescence et Microscopie Électronique en Transmission (MET)

### 3.3.1 Caractérisation par cathodoluminescence

La cathodoluminescence est un outil de choix pour la caractérisation des propriétés optiques des nanostructures de semiconducteurs. C'est dans ce contexte que nous avons eu la chance de pouvoir caractériser une de nos couches nano-structurées de GaN épitaxiée sur substrat de SiC-6H. Ces caractérisations ont été faites au laboratoire Magie localisé à Jussieu par Monsieur Albert Jambon. Un seul des échantillons a en effet été caractérisé par cathodoluminescence et une étude plus approfondie sur tous les échantillons est bien entendue nécessaire dans le futur. Néanmoins ces résultats préliminaires sont un bon point de départ et nous renseignent sur les propriétés de luminescence des couches de GaN épitaxiées par NSAG sur SiC-6H. Les spectres de cathodoluminescence de la figure 3.16 proviennent des mesures effectuées en différents endroits de la couche de GaN nano-structurée par NSAG sur substrat de SiC à 100 Torr. Trois endroits de l'échantillon font l'objet de la mesure: un nanodot isolé, le milieu d'un nanoridge et une zone contenue dans la couche épitaxiée en dehors de la région nano-structurée. Tous les spectres correspondant à une zone de l'échantillon contenant du GaN (nanodot, nanoridge et couche extérieure) présentent trois pics principaux. Le premier et le plus à gauche correspond à la luminescence du bord de bande du GaN centrée sur une fréquence située dans l'ultra-violet. Cette fréquence est relevée pour chacun des pics correspondant aux trois lieux de mesure sur l'échantillon contenant du GaN dans le tableau 3.6. Les largeurs à mi-hauteur de ces pics y figurent également. Notons une très sensible diminution de la longueur d'onde d'émission dans les nanostructures comparativement à la couche épitaxiée hors du masque (2 nm de diminution). Les largeurs à mi-hauteurs sont quant à elles très faibles, témoignant de la bonne qualité du matériau GaN. Cependant elles sont plus élevées lorsqu'elles sont mesurées sur les pics correspondant aux nanostructures: légèrement plus (+ 2nm) pour le nanoridge et quasiment deux fois plus élevées pour le nanodot (+ 9 nm). On peut tenter d'expliquer ce phénomène par l'existence d'états non-radiatifs piégeant les porteurs au niveau des facettes (plans cristallographiques) des nanostructures. Ce phénomène a déjà été décrit dans la croissance de nanostructures de GaAs [Smit06]. Comme les nanostructures présentent principalement des facettes libres (contrairement à la couche bulk), elles contiennent des pièges dits « de surface » qui induisent des transitions non radiatives diminuant ainsi la qualité de la

luminescence. Une des solution décrite dans la littérature est de couvrir les nanostructures par un couche de passivation afin d'annuler les effets de ces pièges de surface. Un dépôt d'AlN pourrait dans notre cas être une solution. Cela fait partie d'un des objectifs futurs: étudier les mêmes propriétés de luminescence sur le même échantillon mais en déposant au préalable une couche d'AlN afin d'enterrer les nanostructures.

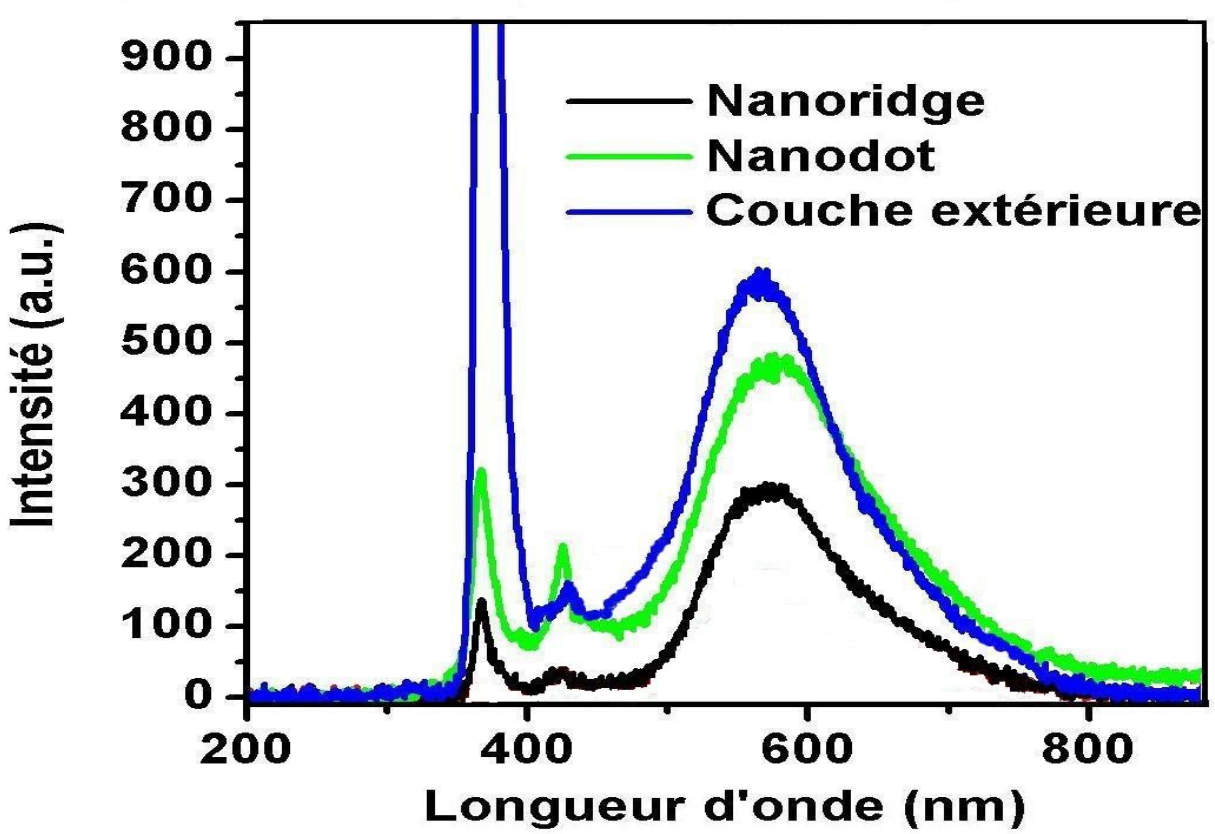



**Fig.3.16 -** Spectres de cathodoluminescence provenant d'une couche de GaN nano-épitaxiée sur substrat de SiC à 100 Torr.

| Région | Fréquence (nm) | FWHM |
|---|---|---|
| Couche extérieures au masques | 370 | 10 |
| Nanoridge | 368 | 12 |
| Nanodot | 368 | 19 |

**Tab. 3.6 -** Valeurs de la fréquence centrale du pic de luminescence en bord de bande et largeur à mi-hauteur

Tous les spectres présentent un deuxième pic de luminescence centré autour de 430 nm qui est à relié au substrat de SiC. Enfin un troisième pic très large et centré autour de 580 nm présent sur tous les spectres correspond à la bande jaune du GaN dont il est communément admis que l'origine est due à des lacunes de Ga dans le cristal engendrant des niveaux accepteurs profonds [Resh06]. On

remarque que la bande jaune domine en intensité celle provenant de l'émission de bord de bande dans l'UV dans le cas des nanostructures (nanodots ou nanoridges). A l'inverse, le signal provenant de la couche non structurée montre une bande jaune dominée en intensité par celle provenant du bord de bande. Certaines études portées sur les propriétés optiques mesurées par cathodoluminescence de structures de GaN épitaxiées sélectivement ont donné des éléments d'explication pour ce type de comportement [Li99]. Elles ont montré notamment que l'émission de cette bande jaune était prédominante dans les structures épitaxiées sélectivement, et surtout près des sommets et arrêtes faisant la jointure des facettes cristallographiques. De plus, des mesures de microscopie électronique en transmission ont montré que ces régions étaient libres de dislocations, indiquant que cette prédominance spatiale de la bande jaune n'était pas reliée aux défauts cristallins mais plutôt à un complexe formé entre une lacune de gallium et un atome d'oxygène ou de silicium. Nous allons d'ailleurs voir dans la partie qui suit concernant les caractérisations par MET que les dislocations disparaissent à l'intérieur des nanostructures de GaN à partir d'une certaine hauteur.

## 3.3.2 Caractérisation par Microscopie Électronique en Transmission (MET)

### 3.3.2.a Introduction et préparation des échantillons

La présence et l'évolution des défauts structuraux dans les nanostructures de GaN épitaxiées sélectivement sur SiC-6H sont étudiées par la microscopie électronique en transmission. On peut rappeler par ailleurs que l'un des objectifs principaux de la NSAG et d'obtenir des couches de GaN contenant un nombre de défauts réduits grâce à la nano-structuration de la croissance. La préparation des échantillons par la technique FIB (du terme anglophone Focused Ion Beam) a été réalisée par David Troadec et Ali Soltani de l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN, UMR 8520 CNRS) basé à Lille. Le MET est réalisée sur les nanostructures de GaN par Gilles Patriarche du Laboratoire de Photonique et de Nanostructures de Marcoussis. Lors de la caractérisation par MET, l'échantillon analysé doit être fortement aminci afin d'avoir une bonne transparence aux électrons. Cet amincissement se fait en général par polissage mécanique et chimique au brome-m éthanol. Dans le cas des couches nanostructurées, la préparation est bien plus délicate car il est nécessaire d'amincir une zone très précise de l'échantillon (celle contenant les nanostructures). Pour cela, la technique utilisée est celle de gravure par faisceau d'ions focalisés (FIB). Cette technique permet d'avoir une très grande résolution et

contrairement aux techniques de lithographie optique ou e-beam, aucun masque de gravure n'est nécessaire. La gravure utilise une source d'ions permettant d'atteindre la surface avec une densité d'énergie bien plus grande que les photons ou les électrons, ce qui permet de graver une grande variété de matériaux (métaux, semiconducteurs et céramiques). La figure 3.17a donne une vue au MEB d'un échantillon de GaN contenant des nanostructures épitaxiées sélectivement sur SiC à 450 Torr (régime nano-ELO activé). Il s'agit volontairement d'un masque sur lequel quelques nanodots ont coalescé (encadrés en rouge sur l'image MEB 3.17a). La couche a été recouverte au préalable d'une couche de chrome (dépôt métallique) nécessaire à la découpe par FIB. On voit également que

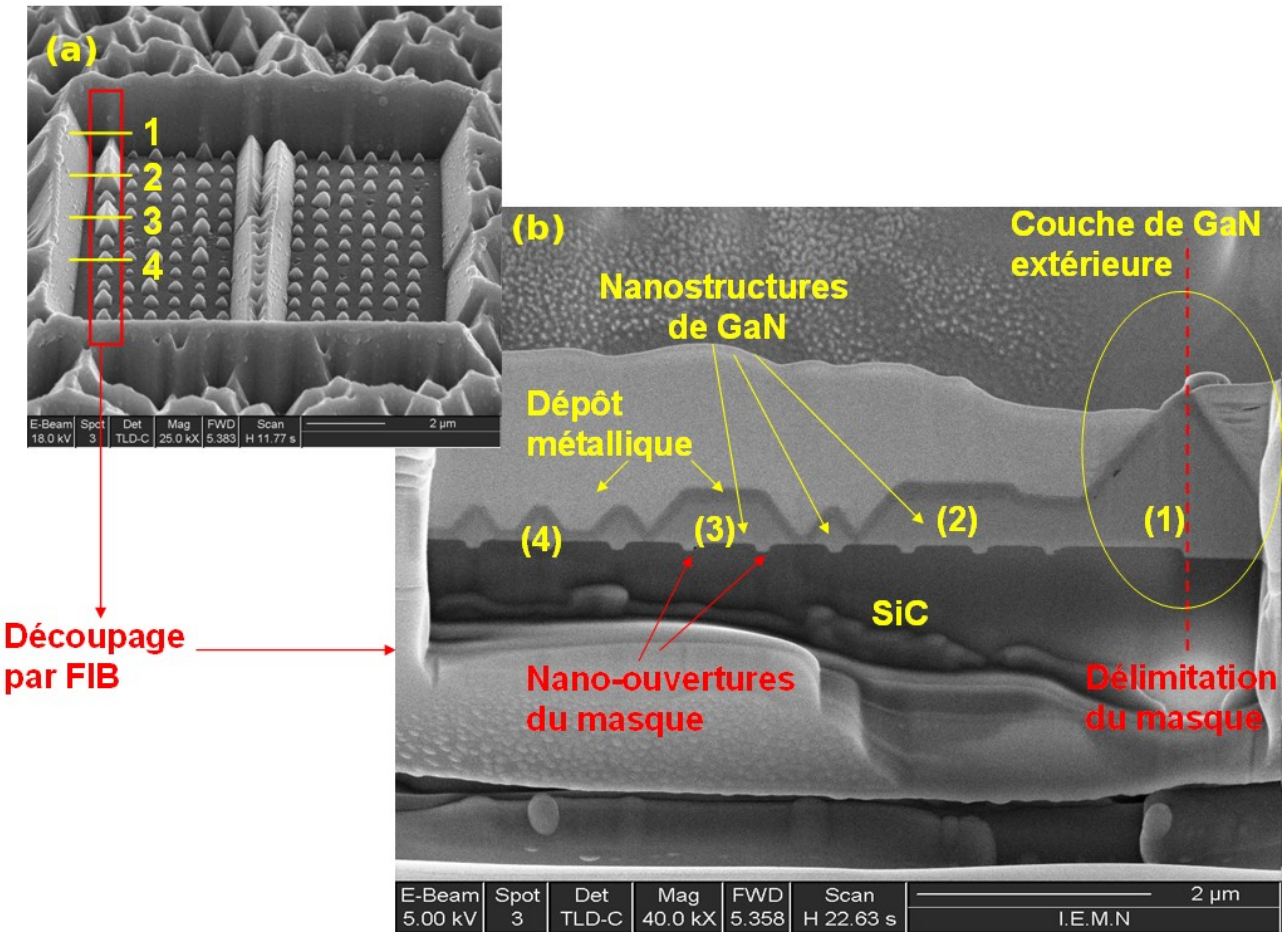



**Fig. 3.17 –** Images MEB de l'échantillon contenant les nanostructures de GaN épitaxiées sélectivement sur SiC avant la découpe par FIB (a) et de la lame mince découpée par FIB vue de profil (le profil des nanostructures est visible) (b)

les deux nanoridges ont partiellement coalescé. L'encadrement en rouge de l'image MEB 3.17a correspond à la zone de découpe par FIB afin d'obtenir une lame mince contenant les nanostructures de GaN à analyser par MET. Cette lame mince est vue de profil sur l'image de MEB de la figure

3.17b. Des zones sur l'échantillon avant la découpe (image 3.17a) numérotées de 1 à 4 sont indiquées. On retrouve ces zones sur l'image de la lame mince découpée par FIB (image 3.17b). Le profil des nanostructures de GaN dont certaines sont coalescées (zone 2 et 3) et d'autres non (zone 4) est nettement visible. On voit que dans la zone 1 la couche extérieure à la zone nanostructurée a avancé sur le masque et a coalescé avec le nanodot épitaxié dans l'ouverture du masque la plus à droite (image 3.17b). Nous reviendrons sur les mesures par MET de cette lame mince un peu plus tard dans cette partie car nous allons commencer par l'étude des nanostructures épitaxiées à 100 Torr.

### 3.3.3b Caractérisations par MET des nanostructures de GaN épitaxiées par NSAG sur SiC

Sur les figures 3.18(a) et 3.18(b) sont présentées deux images réalisées au MET en champ clair de nanostructures de GaN épitaxiées sur SiC-6H à 100 Torr. L'axe de zone est dans la direction <11$\underline{2}$0> parallèle à la longueur des nanoridges et perpendiculaire aux images MET. Il s'agit de deux nanoridges vus en coupe et épitaxiés à 100 Torr (image a) et d'une vue agrandie sur l'un d'eux (image b). La première chose importante à remarquer est que le substrat de SiC est attaqué par le procédé de gravure sèche des nano-ouvertures dans la silice. On observe de façon nette que le SiC est attaqué d'une profondeur estimée à 72 nm au niveau des ouvertures dans la silice (la hauteur du masque de silice mesurée est de 100 nm sur ce cliché). Ceci est important car il nous renseigne sur le procédé de gravure des masques au LPN. Ainsi les caractérisations par MET nous ont permis de mettre en évidence que le SiC est également gravé lors du procédé de fabrication des masques. Dès lors les nanostructures croissent dans un "caisson" ou une "tranchée" gravés dans le substrat de SiC à l'endroit des nano-ouvertures dans la silice. C'est un détail très important qui peut influencer fortement sur le mode de croissance du GaN. En effet à partir du moment où le substrat est gravé, le cristal de GaN épitaxié peut croître au niveau des parois latérales car ce sont des lieux favorables pour l'épitaxie d'un point de vue énergétique. Ce type de croissance sur substrat gravé est par exemple décrit dans la littérature pour la croissance du GaN sur silicium (111) [Lee04]. Il faut dès lors considérer la différence entre les paramètres de maille selon l'axe **a** mais aussi selon l'axe **c** des deux matériaux (GaN et SiC) si l'on veut étudier la relaxation des contraintes engendrée par le désaccord de maille. Les clichés de MET des figures 3.18a et 3.18b confirment également qu'à 100 Torr, il n'y a pas de croissance latérale au-dessus du masque de silice: les structures restent confinées à l'intérieur des tranchées dans le SiC et dans l'ouverture du masque de silice. L'angle que font les faces latérales des nanoridges avec le plan de croissance est indiqué sur la figure 3.18b est

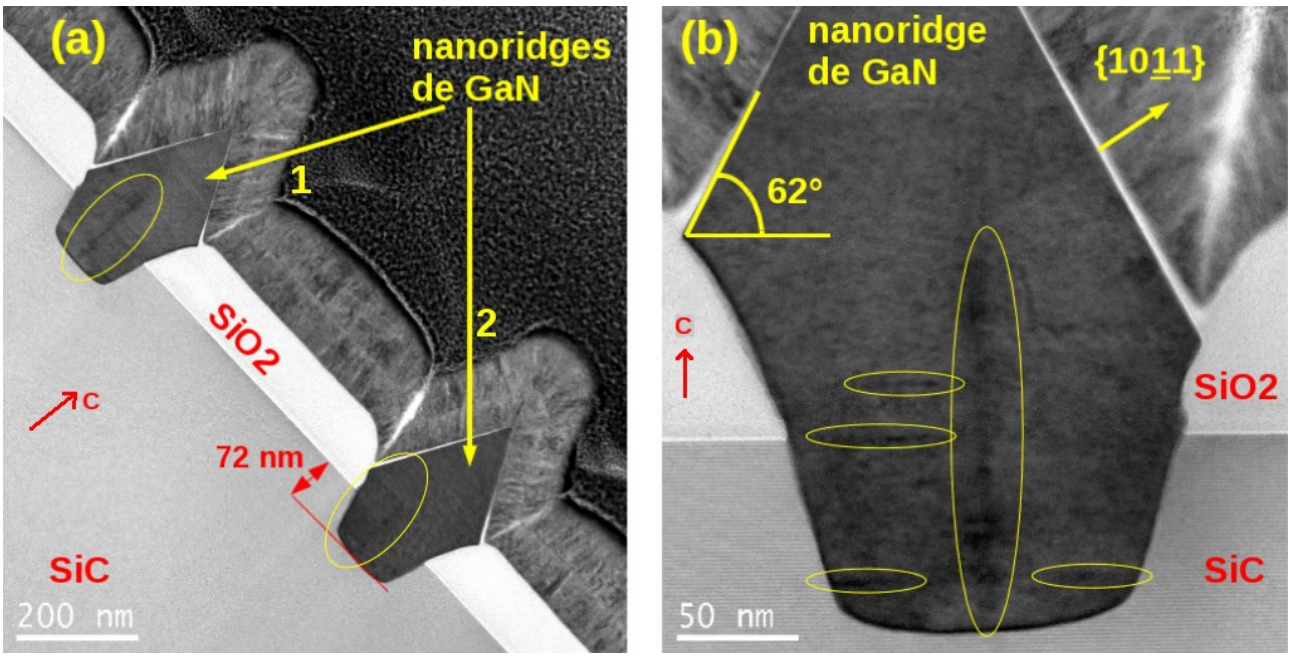



**Fig. 3.18** - Images MET en champ clair de deux nanoridges de GaN épitaxiés sur SiC à 100 Torr en coupe (a) et d'une vue agrandie sur l'un d'eux (b) Les zones contenant les dislocations sont entourées en jaune.

sa valeur est de 62°: l'appartenance des facettes latérales des nanoridges à la famille de plans cristallographiques {10$\underline{1}$1} est mise en évidence. On remarque sur le cliché 3.18a une zone située au centre de chaque nanoridge (ces zones sont entourées par une ellipse jaune) dans la quelle est visible une ligne plus foncée qui prend naissance à quelques nanomètres l'interface GaN/SiC (10 - 20 nm) et se propage dans la couche jusqu'à une hauteur de 150 nm. Celle-ci traduit l'existence de défauts structuraux au milieu des nanoridges. Ces défauts correspondent vraisemblablement à un sous-joint de grains nous renseignant sur le mode de croissance du GaN à l'intérieur des ouvertures en bandes. Le GaN croit initialement des bords latéraux de la tranchée creusée dans le SiC. Deux grains ou domaines de GaN sont alors formés et croissent à partir des bords latéraux de la tranchée. Le rapport entre les vitesses de croissance verticale et horizontale n'est pas déterminé mais il est fort probable que la croissance latérale (à partir des bords latéraux des tranchées) soit plus élevée que la vitesse de croissance verticale vu l'emplacement des sous-joints de grains. Ces grains se rejoignent vers le milieu de la tranchée à un certain moment lors de la croissance pour coalescer. Du fait qu'ils ne peuvent pas être rigoureusement alignés d'un point de vue cristallographique (de légères désorientations existent entre les deux grains), des défauts sont créés à l'interface: le sous-joint de grains est formé entre les deux domaines, comme on le voit sur l'image MET 3.18(a) et 3.18(b). Ces sous-joints adaptent la déformation plastique engendrée par la contrainte créée entre les deux sous-grains de GaN. Un réseau de dislocations est ainsi créé au niveau du sous-joint de grain qui se

traduit par les lignes noires entourées par la grande ellipse jaune au milieu des structures visibles sur les clichés MET 3.18(a). L'orientation de ces lignes noires (verticales dans le nanoridge) montre que le réseau est principalement constitué de dislocations parallèles à l'axe de croissance vertical ou **c**. Le cliché de MET 3.18(b) correspond à une vue agrandie à l'intérieur d'un nanoridge sur laquelle on peut distinguer de façon plus détaillée l'emplacement et l'orientation des dislocations à l'intérieur de la structure. On distingue clairement au milieu du nanoridge le joint de sous-grains, entouré par la grande ellipse formant le réseau de dislocations parallèles à l'axe **c**. On distingue également des lignes noires perpendiculaire à l'axe **c** qui traduisent l'existence de défauts, liés à l'existence de dislocations se propageant dans le plan basal (0001). Ces lignes sont entourées par les petites ellipses jaunes sur l'image 3.18(b). Ces dislocations partent du sous-joint de grains pour rejoindre les faces latérales du nanoridge en se propageant dans le plan basal. Il est en effet énergétiquement favorable pour une dislocation parallèle à l'axe **c,** initialement contenue dans le réseau du sous-joint, de changer de direction et de se propager dans le plan basal afin de rejoindre une surface libre du nanoridge. Ce phénomène d'attraction des dislocations est décrit dans l es structures de GaN

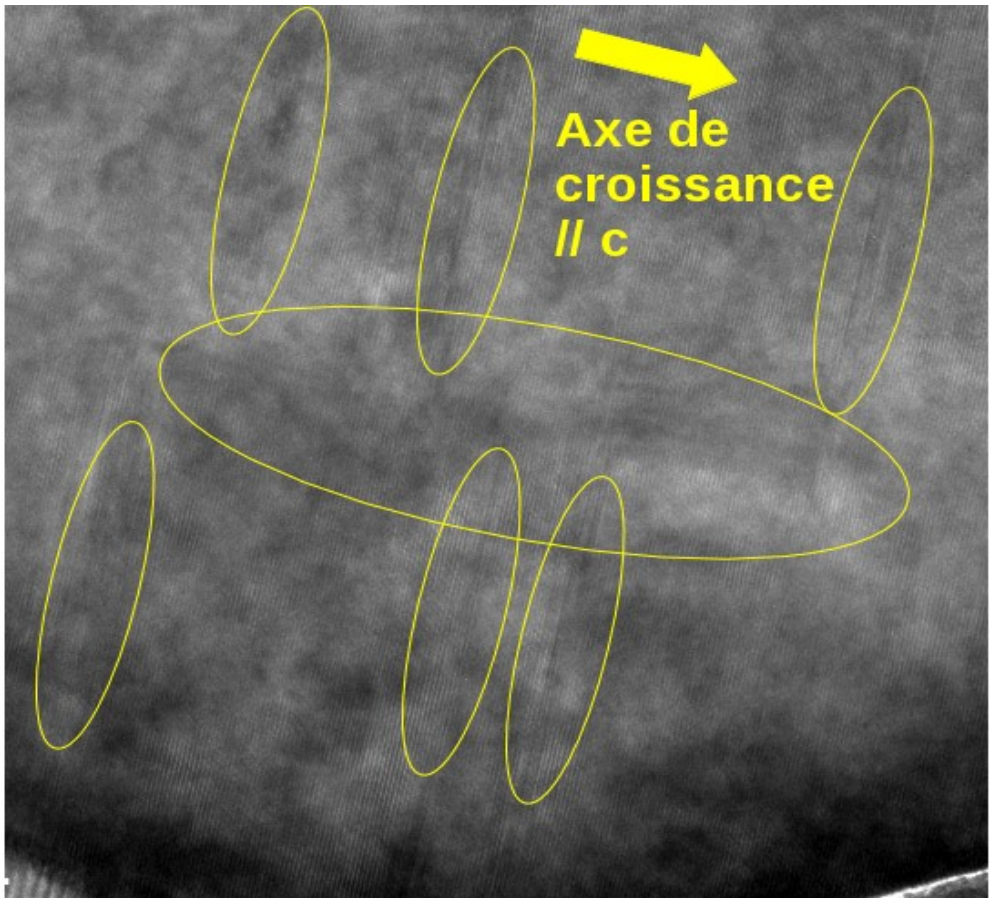



**Fig. 3.19 -** Image MET en champ clair permettant la visualisation des lignes de défauts, dislocations et fautes d'empilements (entourées en jaune) à l'intérieur d'un nanoridge de GaN épitaxié par NSAG sur substrat de SiC à 100 Torr.

épitaxiées sélectivement [Grad04] et il est d'autant plus prononcé dans les structures de dimensions nanométriques par la proximité des facettes libres (qui définissent la nanostructure) avec le réseau de dislocations environnant [Sun04, Tana00]. Le cliché de MET haute résolution de la figure 3.19 donne une vision claire des défauts structuraux contenus dans le plan basal (0001). Le réseau de dislocations parallèles à l'axe **c** est entouré par la grande ellipse principale tandis que les lignes noires se propageant dans le plan basal (0001) sont entourées par les petites ellipses. Ces lignes correspondant à des défauts contenus dans le plan basal sont bien plus nombreuses sur ce cliché haute résolution, et sont attribuées à des défauts d'empilements générés lors de la croissance. On observe de façon évidente que ces lignes noires contenues dans le plan basal partent ou émergent du sous-joint qui contient le réseau de dislocations parallèles à **c**. On peut alors conclure de façon certaine de l'existence de défauts se propageant dans la plan basal (0001) liés à des dislocations et à des fautes d'empilements dans le nanoridge de GaN.

Si l'on observe le même nanoridge par MET en champ sombre présenté sur la figure 3.20, on remarque que les dislocations disparaissent avec la hauteur du matériau déposé. Les défauts (joint de sous-grain et dislocations) apparaissant plus clairs sur l'image. Les zones 1 et 3 contiennent les défauts contenus dans le plan basal (0001), dislocations et fautes d'empilement. La zone centrale 2 contient le sous-joint de grain. La zone 4 contient très peu de défauts, comme en témoigne l'homogénéité du contraste, témoignant d'un cristal de très haute qualité. Un image MET haute résolution de la partie 4 est visible dans le coin supérieur gauche de l'image. On peut y voir l'excellente qualité cristalline du GaN comme en témoigne l'alignement parfait des plans cristallographiques. Nous attribuons cette diminution du nombre de défauts dans la nanostructure au fait que la plupart des dislocations contenues dans le nanoridge finissent par se propager dans le plan basal pour être stoppées sur les facettes libres {10$\underline{1}$1}. Au-delà de 150 nm les nanoridges ne contiennent plus de dislocations. Il est important de préciser que le réseau de dislocations présent dans la structure est mobile lors de la descente en température post-croissance. Le réseau de dislocations est en effet créé dans un premier temps lors de la croissance comme nous venons de le décrire: les dislocations traduisent la relaxation plastique des contraintes dues au désaccord de maille et au mode de croissance (sous-joints de grains). Le GaN est alors pratiquement relaxé avec un réseau de dislocations bien défini. Dans un second temps, lors de la descente en température, une contrainte thermique est induite de par la différence entre les coefficients d'expansion thermique entre le GaN et le SiC, respectivement 5.59 et 4.34 ($x10^{-6}$ $K^{-1}$) selon l'axe **a**. Cette contrainte thermique peut elle aussi expliquer la propagation des dislocations dans le plan basal (0001) lors de la descente en température: le réseau de dislocations est mobile pendant cette étape, du moins à haute température, typiquement de 1000 à 400 °C. Cette dilatation thermique des deux

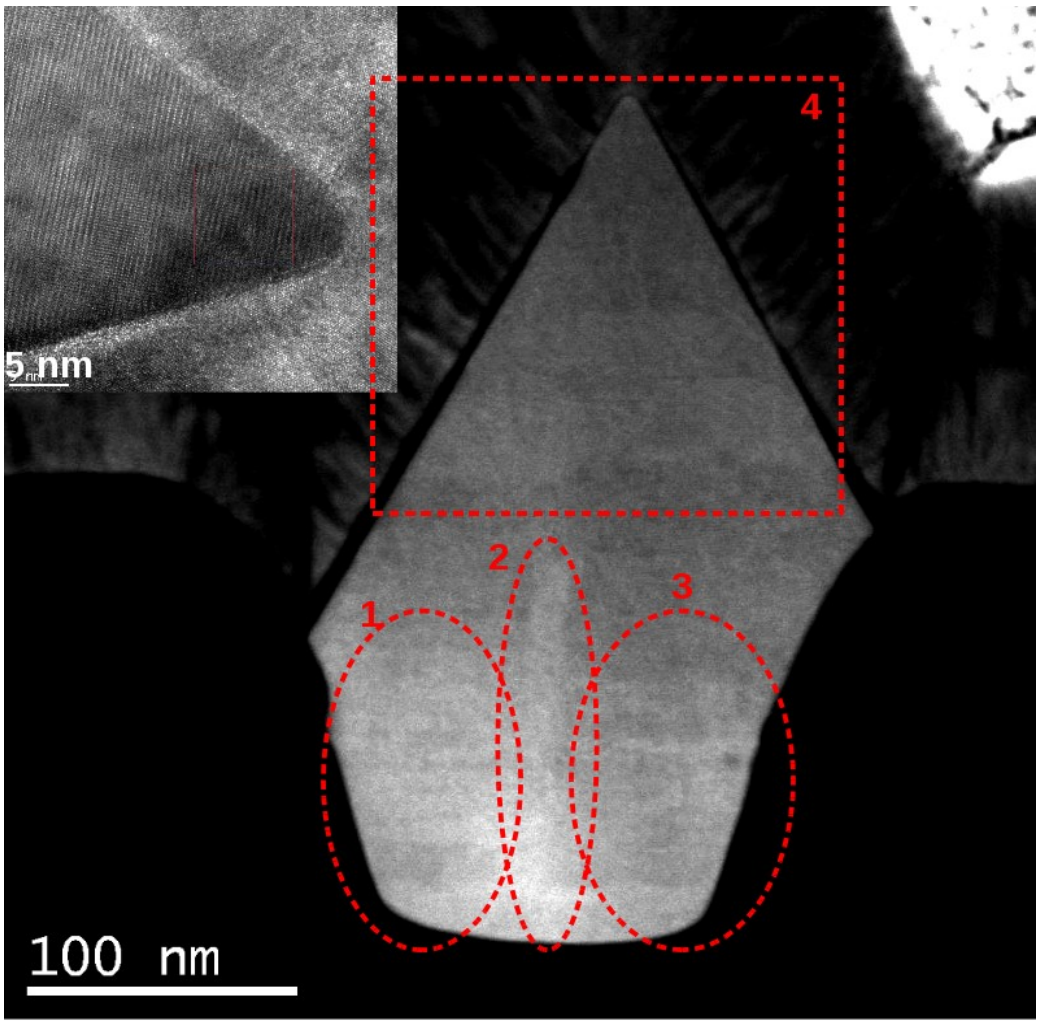



**Fig. 3.20** - Image MET en champ sombre d'un nanoridge de GaN épitaxié par NSAG sur substrat de SiC à 100 Torr. Les régions notées de 1 à 3 contiennent des défauts alors que la région 4 est libre. L'encadré en haut à gauche est une image MET haute résolution correspondant à la région 4.

matériaux engendre une contrainte thermique résiduelle en tension qui vient s'ajouter dans la couche de GaN car son coefficient d'expansion thermique est supérieur à celui du SiC. L'adaptation du réseau de dislocations dans le nanoridge lors de la croissance est mise en évidence sur le cliché de MET de la figure 3.21. Il s'agit d'une vue agrandie sur le nanoridge de droite de la figure 3.18. Grâce au contraste on distingue deux domaines cristallins cohérents à l'intérieur du nanoridge notés I et II. Ces derniers sont séparés d'une part par le réseau de dislocations parallèles à l'axe **c** qui correspond au joint de sous-grain formé lors de la croissance, et d'autre part par un réseau de dislocations glissant dans le plan basal (0001) perpendiculaires au premier réseau. Cette séparation est définie par les lignes en pointillés rouges sur le cliché MET de la figure 3.21. Ainsi cette image nous renseigne sur le mode de croissance probable du nanoridge de GaN épitaxié à 100 Torr sur SiC. En voici le scénario: la croissance débute sur les bords latéraux de la tranchée de SiC, comme

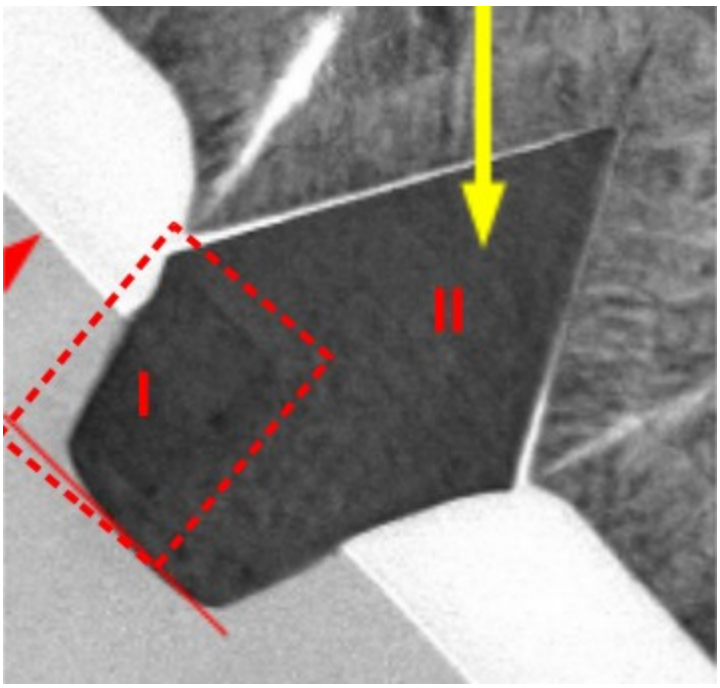



**Fig. 3.21** - Distinction entre les deux domaines cristallins constitutifs d'un nanoridge de GaN épitaxié sur SiC à 100 Torr

nous l'avons mentionné plus en avant. Deux sous-grains de GaN sont alors formés et croissent latéralement jusqu'à remplir la tranchée de SiC gravée dans le substrat. Les sous-grains coalescent alors à peu près au milieu de la tranchée en formant un sous-joint contenant un réseau de dislocations parallèles à **c**. Une fois la tranchée remplie, le cristal croît alors verticalement et sort de la tranchée définie dans le SiC et le masque de silice. A partir de cet instant, un des deux sous-grains l'emporte sur l'autre et donne à tout le reste de la structure croissante sa cohérence cristalline. Ce phénomène, intimement lié à la minimisation d'énergie, est la cause du mouvement du réseau de dislocations (les dislocations bougent, peuvent s'annuler entre elles ou rejoindre les faces latérales de la nanostructure en se propageant dans la plan basal). Cela entraine au final une séparation des deux sous-grains visibles sur le cliché MET de la figure 3.21. La descente en température peut être aussi à l'origine du mouvement des dislocations. Enfin lorsque la croissance dépasse en hauteur la tranchée, les effets cristallographiques apparaissent: la forme pyramidale du nanoridge née par la formation de plans stables {10$\underline{1}$1} qui vont limiter la croissance. Le scénario possible de la croissance des nanoridges de GaN épitaxiés sur SiC à 100 Torr est schématisé sur la figure 3.22. Nous allons maintenant analyser la croissance des nanoridges de GaN sur SiC sous une pression de 450 Torr. Sur les figures 3.23(a) et 3.23(b) sont présentées deux images réalisées au MET en champ clair de nanostructures de GaN épitaxiées sur SiC-6H à cette pression. L'axe de zone est dans la direction <11$\underline{2}$0> , soit parallèle à la longueur des nanoridges et perpendiculaire aux images

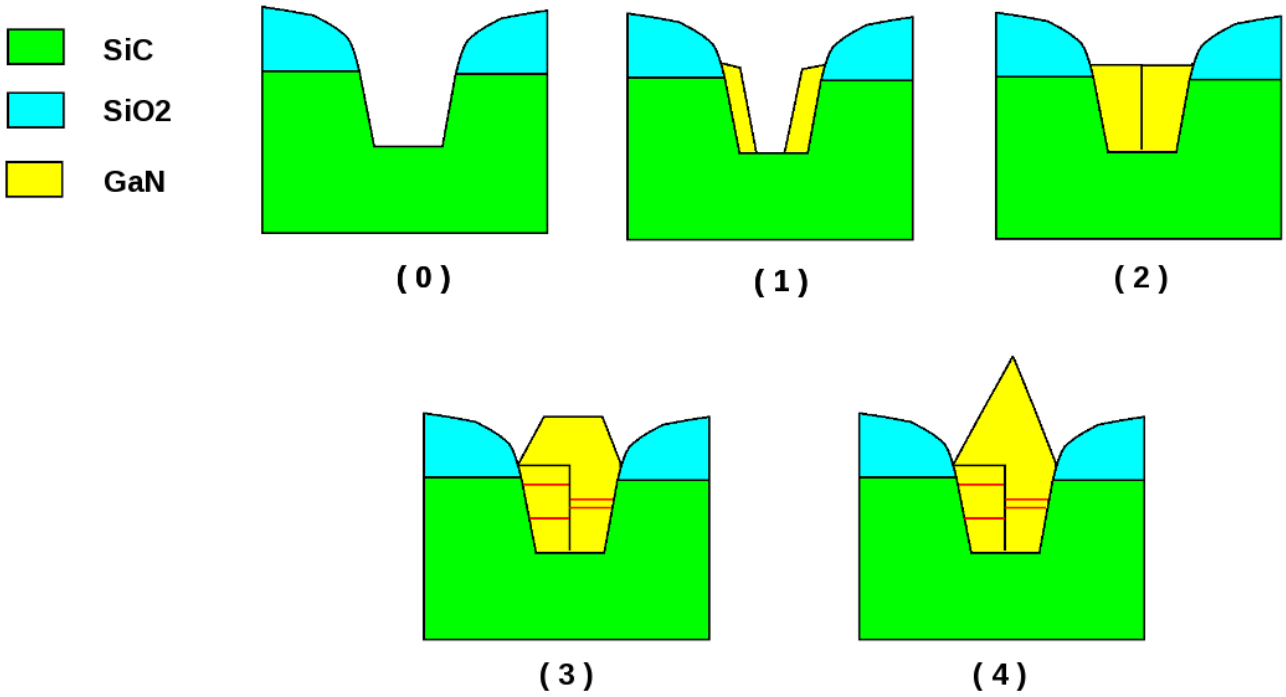



**Fig. 3.22** - Scénario possible du mode de croissance des nanoridges de GaN épitaxiés sur SiC à 100 Torr. (0) Substrat avant croissance. (1) Croissance du GaN à partir des bords de la tranchée. (2) Coalescence des deux sous grains et création du sous-joint. (3) Émergence de la croissance hors du masque. Les lignes rouges représentent des dislocations et fautes d'empilements. (4) Forme finale du germe défini par les facettes {10$\underline{1}$1}.

MET. Il s'agit de deux nanoridges vus en coupe et épitaxiés à 450 Torr (image a) et d'une vue agrandie sur l'un d'eux (image b). Comme sur l'échantillon étudié précédemment, on remarque sur le cliché 3.23(a) que le substrat de SiC est attaqué. La profondeur d'attaque du SiC est estimée à 90 nm sur cet échantillon. Les facettes latérales définies par les plans cristallographiques appartenant à la famille {10$\underline{1}$1} formant un angle de 62° avec le plan basal (0001) sont à nouveau bien visibles. La croissance latérale des nanoridges au-dessus du masque de silice est évidente. Cependant il s'agit de deux nanoridges qui n'ont pas coalescé. Le masque de silice apparait plus fin que sur l'échantillon précédent avec une épaisseur de 40 nm. Ces différences d'épaisseurs sont attribuées au procédé de dépôt de la silice lors de la fabrication des masques au LPN. Des zones claires apparaissent à l'intérieur de la silice traduisant l'existence de zones moins denses voire vides à l'intérieur du masque. Les causes de ce phénomène n'ont pas été étudiées. Sur les clichés MET 3.23 on ne remarque pas de joint de sous-grain au milieu des nanoridges, traduisant un régime de croissance différent lorsque la pression de croissance est de 450 Torr. La croissance s'est faite ici à partir d'un seul germe cristallin cohérent dont la croissance à probablement débuté au fond de la

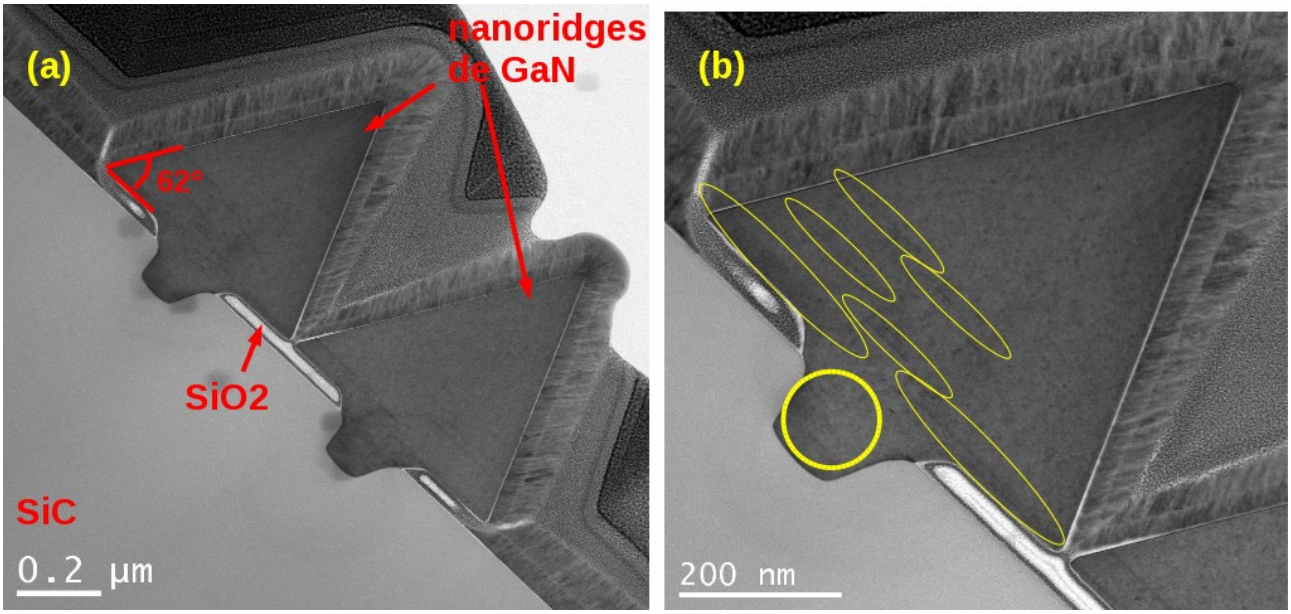



**Fig. 3.23** - Images MET en champ sombre de deux nanoridges de GaN épitaxiés sur SiC à 450 Torr vus en coupe (a) et d'une vue agrandie sur celui de droite (b) Les zones contenants les dislocations sont entourées en jaune.

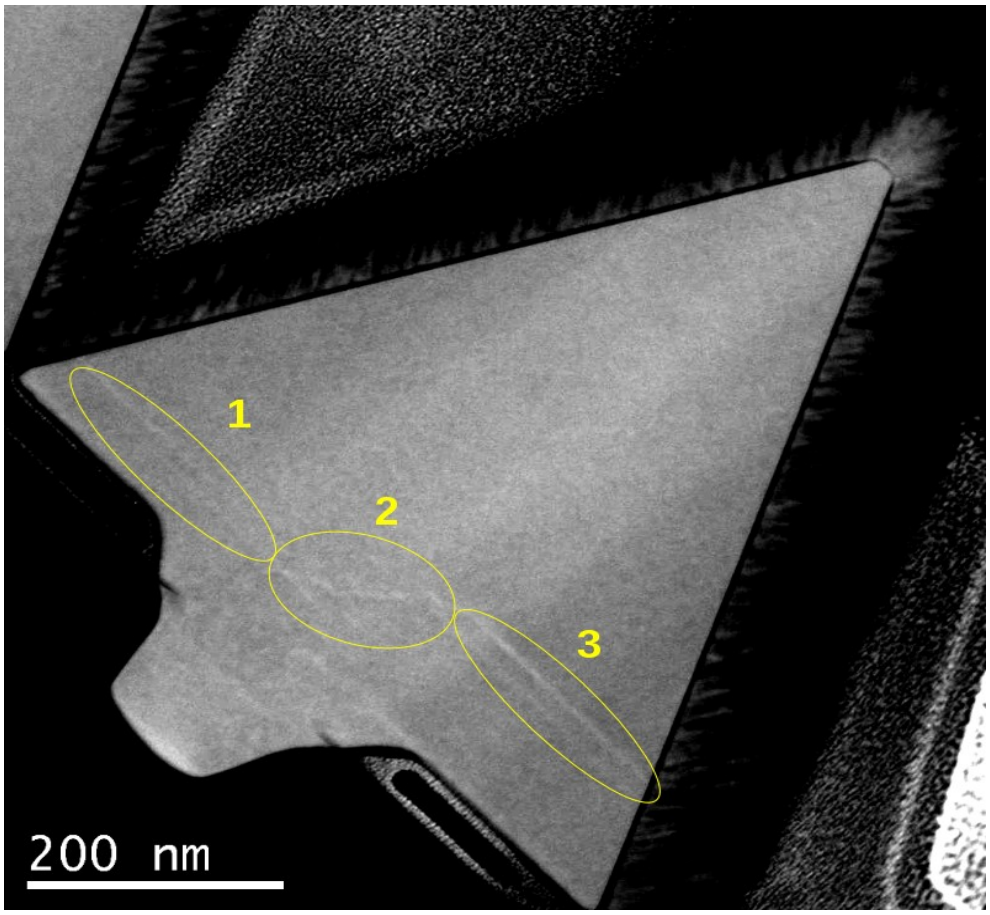



**Fig. 3.24** - Image MET en champ clair d'un nanoridge de GaN épitaxié sur SiC à 450 Torr. Les dislocations apparaissent comme des lignes plus claires. Les ellipses jaunes entourent certaines des dislocations visibles.

tranchée sur le plan (0001) du substrat de SiC. Ce mode de croissance " uni-grain " se déduit de l'absence de sous-joints de grain à l'intérieur du nanoridge. On observe cependant des dislocations (visibles sous la forme de lignes noires) principalement perpendiculaires au plan basal (0001) et concentrées dans le germe de GaN épitaxié à l'intérieur des tranchées formées dans le substrat de SiC. Des dislocations sont aussi visibles dans la partie émergente du cristal et se propagent latéralement dans le plan basal (0001) jusqu'aux facettes {10$\underline{1}$1} des nanoridges. Ces dislocations sont entourées en jaune sur le cliché MET 3.23(b). On ne remarque pas de dislocations traversantes qui devraient apparaitre comme des lignes noires parallèles à l'axe de croissance **c**. On peut en conclure que les nanoridges de GaN en contiennent très peu. L'existence de dislocations traversantes est cependant confirmée sur le cliché de MET de la figure 3.24. Il s'agit d'un cliché en champ clair sur un des nanoridges épitaxiés à 450 Torr. Les dislocations apparaissent comme des lignes plus claires à l'intérieur du cristal. Trois régions sont entourées sur l'image, annotées de 1 à 3. Les régions 1 et 3 entourent des dislocations se propageant dans le plan basal (0001) tandis que la région 2 entoure une dislocation traversante, qui se propage suivant **a** et **c**. Le réseau de dislocations créé lors de la croissance s'adapte spatialement dans le nanoridge lors de la croissance, mais très certainement aussi lors du refroidissement post-croissance à cause des coefficients d'expansion thermique différents entre le GaN et le substrat de SiC. La contrainte résiduelle a été également mesurée dans les nanoridge épitaxiés à 450 Torr. Ces derniers sont quasiment relaxés à 100%, ce qui s'explique par leurs dimensions supérieures d'un facteur 3-4 par rapport à celles des nanoridges épitaxiés à 100 Torr. La croissance latérale qui a lieu à cette pression de croissance explique également pourquoi le matériaux est quasiment relaxé: le GaN au-dessus du masque n'est plus contrainte par le substrat et il n'y a plus de contraintes à adapter. Cependant la partie du nanoridge de GaN au-dessus du masque contient des dislocations qui se propagent jusqu'aux facettes latérales. Ceci est induit par la croissance latérale (traduite par l'avancement des plans {10$\underline{1}$1} au-dessus du masque), qui cause la propagation des dislocations dans le plan basal (0001). On remarque également une zone plus claire à l'interface GaN/SiC au fond de la tranchée sur l'image de MET 3.24. Cela traduit la présence de défauts structuraux, dislocations ou fautes d'empilements dus à la relaxation du GaN provenant du désaccord de maille lors de la croissance. A l'instar des nanoridges épitaxiés à 100 Torr, ceux épitaxiés à 450 Torr ne contiennent plus ou très peu de dislocations au-delà d'une certaine hauteur. D'après les clichés de MET 3.23 et 3.24, cette hauteur est estimée à 300 nm. Au-delà ce cette hauteur, la qualité cristalline du GaN dans la nanostructure considérée est excellente et il n'y a plus de défauts structuraux visibles.

Nous allons terminer cette partie par l'analyse par MET de structures coalescées. Il s'agit des structures visibles sur le cliché MEB de la lame mince préparée par FIB de la figure 3.17 montrée

plus en avant. Ces structures sont des nanodots épitaxiés sur SiC à 450 Torr qui ont coalescé. Il s'agit là de trois nanodots qui proviennent de la croissance sélective dans trois ouvertures carrées notée 1,2 et 3 sur le cliché MET. Cet échantillon et très particulier et même surprenant: il n'y a pas de masque de silice visible entre le GaN et le SiC. Cette absence de masque en silice ne peut qu'être reliée au procédé de dépôt du $SiO_2$ lors du procédé de nano-lithographie et de gravure des ouvertures. Nous ne nous attarderons pas sur ce point qui soulève bien entendu des questions sur l'optimisation et la reproductibilité de notre procédé de dépôt de silice et de nano-lithographie. Cependant le matériau est déposé sélectivement comme on peut le constater sur le cliché MET de la figure 3.25. Les défauts structuraux sont bien visibles et principalement concentrés dans le GaN épitaxié dans les " caissons ", ou nano-ouvertures gravés dans le SiC. Il s'agit de dislocations se propageant dans le plan basal (0001) qui sont dues à l'adaptation de la contrainte due au désaccord de maille mais également à la contrainte thermique engendrée lors de la descente en température.

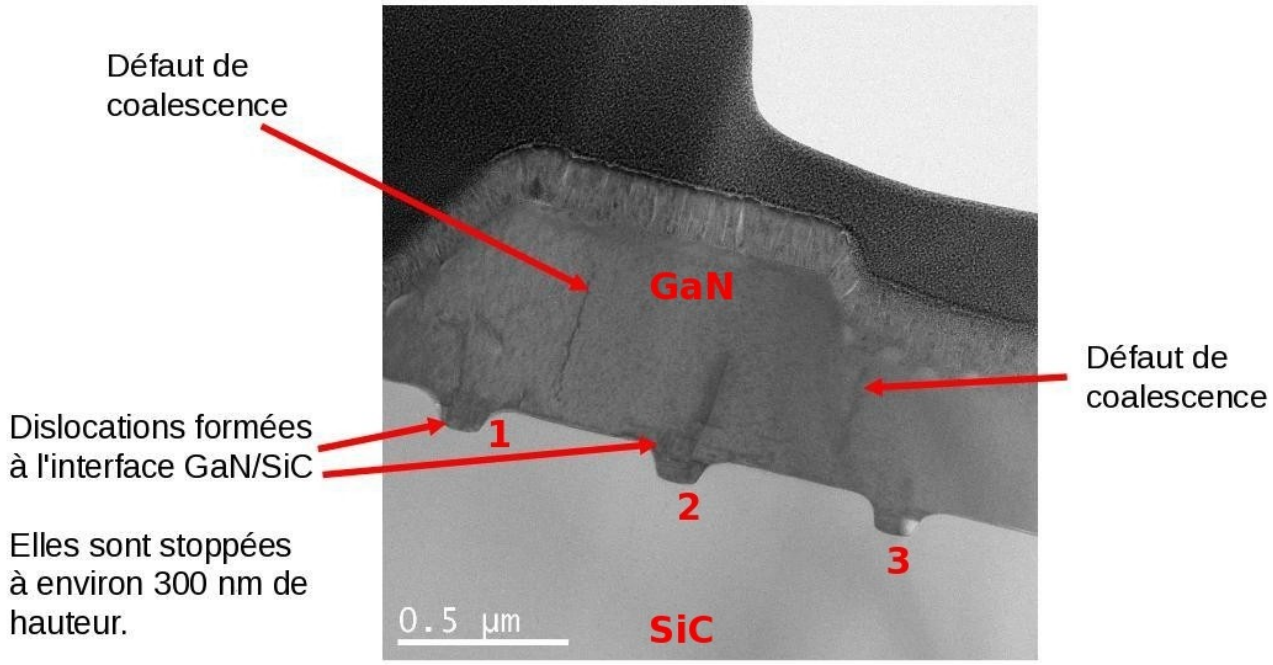



**Fig. 3.25** - Image MET en champ clair de nanodots de GaN (vus en coupe) épitaxiés sur SiC à 450 Torr et coalescés.

On observe que celles-ci ne se propagent pas dans la hauteur: on voit très peu de dislocations traversantes. On en observe cependant une qui émerge du GaN épitaxié dans l'ouverture 1: elle se propage selon **a** et **c** sur une certaine hauteur puis se courbe pour se propager dans la plan basal (0001). Une grande et large ligne noire très contrastée émerge également de l'ouverture 2: il s'agit

très probablement de plusieurs dislocations traversantes se propageant dans la couche. Cette ligne noire semble s'arrêter dans la hauteur mais les dislocations ont sans doute changé de direction pour avancer dans un plan en dehors de celui défini par le cliché de MET de la figure 3.25. Au niveau de l'ouverture 3 on aperçoit un défaut de croissance: il y a un vide sur la partie droite du caisson gravé dans le SiC, traduisant une absence de croissance à cet endroit. Enfin on peut observer clairement les joints de coalescence dus à la rencontre des nanodots après leur croissance latérale au-dessus du masque. La coalescence s'est bien opérée et le matériau GaN, en dehors des zones contenant les joints de coalescence, est bien homogène. Ce résultat est très encourageant: les dislocations se propagent pas ou peu, et la coalescence engendre un matériau homogène. On obtient dès lors un matériau GaN de bonne qualité cristalline à partir de la coalescence des nanodots, les défauts étant principalement concentrés dans les parties des nanostructures contenues dans les caissons gravés dans le SiC.

### 3.3.2.c Conclusion sur les analyses par MET

Le MET a permis d'évaluer la densité et le type de défauts structuraux dans les nanostructures de GaN épitaxiées sur SiC. L'existence de défauts tels que des dislocations à l'intérieur des nanostructures indiquent que la contrainte est relaxée de manière plastique, du moins en partie. Les mécanismes singuliers de relaxation des contraintes à l'échelle nanométrique ne gouvernent pas de façon prédominante la croissance des nanostructures de GaN dont il est question ici. Vient alors la question de dimensions des nanostructures: faut-il descendre encore plus vers l'échelle nano (en deçà de  50 nm par exemple) afin d'observer des effets de relaxation purement élastiques ? La réponse et probablement oui, et le facteur limitant est alors la dimension minimale des motifs que l'on peut obtenir par la technique de nano-lithographie par faisceau d'électrons. Ceci ne remet pas en cause la contribution probablement partielle de certains mécanismes de croissance liés à l'échelle nanométrique de la croissance sélective du GaN sur SiC dont il est question dans ce travail de thèse, et cela est démontré dans le chapitre suivant. De plus l'avantage de la NSAG est démontré avec cette analyse par MET: la proximité des facettes cristallographiques {10$\underline{1}$1} des nanostructures permet de diminuer considérablement le nombre de dislocations à l'intérieur de ces dernières. En effet, les dislocations se courbent à l'intérieur de la nanostructure et rejoignent ses facettes. Ainsi, le nombre de dislocations diminue avec la hauteur de la nanostructure et on obtient une bonne qualité cristalline de GaN au-delà d'une certaine hauteur qui a pu être évaluée . De plus la coalescence des nanostructures est démontrée ainsi que l'homogénéité du matériau engendré.

## 3.4. Hétéro-épitaxie sélective de nanostructures de GaN sur $AlN/Al_2O_3$

Après avoir étudié l'épitaxie sélective de nanostructures sur substrats de SiC, on se propose de continuer cette étude sur des pseudo-substrats d'AlN. C'est l'objet de cette dernière partie du chapitre 3 qui porte sur le travail préliminaire de la NSAG du GaN sur pseudo-substrat d'AlN.

### 3.4.1 Le choix du substrat pseudo-substrat ou template d'AlN

L'épitaxie du GaN sur l'AlN est très attrayante de part les grandes similitudes entre ces deux matériaux. Quelques unes de leurs propriétés principales sont relevées dans le tableau 3.7. Leurs propriétés structurales sont très proches: ces deux matériaux existent sous la forme hexagonale et leur désaccord de maille selon le paramètre **a** est relativement faible avec une valeur de -2,4%. La différence entre les coefficients d'expansion thermique du GaN et de l'AlN selon l'axe **a** est elle aussi relativement faible ce qui permet l'épitaxie de couches minces avec une contrainte thermique résiduelle peu élevée. On voit dès lors l'intérêt de la NSAG: combiner les mécanismes de relaxation des contraintes présents dans les nanostructures avec la compatibilité structurales du GaN et de l'AlN. Dès lors la NSAG permet d'envisager l'épitaxie de nanostructures de GaN sur AlN totalement relaxées et sans défauts structuraux. Tout comme le GaN, l'AlN est un nitrure d'élément III qui peut

| | GaN (0001) | AlN (0001) |
|---|---|---|
| Paramètre de maille a (300K) | 3.189 | 3.112 |
| Valeur de gap (eV) | 3,14 | 6,2 |
| Diff. paramètre de maille/GaN (suivant l'axe **a**) | 0% | -2.4% |
| Coeff. d'expansion thermique $\frac{\Delta(a)}{a}$ (x $10^{-6}$ $K^{-1}$) | 5,59 | 4,15 |
| Coeff. d'expansion thermique $\frac{\Delta(c)}{c}$ (x $10^{-6}$ $K^{-1}$) | 3,17 | 5,27 |

**Tab. 3.7 –** Paramètres de maille a, indices et coefficients d'expansion thermique du GaN et de l'AlN

être élaboré par EPVOM. Les couches d'AlN et de GaN peuvent alors être épitaxiées dans un même bâti de croissance et sans étapes intermédiaires, ce qui est très attractif d'un point de vue industriel. La croissance du GaN sur pseudo-substrats d'AlN s'est ainsi développée depuis plusieurs années. On peut recenser quelques travaux dans la littérature [Ito08, Saka02, Seok08] témoignant du potentiel des pseudo-substrats d'AlN pour la croissance de qualité du GaN. Ces pseudo-substrats sont en général constitués d'une couche d'AlN dont l'épaisseur peut varier de quelques centaines de nanomètres à quelques microns (100-200 nm à 4-5 µm) épitaxiée sur un substrat de saphir à haute température (1100 – 1200 °C) [Ohba00], [Shib03]. La nature monocristalline de la couche d'AlN déposée à haute température améliore considérablement la qualité de l'épitaxie du GaN sur les templates.

Des études menées par la diffraction des rayons X (voir les annexes pour plus de détails concernant cette technique) ont reporté que l'AlN épitaxié sur saphir à haute température présente un faible nombre de dislocations de types vis (dislocations traversantes se propageant parallèlement à l'axe **c**) comparé au nombre de dislocations de type coins [Bai05], [Wui04]. En effet, les largeurs à mi-hauteur des pics des spectres de diffraction X des plans (0002) et (10$\underline{1}$2) donnent une indication des taux de dislocations et une indication sur leur type. Les dislocations coin, dont le vecteur de Burgers est parallèle au plan de la surface ne distordent pas les plans 0002 (il n'y a pas d'élargissement du pic de diffraction X (0002)) mais contribuent à déformer les plans (10-12) non parallèles à la surface et conduisent à l'élargissement du pic de diffraction (10-12). La réduction du nombre de dislocations traversantes dans la couche d'AlN rendent ces templates attractifs pour l'épitaxie du GaN.

Mentionnons également pour terminer cette introduction que les pseudo-substrats d'AlN sont de parfaits candidats pour l'élaboration de composants optoélectroniques à base de matériaux ternaires AlGaN fonctionnant dans la gamme spectrale de l'ultra-violet. En effet l'AlN est transparent à ces longueurs d'onde de part sa très grande valeur de bande interdite. Cette propriété facilite énormément l'extraction de la lumière UV dans les composants optoélectroniques élaborés sur un substrat à base du matériau AlN. Des équipes de recherche ont ainsi reporté l'élaboration de diodes électroluminescentes sur ce type de substrats émettant dans l'ultra-violet [Nish03].

### 3.4.2 Caractérisation des substrats

Les templates d'AlN utilisés dans cette étude sont constitués d'une couche d'AlN de 630 nm d'épaisseur déposée à haute température sur un substrat de saphir. Ce type de substrat est de plus en

plus utilisé dans la croissance des nitrures [Masa02]. Ceux utilisés dans ce travail de thèse nous ont été fournis par l'équipe du Professeur Russell Dupuis du Georgia Institute of Technology. Un cliché AFM effectué sur l'un des templates utilisés pour la NSAG est visible sur la figure 3.26. La surface de ces templates est constituée de marches visibles dont les parois sont en zig-zag traduisant la symétrie hexagonale du cristal. Ces bandes ont une hauteur moyenne de 8 nanomètres, ce qui a été mesuré grâce aux profils tels que celui visible sur le bas de la figure 3.26. La qualité de ces templates a été caractérisée de manière quantitative par la diffraction des rayons X en géométrie symétrique et asymétrique. Les résultats de diffraction sont donnés dans le tableau 3.8. Il s'agit de la largeur à mi-hauteur (FWHM pour Full Width at Half Maximum) des « omega scans » correspondants à la diffraction des plans (0002) et (10$\underline{1}$2) du template d'AlN. La valeur de la largeur

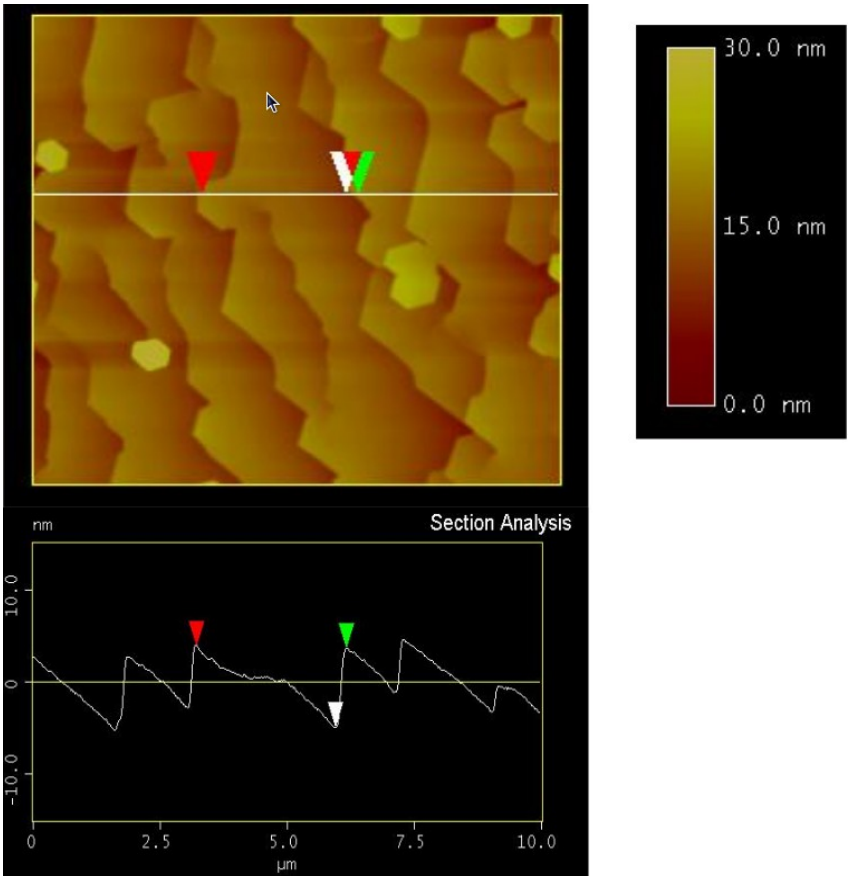



**Fig. 3.26 –** Cliché AFM d'un template d'AlN/$Al_2O_3$

| Diffraction des plans (0002) - symétrique | Diffraction des plans (10$\underline{1}$2) - asymétrique |
|---|---|
| 458 secondes d'arc | 1615 secondes d'arc |

**Tab 3.8 -** Largeurs à mi-hauteurs des pics de diffraction provenant des « omega-scans » d'un template d'AlN.

à mi-hauteur du pic de diffraction des plans asymétriques est presque quatre fois supérieure à celle du pic de diffraction des plans symétriques. Cela traduit une prédominance de dislocations de type coins. Ce phénomène est décrit dans la littérature concernant la croissance d'AlN [Heyi96] et s'explique par le fait que les dislocation de type coin ont un vecteur de Burger perpendiculaire au plan de croissance et ne contribuent qu'à l'élargissement du pic de diffraction des plans asymétriques (10$\underline{1}$2).

### 3.4.3 Nano-hétéro-Epitaxie du GaN sur template d'AlN

L'étude menée précédemment sur SiC a permis de trouver quelles conditions permettent d'activer le régime de croissance latérale des nanostructures, régime nommé nano-ELO. Nous proposons ici de mener le même type d'étude sur les template d'AlN: croître sélectivement des nanostructures de GaN et activer leur expansion latérale au-dessus du masque. On peut voir sur la figure 3.27(a) un template d'AlN sur lequel un masque contenant des nano-ouvertures a été déposé. Remarquons que sur ce modèle les ouvertures en bande ont leur longueur parallèle à l'axe cristallographique <1$\underline{1}$00> du substrat. Le cliché de MEB de la figure 3.27(b) montre des nanostructures de GaN épitaxiées à l'intérieur du masque déposé sur AlN précédemment décrit dans des conditions propices à la croissance latérale: soit une pression dans le réacteur de 450 Torr et une épaisseur nominale déposée de 400 nm en deux heures. Les autres paramètres restent identiques à ceux décrits à la page 78. Après croissance, on distingue nettement la couche de GaN rugueuse autour de la zone masquée (loin du masque). Les clichés de MEB 3.27(b) et 3.27(c) témoignent qu'une sélectivité parfaite est à nouveau obtenue car aucun dépôt polycristallin n'est visible sur le masque. On voit que les nanoridges présentent un phénomène de croissance latérale dans les directions [1 1 $\underline{2}$ 0] et [$\underline{1}$ $\underline{1}$ 2 0] mais pas dans les directions [1 $\underline{1}$ 0 0] et [$\underline{1}$ 1 0 0]. Cette anisotropie de la croissance peut être attribuée à la stabilité des différents plans cristallographiques constitutifs des nanostructures. Les extrémités des nanoridges sont en effet composées de trois plans {10$\underline{1}$1} stables comme le montrent les clichés de MEB encadrés et agrandis sur la figure 3.27(c). Ces faces sont très bien définies comme le confirment les clichés AFM visibles sur la figure 3.28(a) décrits ci-après. Ces plans, comme nous l'avons dit sont très stables et de fait leur croissance latérale est lente [Kapo97]. Les grandes faces latérales croissantes selon les directions [1 1 $\underline{2}$ 0] et [$\underline{1}$ $\underline{1}$ 2 0] sont par contre elles définies par des plans {11$\underline{2}$ n} avec n proche de 2, et ceci est confirmé par les mesures AFM dont il est question un peu plus loin. Ces plans cristallographiques sont beaucoup moins stables et sont dotés d'un rapport entre leur vitesse de croissance latérale et verticale élevée. Cela

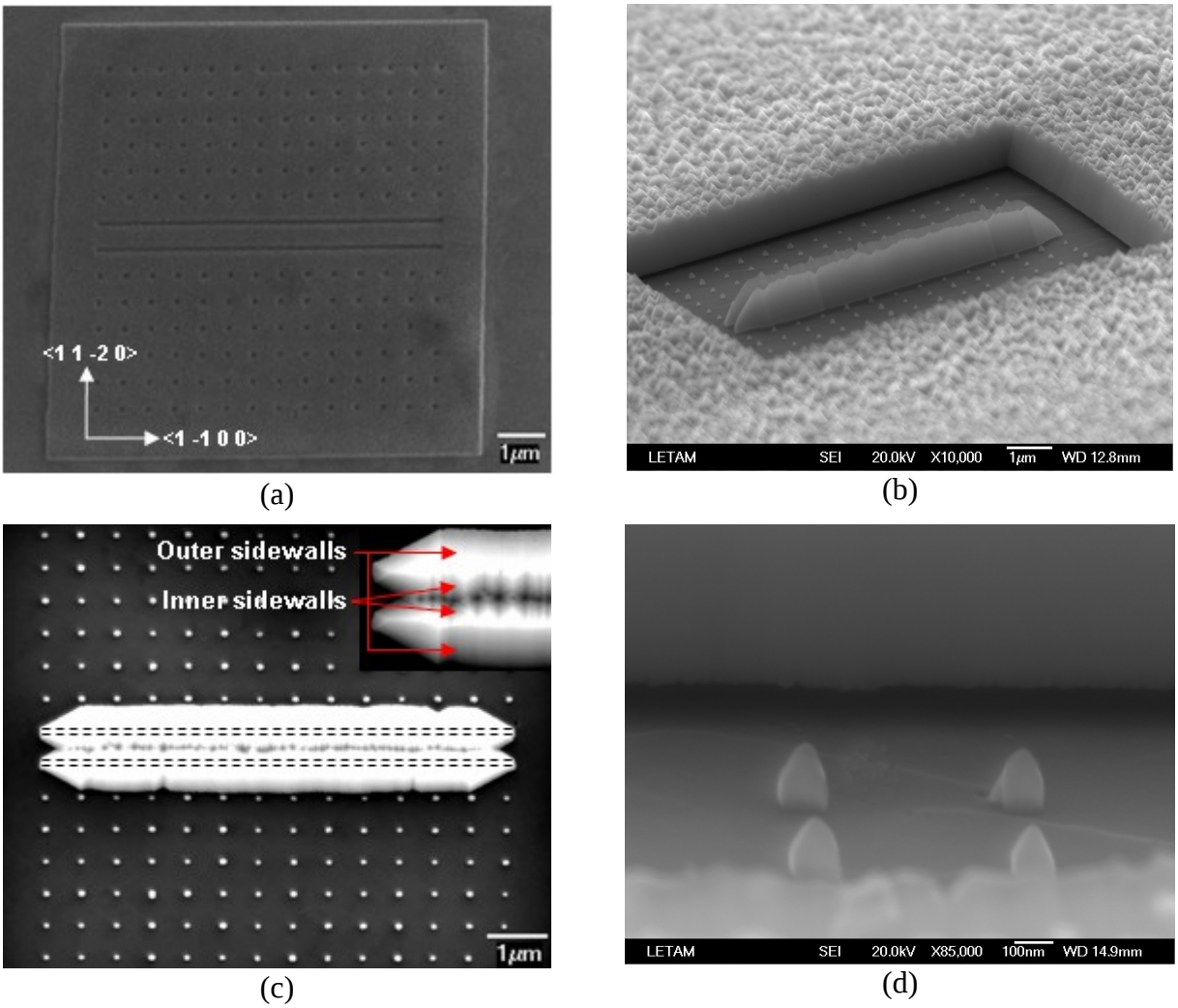



**Fig. 3.27** - Clichés MEB d'un masque déposé sur Template d'AlN(a) et d'une couche de GaN épitaxiée sélectivement dans ce dernier (b et c). Vue au (d) agrandie et tiltée sur une partie des nanoridges et sur quatre nanodots.

explique pourquoi les nanoridges présentent une surcroissance latérale au-dessus du masque selon les directions [1 1 $\underline{2}$ 0] et [$\underline{1}$ $\underline{1}$ 2 0] (du milieu vers l'extérieur du masque). On remarquera sur l'encadré en haut à droite de l'image 3.27c une nette différence de morphologie entre les faces des nanoridges tournées vers l'intérieur du masque (en regard l'une de l'autre) et celles tournées vers l'extérieur du masque. Celles tournées vers l'intérieur (en regard l'une de l'autre) sont définies par plusieurs plans {1$\underline{1}$01} leur conférant une morphologie en dents de scies. Ce phénomène n'est observé que pour ces faces internes qui coalescent partiellement lorsqu'elles se rejoignent au milieu du masque. Une des explications consiste à considérer le fait que les faces internes et externes des nanoridges ne reçoivent pas la même quantité d'espèces réactives provenant du masque par la diffusion de surface lors de la croissance. Nous avons en effet déterminé dans le chapitre précédent l'importance du phénomène de migration de surface lors de l'épitaxie sélective à cette échelle. Il est raisonnable de penser que les faces tournées vers le centre du masque reçoivent moins d'espèces

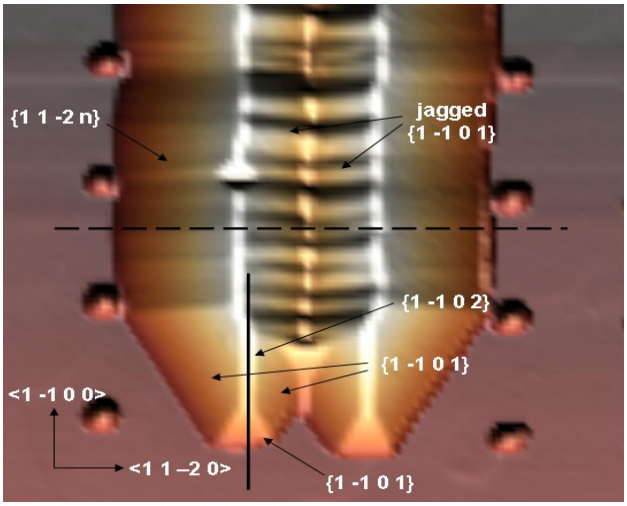



**Fig. 3.28(a)** - Profil 3D de MFA mesuré sur l'extrémité des nanoridges de GaN épitaxiés sur AlN

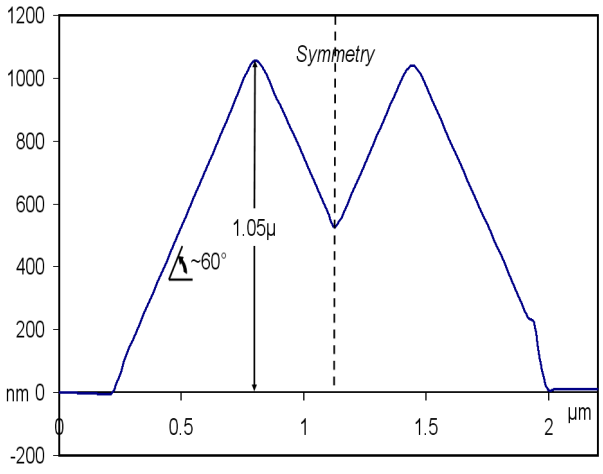



**Fig. 3.28(b)** - Profil 2D de MFA correspondant à la ligne en pointillée de la fig. 3.28(a)

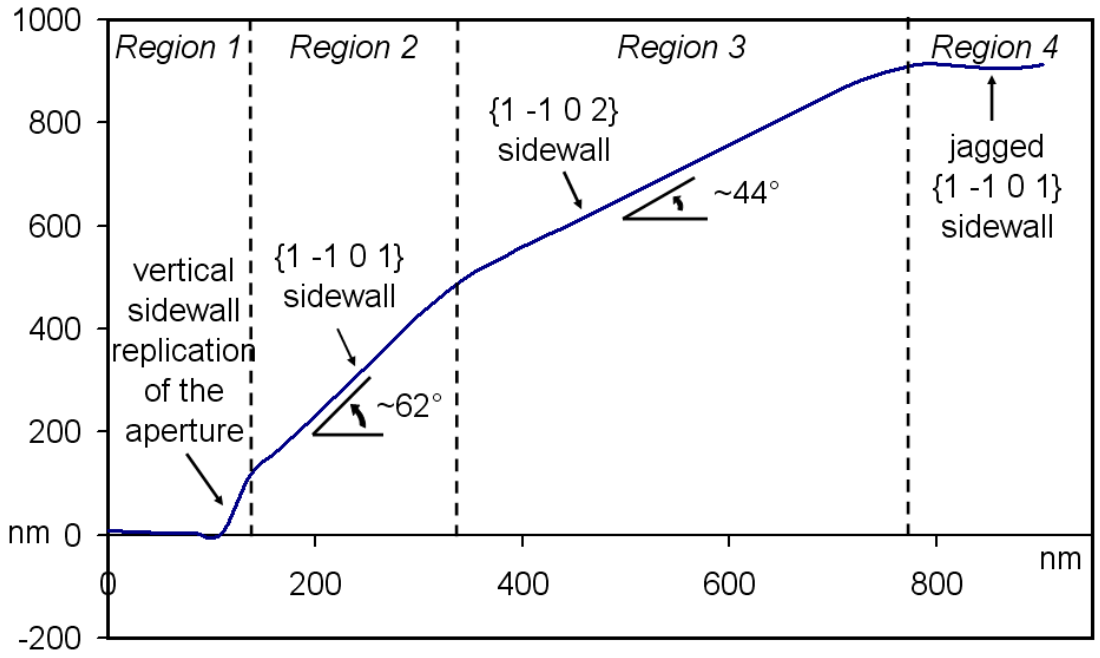



**Fig. 3.29** - Profil 2D de MFA correspondant à la ligne pleine de la fig. 3.28(a).

réactives provenant de la migration de surface. Elles ont par conséquence une vitesse de croissance latérale plus faible et un apport de précurseur moins homogène expliquant cette morphologie perturbée et en dents de scies due à la formation des plans {10$\underline{1}$1}. Quant aux facettes tournées vers l'extérieur du masque, elles reçoivent plus d'espèces réactives provenant de la migration de surface (provenant des régions masquées) et de façon plus homogène, et ont une vitesse de croissance latérale plus élevée. Les plans {10$\underline{1}$1} stables ne se forment pas et laissent apparaitre les faces {11$\underline{2}$n} moins stables. Un cliché AFM détaillé mesuré sur les nanoridges est visible sur la figure 3.28(a). Toute les différentes facettes cristallographiques formant le nanoridge sont visibles: {1 -1 0

1}, {1 1 -2 n}, {1 -1 0 2}, et celles en dents de scie formées par les plans {1 -1 0 1}. Sur les figures 3.28(b) et 3.29 sont donnés respectivement des profils mesurés sur les nanoridges horizontalement et verticalement (ligne en pointillés et pleine respectivement). Comme le montre le profil de la figure 3.28(b), les nanoridges ont partiellement coalescé. Leur hauteur se situe autour de 1.05 µm et l'angle entre les flancs extérieurs et la plan de croissance est de 60°. Cette angle correspond à celui entre les plans {11$\underline{2}$n} et le plan de croissance, avec n proche de 2. Sur la figure 3.29 le profil du nanoridge est mesuré dans sa longueur est peut être divisé en 4 régions distinctes. La première correspond à une face verticale réplique de la nano-ouverture définie par le procédé de masquage. Cependant une légère pente est visible qui est due à la convolution du signal avec la forme de la pointe AFM. Dans la deuxième région, on observe un plan {10$\underline{1}$1} formant un angle d'environ 62° avec le plan de croissance. Ces facettes stables ont pratiquement stoppé la croissance dans les directions [1 -1 0 0] et [-1 1 0 0]. La troisième région correspond ensuite à des plans {1$\underline{1}$02}. Ce changement de plans cristallographiques permet l'accommodation des différentes vitesses de croissance de chacun des différents flancs définissant le nanoridge. La quatrième région est celle correspondant au flanc en dents de scie composés de plans {10$\underline{1}$1}. Un profil en trois dimensions d'un nanodot isolé est visible sur la figure 3.30(a). Ce dernier est composé de six facettes

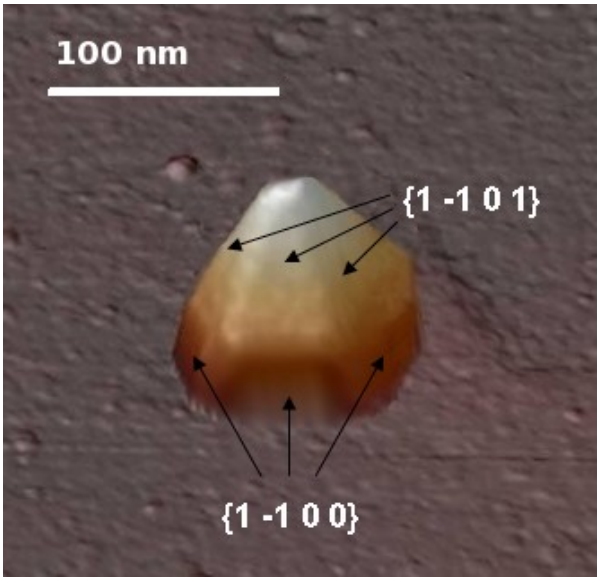



**Fig. 3.30(a)** - Profil 3D AFM d'un nanodot de GaN épitaxié sur AlN

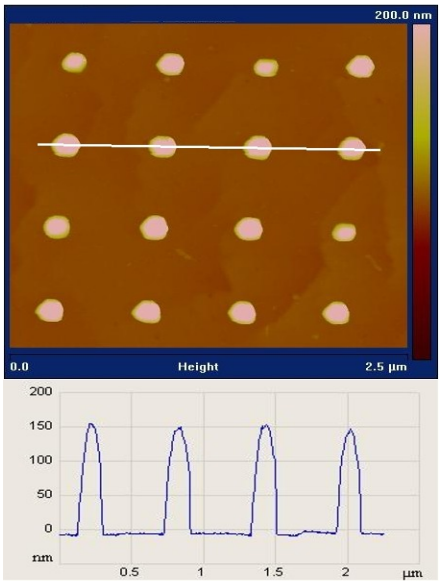



**Fig.3.30(b)** - Cartographie AFM d'une matrice de nanodots de GaN épitaxiés sur AlN

{1$\underline{1}$01} verticales prenant naissance sur le substrat puis il est ensuite composé de six facettes {10$\underline{1}$1} formant un prisme hexagonal dont le sommet défini la fin du nanodot. Cette forme particulière est également distinguable sur le cliché de MEB de la figure 3.27(d) montré plus haut.

La distribution de la hauteur des nanodots est donnée sur la figure 3.30(b). Tous ont une hauteur moyenne de 150 nm. Un phénomène important a été remarqué plus haut: aucune croissance latérale des nanodots épitaxiés sur AlN à 450 Torr n'a eu lieu. Ce phénomène est important dans la mesure où les conditions de croissance sont rigoureusement identiques à celles définies lors de la croissance sur substrat de SiC. Cette différence fondamentale de dynamique de croissance ne peut dès lors s'expliquer que par la différence de substrat. Aucun étude n'a été menée afin de comprendre cette différence et des recherches plus approfondies doivent être entreprises afin de mieux comprendre cette différence de dynamique de croissance entre la NSAG du GaN sur SiC et celle sur AlN.

### 3.4.4 Une conception de masque plus élaboré: vers la coalescence

Dans cette partie les conditions de croissances sont rigoureusement identiques à celles décrites dans la partie précédente: une pression de 450 Torr dans le réacteur et une épaisseur nominale de GaN déposée de 400 nm en 2 heures. Dans le but de forcer la coalescence des nanostructures de GaN, un masque à motifs « nano » plus complexe a été élaboré. Ce motif est décrit maintenant. Ces nouveaux masques contiennent des nano-ouvertures en forme de bandes cette fois-ci alignées soit dans la direction [1$\underline{1}$00] soit dans la direction [11$\underline{2}$0] du substrat: cela permet d'étudier l'influence de l'alignement du réseau hexagonal sous-jacent du substrat sur la croissance nanostructurée du GaN. De plus celles-ci sont séparées l'une de l'autre selon deux valeurs sur un même masque. Elles forment ainsi deux groupes visibles sur le schéma de la figure 3.31. Un groupe contient des nano-ouvertures séparées de 320 nm (densité élevée, groupe noté (a)) et un

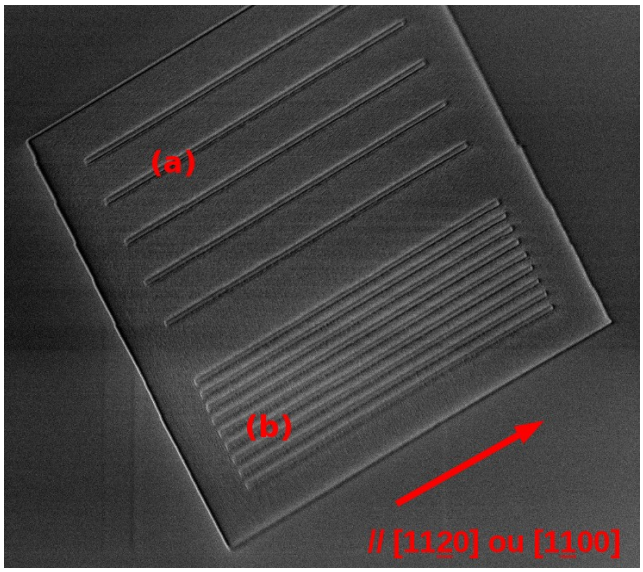



**Fig.3.31** - Nouveau motif de masque contenant des nano-ouvertures en bande

autre des nano-ouvertures séparées de 1 µm (densité faible, groupe noté (b)). Ce type de masque permet la croissance de nanoridges isolés ou au contraire proches (croissance plus dense) permettant en principe leur coalescence de façon plus rapide. Ce type de motifs à densité variable a été également conçu pour les nano-ouvertures carrées, mais ils ne font pas partie des résultats de ce travail de thèse. La raison est que ce travail demande encore des étapes d'optimisation dans le procédé de lithographie électronique. De part la nature très résistive de l'AlN et de la finesse des motifs à définir dans la silice, l'élaboration de ces masques n'est pas encore parfaitement au point et fait partie des perspectives de cette thèse. Toujours dans l'optique d'obtenir la coalescence, les mêmes conditions de croissance sont gardées, à savoir une pression de 450 Torr dans le réacteur. Les nanostructures ainsi obtenues dans ces nouveaux masques sont visibles sur les clichés de MEB de la figure 3.32 dans le cas où les nanoridges sont alignés selon l'axe cristallographique [1$\underline{1}$00] du substrat. Les lignes rouges définissent la localisation des nano-ouvertures sous la couche. On remarque que les nanoridges épitaxiés dans les ouvertures (groupe a) ne sont pas coalescés tandis que ceux épitaxiés dans le les ouvertures rapprochées ou (groupe b) le sont partiellement. Ceux du groupes (a) ont une morphologie identique à celle décrite plus haut dans la partie traitant de le croissance sur les masques contenant l'ancien motif. L'agrandissement au MEB sur le bas de la figure 3.32 montre clairement l'aspect strié des faces {11$\underline{2}$2} latérales instables des structures

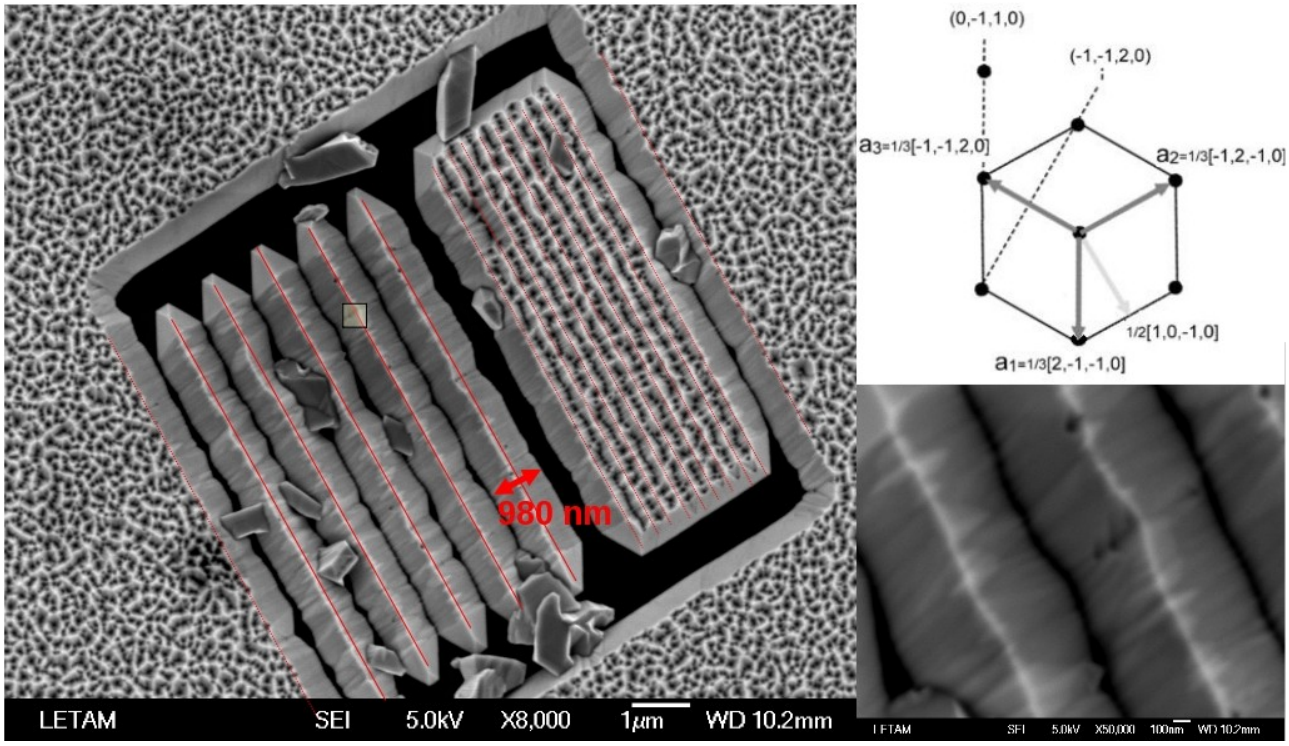



**Fig.3.32** - Cliché MEB d'une couche de GaN nano-épitaxiée dans le masque avec les nouveaux motifs (nano-ouvertures parallèles à l'axe [1$\underline{1}$00] du substrat)

formées par une multitude de plans {11$\underline{0}$1}. Des trous visibles sur les faces ou sur l'arrête centrale de certaines structures sont visibles traduisant l'émergence de dislocations s'étant propagées dans le cristal. Il est intéressant d'observer la façon dans les nanoridges du groupe (b) ont coalescé. Le cliché MEB de la figure 3.33 correspond à une zone agrandie sur ces derniers. Les extrémités triangulaires (de la famille de plans {10$\underline{1}$1}) des nanoridges ont coalescé formant ainsi un flanc

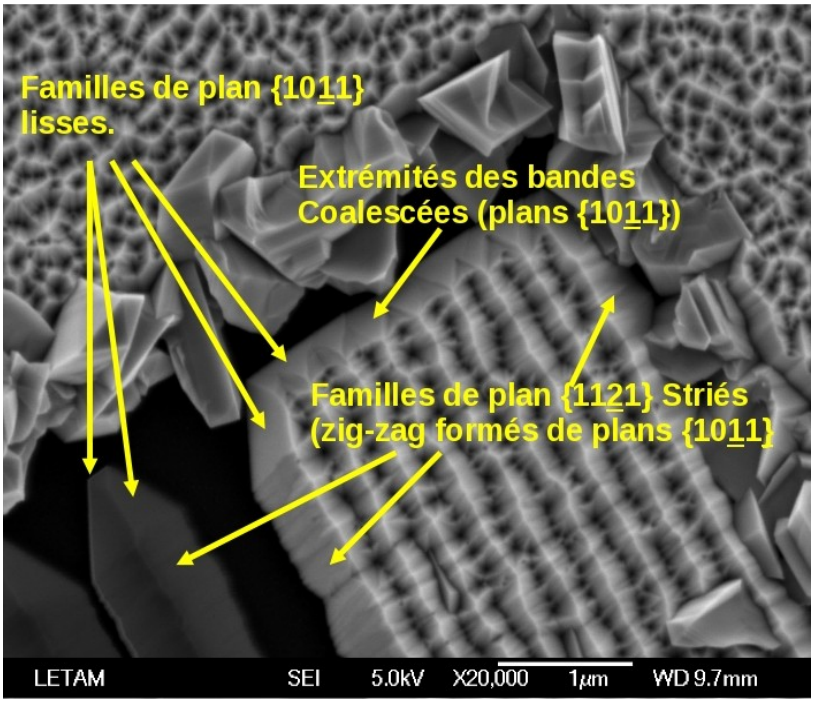



**Fig.3.33 -** Vue au MEB agrandie des nanoridges de GaN coalescés

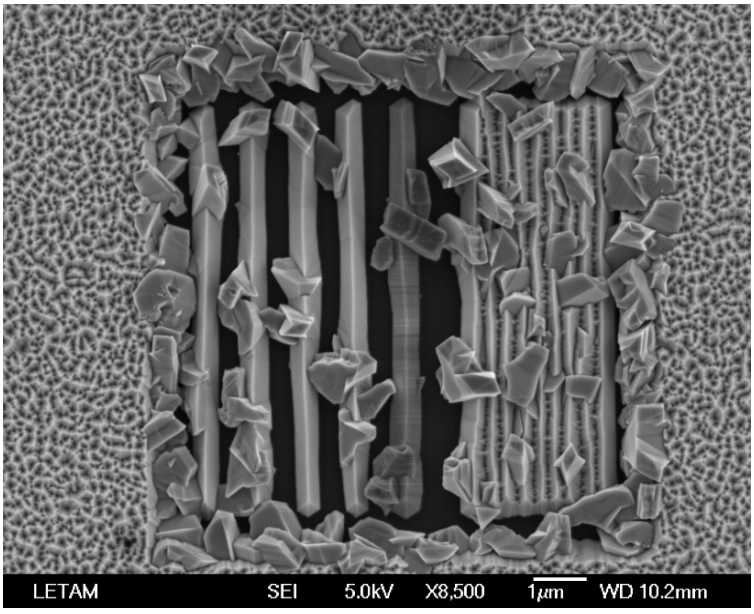



**Fig.3.34 -** Cliché MEB d'une couche de GaN nano-épitaxiée dans le masque a avec les nouveaux motifs (nano-ouvertures parallèles à l'axe à l'axe [11$\underline{2}$0] du substrat)

relativement continu et homogène. On aperçoit dans celui-ci des motifs réguliers triangulaires provenant des jointures des plans des extrémités des nanoridges. On remarque par contre que la coalescence des faces latérales des nanoridges est loin d'être évidente. Celle-ci n'est pas homogène: seuls quelques parties des faces sont liées entre elles par de petites liaisons laissant de nombreuses aspérités entre les structures. Cette inhomogénéité traduit la difficulté des plans {11$\underline{2}$2} à coalescer. La coalescence des structures n'est donc pas triviale et demande des études plus poussées, notamment sur la recherche de conditions de croissance plus propices. Enfin nous discutons un résultat préliminaire d'une couche de GaN épitaxiée dans un masque contenant des nano-ouvertures en bandes cette fois-ci alignées dans la direction [11$\underline{2}$0]. Cette couche nanostructurée est visible sur le cliché de MEB de la figure 3.34. On peut observer la présence de gros cristaux de GaN entre les nanostructures, déposés sur le masque. Nous relions ce phénomène à des défauts probables dans le masque induisant une croissance non voulue et ni contrôlée en certains endroits. Notons que même lorsque les nanoridges sont épitaxiés dans la direction [11$\underline{2}$0], la difficulté des structures à coalescer et également présente, comme on peut le voir sur le cliché de MEB de la figure 3.34. De par leur alignement avec l'axe cristallographique [11$\underline{2}$0] du substrat, les nanoridges sont exclusivement formés de six facettes {10$\underline{1}$1} comme il a été décrit lors de l'épitaxie sur substrat de SiC dans la première partie de ce chapitre. Il est évident que pour obtenir le phénomène de coalescence, de profondes investigations sur les conditions de croissance doivent être entreprises. Augmenter le temps de croissance sera la première piste à explorer. Néanmoins ces résultats préliminaires nous prouvent que la nano-structuration du GaN sur le pseudo-substrat d'AlN et possible dans la direction cristallographique et selon les motifs voulus.

## Conclusion du chapitre 3

La technique d'épitaxie sélective à l'échelle submicrométrique ou NSAG mise en œuvre dans ce travail de thèse a permis l'élaboration de nanostructures de GaN sur substrats de SiC-6H et pseudo-substrats d'AlN. L'analyse morphologique montre que ces nanostructures ont la forme de nano-pyramides (appelées nanodots) et de nano-bandes (appelée nanoridges) délimitées par des facettes cristallographiques bien définies par les ouvertures dans le masque. A l'instar de l'étude menée dans le chapitre 2, les nanodots sont délimités par six facettes {10$\underline{1}$1}. Les nanoridges sont quant à eux délimités par six facettes {10$\underline{1}$1} (faces latérales et extrémités) s'ils sont épitaxiés parallèlement à l'axe cristallographique [11$\underline{2}$0] tandis que les plans {11$\underline{2}$2} et {10$\underline{1}$1} définissent respectivement leurs faces latérales et leurs extrémités s'ils sont épitaxiés parallèlement à l'axe

cristallographique [1$\underline{1}$00]. L'augmentation de la pression dans le réacteur pendant l'épitaxie permet d'activer le phénomène de croissance latérale (nommé Nano-ELO) augmentant ainsi la taille des nanostructures. Cela a permis de faire partiellement coalescer certains nanoridges et nanodots épitaxiés à 450 Torr. L'analyse préliminaire par cathodoluminescence des nanostructures de GaN épitaxiées sur SiC montre une luminescence UV en bord de bande témoignant des bonnes propriétés optiques du matériau qui restent néanmoins à nuancer de part l'existence d'une bande jaune. Le MET a permis une analyse précise du type et de l'évolution des défauts structuraux dans les nanostructures de GaN épitaxiées sur SiC. Il est montré que les nanostructures contiennent des dislocations qui disparaissent progressivement avec la hauteur du dépôt donnant naissance a un matériau de bonne qualité cristalline au-delà d'une hauteur qui a pu être évaluée. Les analyses par MET ont également permis d'envisager des scénarios possibles du mode de croissance des nanostructures de GaN épitaxiées sur SiC. Enfin la croissance par NSAG a été appliquée à la croissance du GaN sur pseudo-substrat d'AlN. Les analyses morphologiques ont permis de mettre en évidence la nano-structuration de la couche de GaN sur ce type de substrats. Dans une dernière partie, la coalescence des nanostructures, et plus précisément des nanoridges de GaN épitaxiés sur pseudo-substrat d'AlN est étudiée en fonction de l'orientation cristallographique et de la densité des nano-ouvertures. Cette étude a montré que la coalescence homogène des nanostructures n'est pas triviale et demande des études plus approfondies. Néanmoins cette étude préliminaire démontre l'efficacité de la technique NSAG à croître sélectivement des nanostructures de GaN selon des directions et avec une densité du matériau contrôlées sur le substrat.

# Chapitre 4. Caractérisations structurales par nano-diffraction des rayons X

Les dimensions typiques des structures épitaxiées dans ce travail de recherche étant de l'ordre de la centaine de nanomètres, leur caractérisation ne s'avère pas triviale. Nous avons vu que la spectroscopie Raman, la cathodoluminescence et le MET apportent de précieuses informations structurales et sont bien adaptées à la caractérisation des nanostructures. Lors de ce travail de thèse nous avons eu la chance de pouvoir utiliser la technique de diffraction des rayons X par rayonnement synchrotron. Cette technique de pointe permet d'obtenir des faisceaux de rayons X d'une intensité exceptionnelle et surtout de largeur submicrométrique. Elle est alors particulièrement bien adaptée pour l'étude structurale d'objets cristallins de taille micrométrique et en-deçà. Les progrès dans le domaine émergent de la nanotechnologie dépendent énormément de l'utilisation appropriée des moyens de caractérisations tels que la diffraction à haute résolution par rayonnement synchrotron. Des études très récentes ont démontré sa grande utilité pour la caractérisation de couches structurées de dimensions micrométrique [Bona08], [Sire06] et submicrométrique [Hank08]. Un descriptif du laboratoire d'accueil sera tout d'abord donné, puis ensuite celui du dispositif expérimental. Ensuite les résultats de diffraction des rayons X sur les nano-structures de GaN épitaxiées sélectivement sur SiC-6H seront présentés. Nous verrons que ces résultats permettent une analyse approfondie de la structure cristalline des couches et permettent d'aboutir à certaines hypothèses sur le mode opératoire de la croissance et de la relaxation des contraintes.

## 4.1 Les masques de fer pour la localisation des nanostructures

Les masques de silice utilisés lors du début de cette étude sont difficiles à repérer car aucun marqueur de repérage n'est déposé sur le substrat afin de les localiser. Cela présente un certain inconvénient car il est alors difficile de trouver où se situent les nanostructures de GaN sur l'échantillon si l'outil de caractérisation ne dispose pas d'un bon dispositif optique. Cet aspect pratique de repérage des nanostructures est évoqué car dans la partie qui suit il s'est avéré crucial de

pouvoir repérer aisément les masques de silice contenant les nanostructures. Un dépôt post-croissance de masques de repérage sur ces échantillons a dû alors être entrepris. On se propose de décrire de façon rapide mais concise cette étape qui s'est avérée nécessaire à la caractérisation des nanostructures par micro-diffraction des rayons X. C'est dans ce contexte qu'une collaboration s'est faite avec Badreddine Assouar, chargé de recherche au Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications (LPMIA) de l'Université Henri Poincaré de Nancy. L'idée est de déposer des masques de fer en forme de « L » à proximité de chaque masque contenant les nanostructures de GaN. Une fois ceux-ci déposés, la distance entre les masques de repérage et les nanostructures correspondantes pourra être mesurée précisément afin de pouvoir calibrer le faisceau de rayons X lors des mesures par rayonnement synchrotron. Nous avons choisi le fer comme élément constitutif des masques car nous allons voir après que le repérage sur la surface de l'échantillon avec le dispositif expérimental de micro diffraction X par rayonnement synchrotron se fait par fluorescence X. Or le fer possède des raies d'émission qui entrent dans la plage disponible au laboratoire où nous avons effectué nos mesures de micro diffraction X. Les différentes étapes de dépôt des masques en

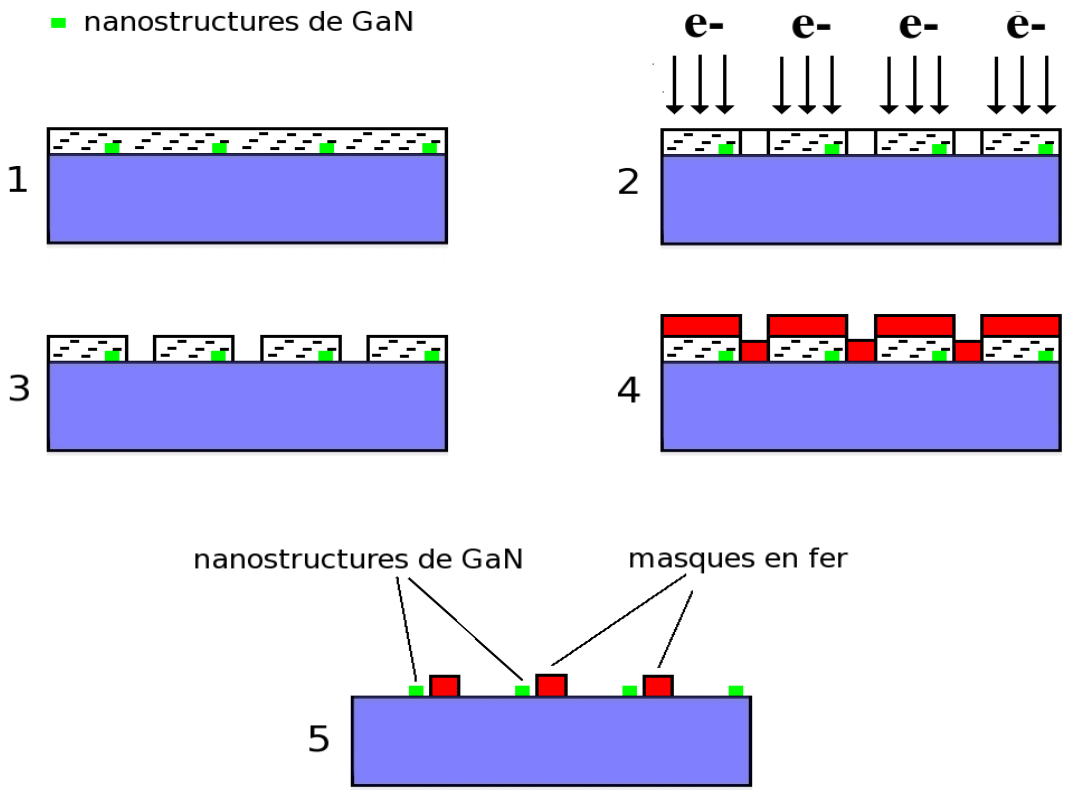



**Fig.4.1** - Étapes technologiques pour le dépôt des masques de repérage en fer sur les échantillons de GaN nanostructurés.

en fer sont schématisées sur la figure 4.1. Elles sont décrites ci-dessous:

1) Une couche de résine photosensible est déposée sur la totalité de la surface de l'échantillon (les nanostructures de GaN sont donc recouvertes également).
2) Les motifs en « L » sont écrits dans la résine par un faisceau d'électrons.
3) Les motifs sont révélés dans la résine. Des ouvertures en « L » sont alors révélées.
4) Une couche de fer de 100 nm est déposée par pulvérisation dans les ouvertures, ainsi qu'au dessus de la couche de résine.
5) La résine est retirée lors du décapage laissant apparaitre les masques de fer et les nanostructures de GaN.

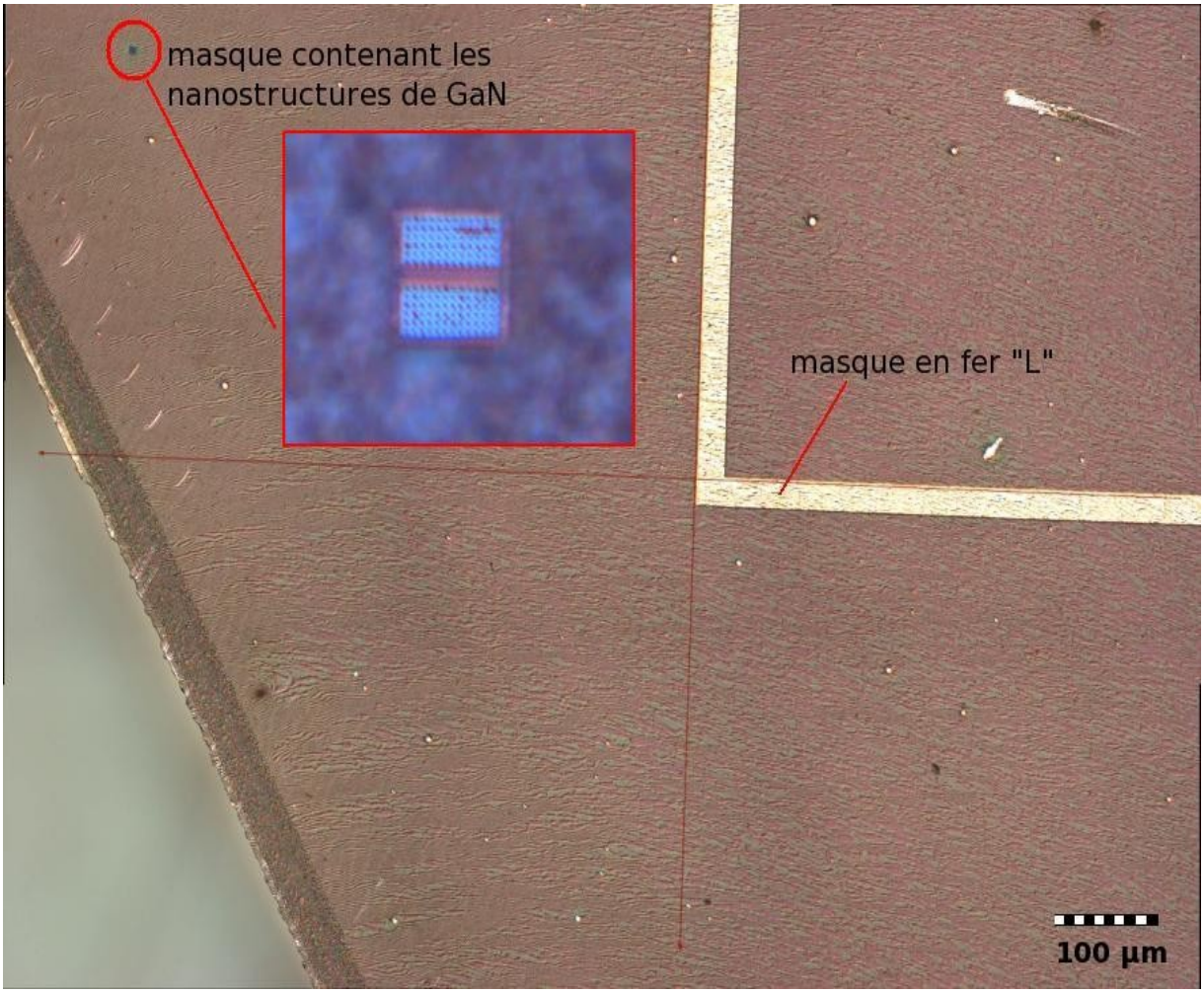



**Fig.4.2** - Vue par microscopie optique d'un échantillon nanostructuré de GaN après les étapes décrites sur la figure 4.1.

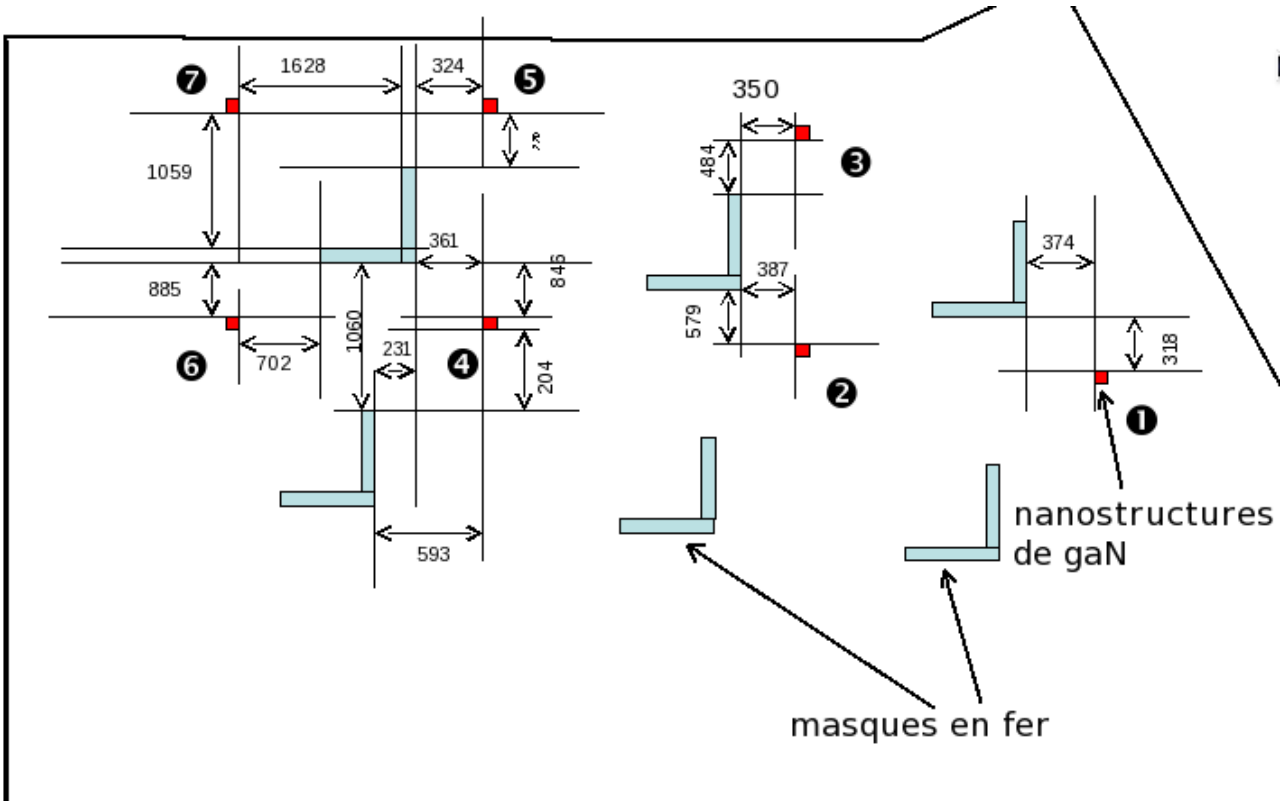



**Fig. 4.3** - Exemple de repérage des nanostructures de GaN à partir des masques en fer.

La figure 4.2 donne un cliché optique d'un échantillon sur lequel les masques de fer ont été déposés. Il est évident que le masque contenant les nanostructures de GaN est difficilement repérable si l'on n'est pas muni d'un bon matériel optique. Le dépôt de masque en fer à proximité des nanostructures visible également sur la même figure est donc une opération réussie. La dernière étape avant de commencer les caractérisations par rayonnement synchrotron est le repérage de chaque masque contenant les nanostructures de GaN en mesurant sa distance au masque de fer à proximité. La figure 4.3 donne un bon exemple de ce travail de repérage qui a été fait par microscopie optique. Une fois cette étape terminée, les échantillons sont prêts pour la caractérisation par micro diffraction des rayons X par rayonnement synchrotron.

## 4.2 Le « Advanced Photon Source » ou APS d'Argonne.

Le « Advanced Photon Source » appartient au «U.S. Department of Energy's Argonne National Laboratory » et est situé dans l'Illinois aux États-unis. Il s'agit de l'une des sources de rayons X par rayonnement synchrotron les plus brillantes du monde (voir l'annexe correspondante

pour plus de détails). Plus de cinq mille chercheurs s'y rendent annuellement pour y mener leurs recherches dans divers domaines. Cette source permet aux scientifiques de poursuivre des recherches sur la structure et la fonction des matériaux dans des domaines extrêmement variés (spatial, géologie, céramique, semiconducteurs, métaux, ...). Les recherches menées au sein de l'APS et les connaissances acquises qui s'ensuivent peuvent avoir un impact considérable sur l'évolution de la microélectronique et des microprocesseurs, et dans le domaine des nanotechnologies pour ne citer que quelques exemples.

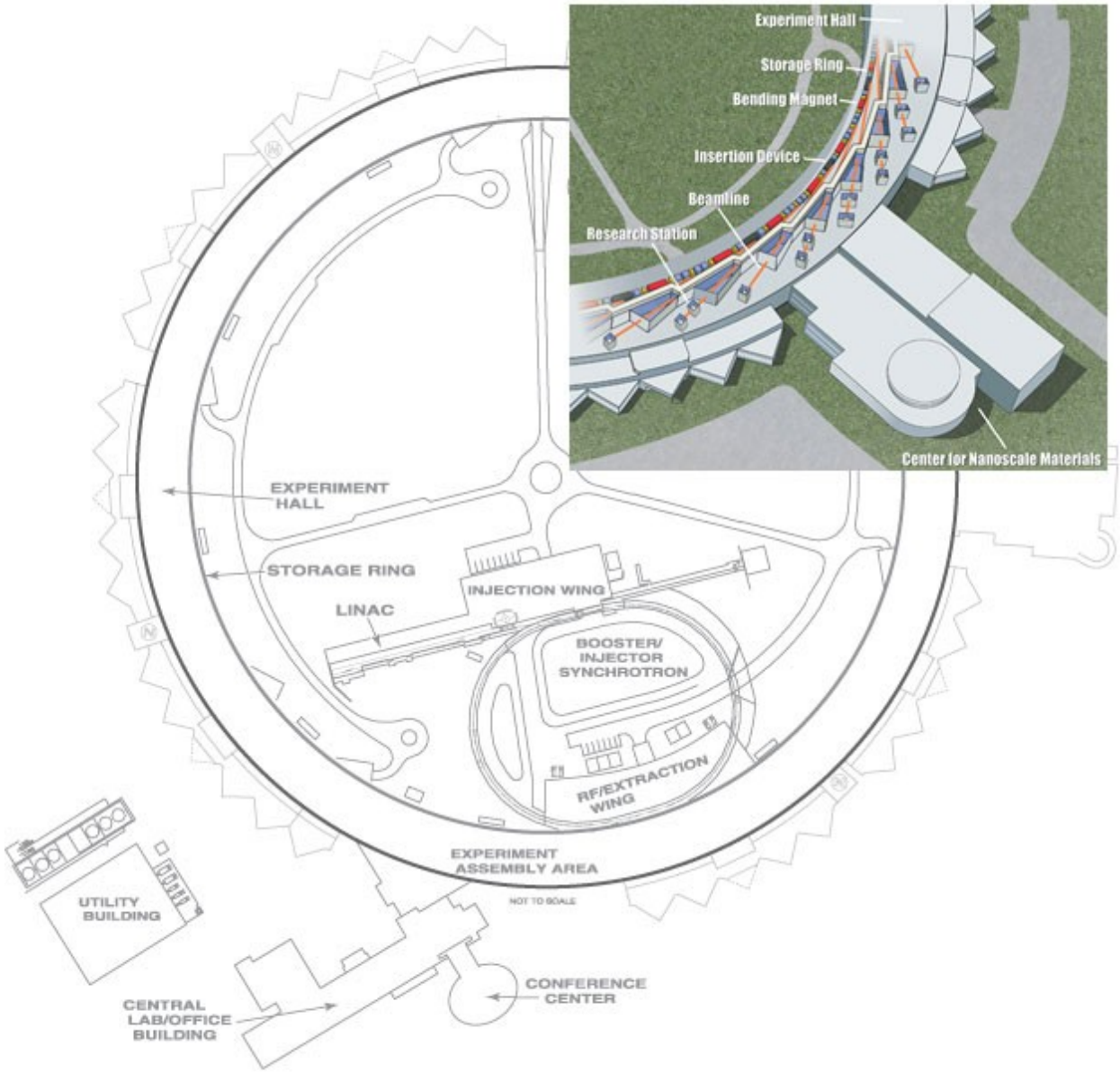



**Fig. 4.4 -** Vue générale schématisée de l'Advance Photon Source.

Le APS est composé de cinq éléments principaux: l'accélérateur linéaire d'électrons, le booster synchrotron, l'anneau de stockage des électrons, les électro-aimants et les éléments d'insertion, et enfin les salles expérimentales. Un schéma détaillé est donné sur la figure 4.4.

La génération de rayons X commence par l'émission d'électrons générés dans une cathode chauffée à 1100 ° C. Les électrons sont accélérés par haute tension en alternant des champs électriques dans un accélérateur linéaire (linac; sur la figure 4.4). Ils y sont accélérés jusqu'à atteindre une énergie de 450 MeV, atteignant alors une vitesse supérieure à 99,999% de celle de la lumière et les rendant relativistes.

Les électrons sont ensuite injectés dans le booster synchrotron (Booster/injector synchrotron sur la figure 4.4), un circuit en forme d'anneau composé d'électro-aimants dans lequel ils subissent une accélération les faisant passer de 450 MeV à 7 GeV en une demi-seconde. Les électrons atteignent alors une vitesse supérieure à 99.999999% de celle de la lumière. La force d'accélération est fournie par des champs électriques dans quatre cavités à radio-fréquences.

Ensuite les électrons sont injectés dans l'anneau de stockage (storage ring sur la figure 4.4). L'anneau de stockage est composé de plus de 1000 électro-aimants de courbure (bending magnet, de couleur rouge sur la figure 4.4) et équipements associés, ainsi que des éléments d'insertion qui sont en fait des électro-aimants de courbure particuliers (insertion device, de couleur bleue sur la même figure). Ces derniers sont plus élaborés que les aimants de courbure standards. Ils sont utilisés pour obtenir des faisceaux de photons X avec une brillance encore meilleure est sont qualifiés de troisième génération.

Le puissant champ électromagnétique à l'intérieur des aimants de courbure concentre les électrons en un faisceau étroit qui suit une trajectoire circulaire en orbitant à l'intérieur de chambres à vide tubulaires faites d'alliage d'aluminium. Au niveau de ces aimants de courbure, les électrons subissent une accélération qui se traduit par un rayonnement de freinage qui n'est rien d'autre que le rayonnement synchrotron. Ce dernier est émis tangentiellement à la trajectoire des électrons.

Enfin viennent les salles expérimentales situées autour de l'anneau de stockage. Celles-ci sont placées près des aimants de courbure et des dispositifs d'insertion, à partir desquels le rayonnement synchrotron est récolté et envoyé dans des «  beamlines » ou stations qui correspondent aux lignes d'arrivées du rayonnement. Il y a trente-cinq salles expérimentales distinctes autour de l'anneau de stockage de l'APS. Chacune de ces salles contient au moins deux beamlines, l'une provenant d'un aimant de courbure et l'autre d'un élément d'insertion.

La beamline ainsi que le dispositif utilisés à l'APS pour la nano-diffraction des rayons X sur les nanostructures de GaN font l'objet de la partie suivante du manuscrit.

## 4.3 Étude structurale des nanostructures par nano-diffraction des rayons X

### 4.3.1 Dispositif expérimental

Les caractérisations des nanostructures de GaN par diffraction des rayons X ont été menées en utilisant la station « 2-ID-D » de l'APS. Cette station offre une source de rayonnement synchrotron provenant d'un élément d'insertion, elle est donc de troisième génération. Cette source émet dans une plage d'énergie allant de 7 à 10,5 KeV. Pour cette étude l'énergie du faisceau utilisée de 10,4 KeV correspondant à une longueur d'onde de 1,2 Å. La station 2-ID-D est munie de deux micro-sondes indépendantes, l'une servant pour la mesure de la fluorescence X et l'autre pour la mesure de micro-diffraction des rayons X. Un schéma de principe du dispositif expérimental permettant les mesures de diffraction et de fluorescence est visible sur la figure 4.5. On se propose de le décrire dans ce qui suit. Le faisceau de rayons X émis par rayonnement synchrotron arrive sur un monochromateur à base de silicium cristallin (111). Ensuite l'intensité du faisceau est atténuée en en grande partie par le « Beam Stop » (BS sur la figure 4.5) pièce à base d'or stoppant partiellement le faisceau. Ce dernier passe ensuite dans le Phase Zone Plate (PZP sur la figure), pièce très importante. En effet celle-ci permet à partir d'un système d'interférences de focaliser le faisceau en un spot quasi-circulaire de 240 nm de diamètre. Ensuite le faisceau est filtré à travers la pièce nommée « order sorting aperture » (OSA sur la figure) qui permet de n'avoir que le mode principal généré dans le PZP. Le faisceau arrive finalement sur l'échantillon. Ce dernier est monté sur une platine qui peut se mouvoir dans les trois direction de l'espace permettant d'obtenir des cartographies de diffraction. La platine permet également d'effectuer une rotation de l'échantillon dans le plan d'incidence de façon à modifier l'angle Θ du faisceau incident. Le contrôle de la position de l'échantillon se fait en bougeant la platine avec une précision de 50 nm dans chaque

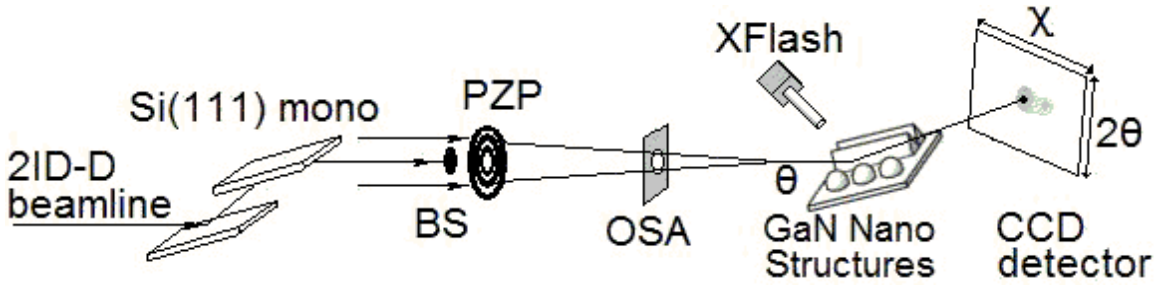



**Fig. 4.5** - Schéma du dispositif expérimental utilisé à l'Advance Photon Source.

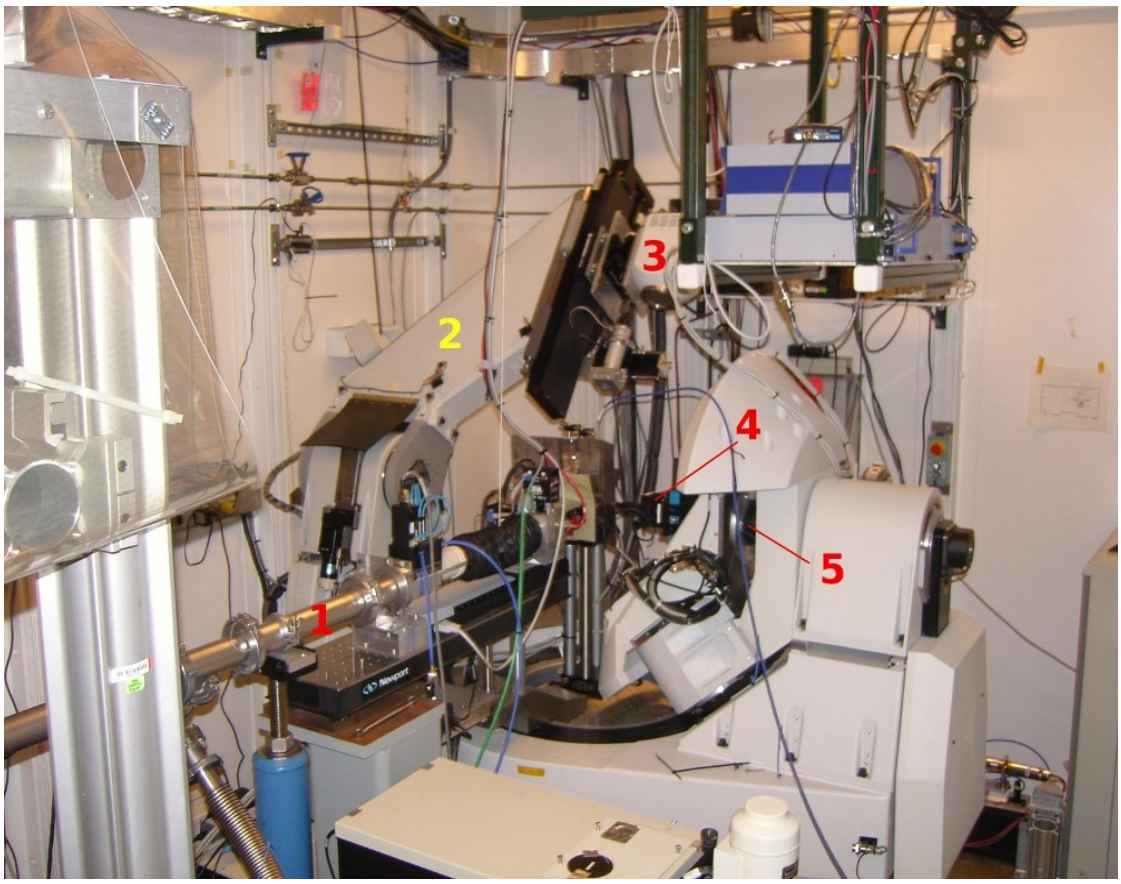



**Fig. 4.6** - Vue générale du banc de nano-diffraction.

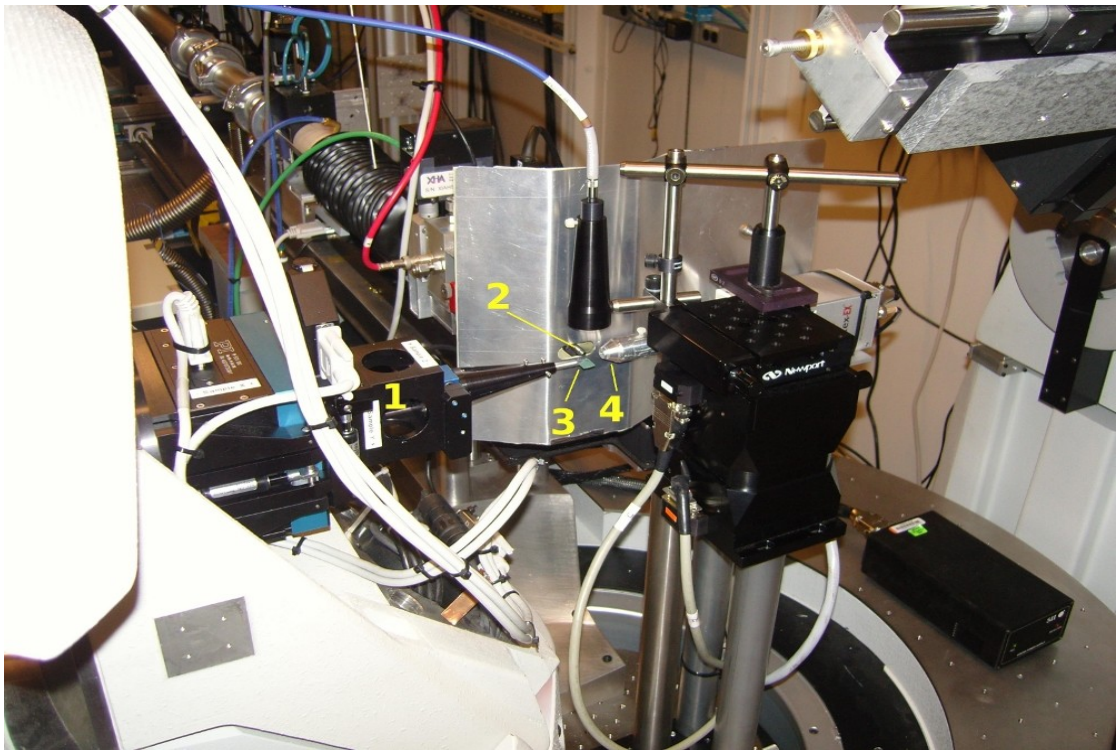



**Fig. 4.7** - Vue agrandie sur l'ensemble porte-échantillon/platine XYZ/Fluorescence X

direction tout en observant la fluorescence X du gallium (raie K) émise par les nanostructures. La fluorescence X est mesurée par une sonde à l'aplomb de l'échantillon (Xflash sur la figure 4.5). Enfin l'intensité des rayons X diffractés sur l'échantillon est récupérée sur un détecteur CCD de grande surface (CCD detector) positionné sur le bras $2\Theta$ du diffractomètre visible sur la photographie du dispositif expérimental de la figure 4.6, annoté par le numéro 2. Les deux photographies annotées des figures 4.6 et 4.7 donnent une vue d'ensemble du dispositif expérimental de micro diffraction de la station 2-ID-D. On peut distinguer aisément sur la première la beamline (1), le bras $2\Theta$ du diffractomètre (2), la caméra CCD (3) ainsi que la platine XYZ (4) montée sur le bras du goniomètre (5). La deuxième photographie correspond à une vue agrandie de la première avec au centre l'échantillon (3) monté sur l'ensemble platine/porte-échantillon (1) . La micro-sonde de fluorescence X (4) y est visible ainsi que la pièce PZP (2). L'intensité diffractée récoltée est une cartographie bidimensionnelle fonction des angles $2\Theta$ et $\chi$ du faisceau diffracté dont les valeurs sont projetées quasi-orthogonalement sur les deux axes de l'écran CCD du détecteur. La signification exacte de ces angles est donnée dans le paragraphe suivant qui décrit plus précisément le type de mesures effectuées. La résolution angulaire de $\theta$ et $\chi$ est limitée par les 160 secondes d'arc de divergence du faisceau incident focalisé. Le distance entre deux pixels du détecteur CCD représente donc la résolution numérique qui est de 8 secondes d'arc.

### 4.3.2 Description des mesures effectuées

Cette étude est entièrement basée sur la diffraction des plans symétriques (0004) des nanostructures de GaN. Un indice de Miller élevé est choisi pour limiter la taille de l'empreinte du faisceau incident qui croît avec la valeur de $1/\sin(\Theta_{Bragg})$, $\Theta_{bragg}$ étant défini par la formule de Bragg :

$$2d \sin(\Theta_{Bragg}) = n\lambda.$$

Le schéma de la figure 4.8 montre de façon plus détaillée à quoi correspondent les angles $2\Theta$ et $\chi$ du faisceau diffracté. L'échantillon est placé de telle sorte que les plans de diffraction correspondant aux plans atomiques (idéalement dans le plan XY) soient perpendiculaires à celui du détecteur CCD, soit le plan XZ. L'échantillon est également placé de façon à ce que la longueur des nanoridges de GaN soit parallèle à l'axe Y. Le faisceau de rayons X incident arrive parallèlement au plan YZ et est centré sur l'axe $2\Theta$ du détecteur CCD. La valeur de l'angle $\chi$ est volontairement

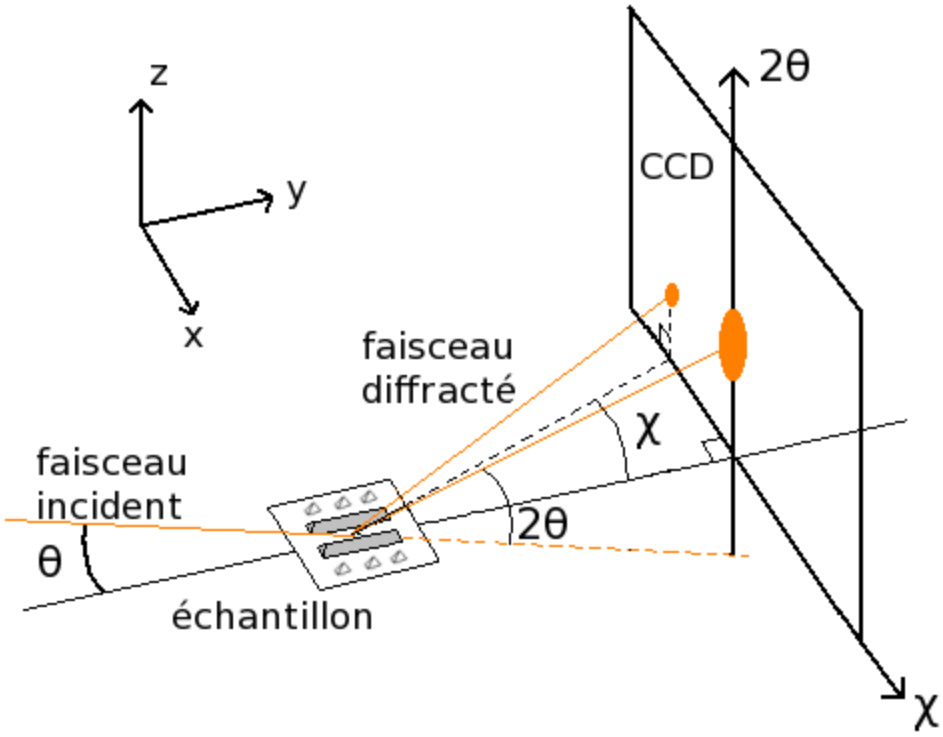



**Fig. 4.8** - Schéma de principe de la nano-diffraction effectuée sur les nanostructures de GaN

exagérée sur le schéma. Dans les conditions de diffraction, si la maille cristalline est idéale, avec l'orientation de l'échantillon précédemment décrite, le faisceau diffracté sur les plans (0004) est une tâche dont le centre a pour coordonnées $2\Theta=2\Theta_{Bragg}$ et $\chi=\chi_{Bragg}=0$ sur le détecteur CCD et dont la largeur est celle du faisceau incident. Le GaN épitaxié n'étant pas idéal et ni exempt de défaut, la tâche d'intensité diffractée correspondant à la diffraction des plans (0004) présente une certaine dispersion dans le plan XZ du détecteur. De plus si le cristal contient des plans (0004) qui ne sont pas exactement dans le plan XY mais inclinés (on parle alors de « tilt » en référence au terme anglais) autour de l'axe Y (voir figure 4.8), comme nous allons l'observer dans les nanostructures de GaN, alors une tâche d'intensité secondaire apparait correspondant à un faisceau diffracté ayant un angle $\chi$ différent de zéro. C'est avec ces notions que les mesures et les résultats décrits maintenant sont approchés.

Deux types de mesures ont été effectués. Le premier consiste à placer l'échantillon de manière à être dans les conditions de Bragg ($\Theta = \Theta_{bragg}$ fixé) et ensuite à le déplacer dans le plan XY. Une image bidimensionnelle de l'intensité diffractée est alors obtenue par le détecteur CCD pour chaque point de l'échantillon balayé par le faisceau incident. On calcule ensuite l'intensité diffractée pour chaque image CCD en intégrant le signal selon $2\Theta$ et $\chi$. Ainsi on obtient une cartographie de l'intensité diffractée d'une partie de l'échantillon en fonction de X et Y et dans les conditions de Bragg.

Le deuxième type de mesure consiste à faire varier l'angle d'incidence Θ (que l'on nomme également ω) autour de $\Theta_{bragg}$ et d'acquérir plusieurs images CCD de l'intensité diffractée pour chaque valeur de ω. Lorsqu'une rotation de l'échantillon autour de l'axe x est effectuée afin de changer l'angle d'incidence ω, il n'est pas évident que l'axe de rotation du diffractomètre reste dans le plan de la surface de l'échantillon. C'est pour cela que de grandes précautions ont été prises en ajustant l'élévation de l'échantillon selon l'axe Z de façon à ce que le profil de fluorescence dans le plan XY reste constant lors de la mesure. Cet aspect pratique très important du protocole de mesure est bien schématisé sur la f igure 4.9. Quand l'angle d'incidence ω est changé, la position du

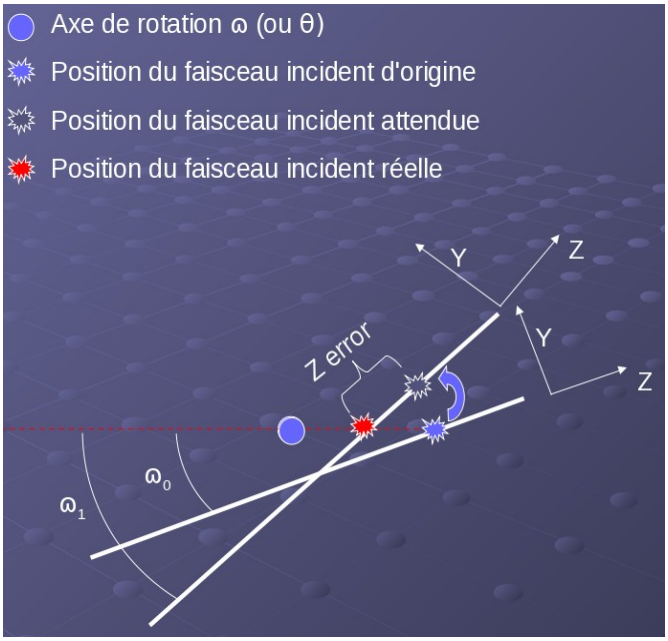



**Fig. 4.9** - Ajustement du faisceau incident lors d'une rotation de l'échantillon autour de ω

faisceau selon l'axe Z est perdue. La solution consiste alors à ajuster la valeur de la position de l'échantillon sur l'axe Y jusqu'à ce que l'axe de rotation ω soit dans le plan défini par la surface de l'échantillon. Ces mesures sont effectuées en des points précis de l'échantillon choisis et jugés intéressants: dans la couche à l'extérieur des masques, sur les nanodots, et en divers points situés sur les nanoridges. Ainsi peuvent être construites des rocking-curves: en effet une image CCD est acquise à chaque valeur de ω qui correspondra à un point d'abscisse de la rocking-curve. Afin de simuler un détecteur « single point » comme dans un dispositif de diffraction des rayons X plus classique, le signal d'une image CCD est intégré donnant ainsi la valeur de l'intensité diffractée pour le point ω correspondant. La rocking-curve est enfin construite en traçant l'intensité diffractée en fonction de ω.

## 4.4 Caractérisations structurales des nanostructures par la nano-diffraction des rayons X - Aspect général

Cette étude a été effectuée sur les échantillons épitaxiés sur SiC-6H par NSAG dont le tableau 4.1 ci-dessous résume les principales caractéristiques:

| Échantillon | Substrat | Pression (Torr) | Dimensions typiques ($nm^3$) Dots(l×w×h) | Ridges (b×h×l) |
|---|---|---|---|---|
| #1 (T248) | 6H-SiC | 450 | 250×250×250 | 550×900×10000 |
| #2 (T244) | 6H-SiC | 100 | 100×100×100 | 120×280×9000 |

**Tab. 4.1** - Pression de croissance et propriétés géométriques des nanostructures de GaN épitaxiées par NSAG sur substrat de SiC

Sur la figure 4.10 sont présentés des résultats de fluorescence X qui ont permis la localisation d'un masque contenant les nanostructures de GaN. Dans un premier temps on cherche à se placer sur un masque de repérage "en L" en mesurant le signal de fluorescence X du fer, ce qui est relativement aisé étant donné les dimensions de ces masques. Une fois situé sur ledit masque, un scan assez large (100x100µm) afin de mesurer le signal de fluorescence X du gallium est lancé afin de localiser les nanostructures. Ces dernières contiennent moins de matériau que la couche épitaxiée autour du masque (en dehors de la zone nanostructurée). Ainsi le signal de fluorescence X du gallium provenant des nanostructures est moins intense (en bleu sur le scan de gauche de la figure 4.10), ce qui les rend facilement repérables. Une cartographie dans le plan XY de l'intensité diffractée par des nano-pyramides de GaN de l'échantillon numéro 2 qui proviennent de la région entourée sur l'image MEB de la figure 4.11(a) est visible sur la figure 4.11(b). La valeur de θ est fixée en cherchant le maximum d'intensité diffractée des plans (0004) dans les conditions de Bragg sur un nanodot de GaN (celui situé en x=1 µm sur la figure 4.11(b)). Les différents pics de l'intensité diffractée sur la figure sont bien corrélés spatialement avec la position des nanodots. La variation d'intensité diffractée d'un nanodot à l'autre est probablement reliée à des désorientations mineures des plans atomiques. En effet la calibration est faite sur un premier nanodot (recherche des conditions de Bragg) et comme on se place ensuite sur un autre nanodot dont les plans de diffraction (0004) ne sont pas rigoureusement parallèles à ceux de celui utilisé pour la calibration, l'intensité diffractée sera vite diminuée car les conditions de Bragg ne seront plus exactement vérifiées. Ces légères désorientations des plans de diffraction ont été également relevées sur les autres échantillons. Les

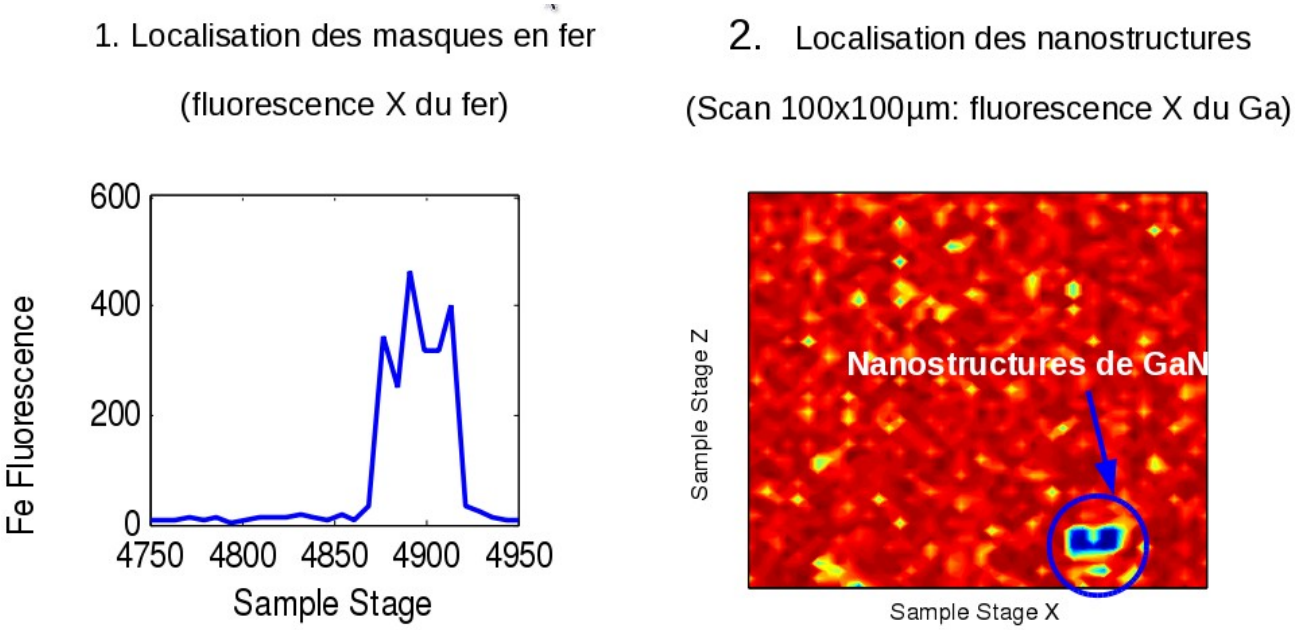



**Fig.4.10** - Utilisation de la fluorescence X du fer et du gallium pour la localisation des nanostructures de GaN

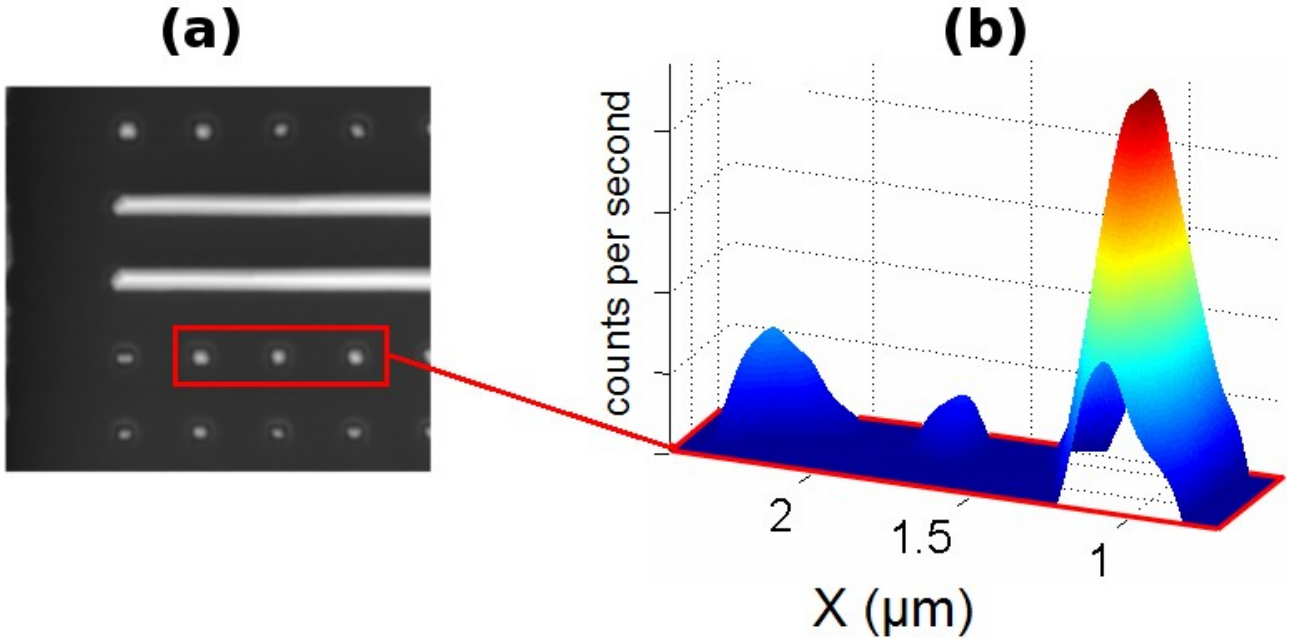



**Fig. 4.11** - Cliché MEB d'une couche de GaN nanostructurée (a) et cartographie XY de l'intensité diffractée par le GaN dans la région contenant les nanodots (b)

Les valeurs de ces dernières ne sont pas mesurées précisément mais restent très faibles, inférieures au dixième de degré. Ce phénomène n'a pas pour l'instant d'explications précises, mais toutefois il est raisonnable de penser qu'il peut être lié à la préparation des masques " nano ". En effet nous avons constaté dans le chapitre 3 que la surface du substrat de SiC est gravée lors du procédé de gravure des nano-ouvertures dans le masque de silice. Cela peut engendrer une certaine inhomogénéité au niveau de la surface du substrat au fond des nano-ouvertures qui peut expliquer le

fait que les plans atomiques des nanostructures ne soient pas rigoureusement parallèles. Le dispositif expérimental nous permet, comme nous l'avons précisé dans le paragraphe 4.3.1, de déplacer l'échantillon avec une précision de l'ordre de 50 nm. Ainsi il est possible d'effectuer les mesures de diffraction en un lieu précis sur l'échantillon grâce au repérage par la fluorescence du gallium. Plusieurs rocking curves (ou ω-scan) prises en différents points sur une couche de GaN nanostructurée sont présentées sur la figure 4.12. Il s'agit de mesures de nano-diffraction des rayons X effectuées sur l'échantillon numéro 2. Cet échantillon correspond aux nanostructures de GaN épitaxiées par NSAG sur SiC à une pression de 100 Torr. Une image MEB est placée au milieu de la figure 4.12 afin de visualiser les nanostructures de GaN de l'échantillon numéro 2 qui font l'objet des mesures. Les trois spectres visibles sur la même figure autour de l'image MEB correspondent

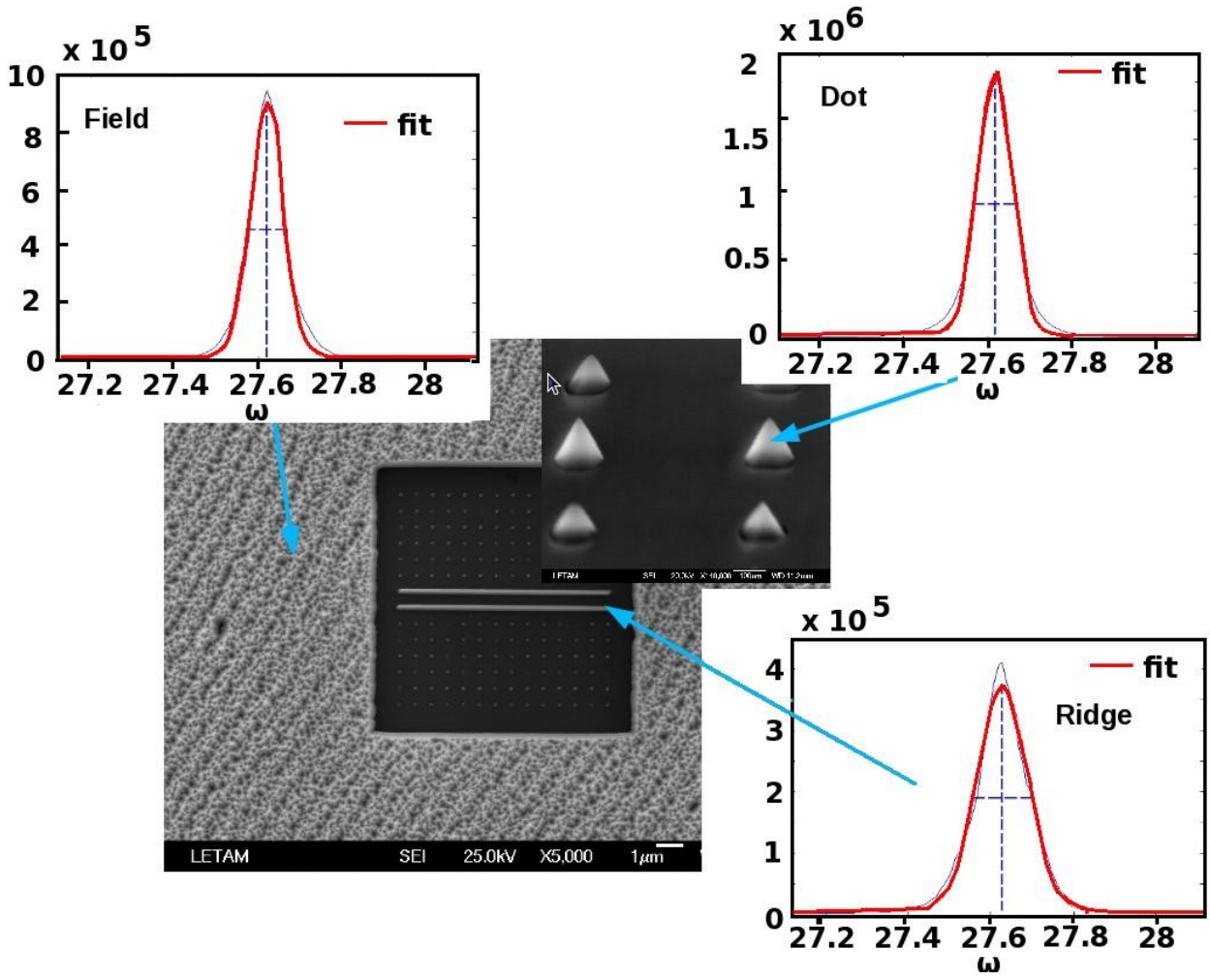



**Fig. 4.12** - Rocking curves (Intensité diffractée en fonction de l'angle d'incidence ω) obtenues en différents endroits d'une couche de GaN nanostructurée sur substrat de SiC. " Field " correspond à la mesure en dehors de la zone nanostructurée, loin des masques "nano".

aux différentes rocking-curves mesurées en trois endroits précis: sur un nanodot, au milieu de la longueur d'un nanoridge, et dans la couche en dehors de la zone nanostructurée. Ces spectres relèvent donc l'intensité diffractée autour de $\Theta_{bragg}$ en fonction de l'angle d'incidence $\omega$ du faisceau de rayons X. On peut constater que chaque spectre présente un pic de diffraction bien défini et centré autour de la valeur $\Theta_{bragg}$ = 27,63 °. Ces spectres témoignent de la qualité du cristal de GaN épitaxié à l'intérieur des masques (nanodots et nanoridges) et également du cristal de GaN épitaxié loin des zones masquées, en dehors de la couche nanostructurée. Afin de mieux quantifier ces mesures, les largeurs à mi-hauteur sont déterminées pour chaque spectre. Ce sont ces valeurs qui sont relevées sur le graphique de la figure 4.13. Ces mesures ont été faites sur les deux échantillons (dont les caractéristiques principales sont relevées dans le tableau 4.1) contenant des nanostructures de GaN épitaxiées sur SiC dont il est question dans cette étude. Les largeurs à mi-hauteur des rocking-curves sont proches de 0.1 degrés que ce soit pour la couche située en dehors de la zone non structurée ou pour un nanodot ou un nanoridge isolé. Cette faible valeur indique la présence d'un matériau GaN de bonne qualité [Kyeo05], qu'il soit épitaxié par NSAG dans les ouvertures du masque ou épitaxié loin des zones nanostructurées. Il est d'ailleurs intéressant de noter qu'aucune amélioration notable de la qualité du matériau (se traduisant par la diminution de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction) n'est observée entre la couche épitaxiée en dehors des masques et les nanostructures, pour les échantillons épitaxiés sur SiC. On pourrait s'attendre en effet à une amélioration de la qualité du matériau épitaxié par NSAG. Mais comme nous l'avons observé lors des caractérisations par MET décrites dans le chapitre 3, les nanostructures ont relaxé de façon inélastique et contiennent des dislocations. Leur qualité structurale n'est donc pas améliorée de

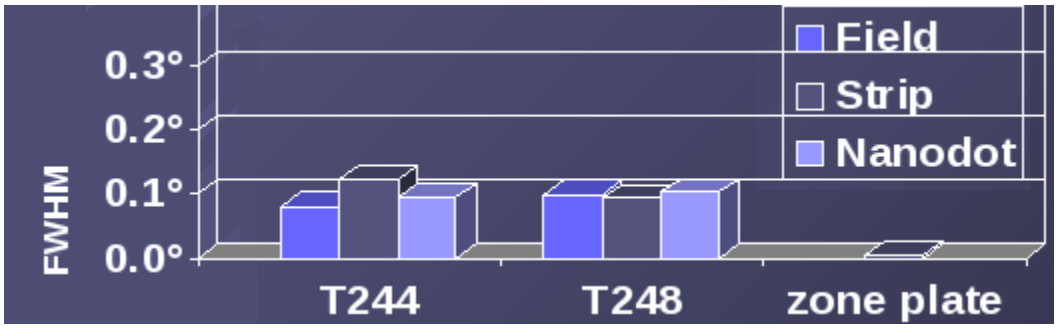



**Fig.4.13** - Largeurs à mi-hauteur (FWHM pour Full Width at Half Maximum) des rocking-curves provenant des trois endroits (dots, ridges et field) pour les trois échantillons contenant les nanostructures de GaN épitaxiées par NSAG sur SiC (T244 et T248). " Zone plate " correspond à la largeur du faisceau incident en sortie de l'élément PZP (fig. 4.5, paragraphe 4.3.1) et à la résolution spectrale du dispositif.

façon significative par notre méthode, et ceci est confirmé par les mesures de nano-diffraction décrites ici. Néanmoins nous allons voir dans la partie suivante que les mesures par nano-diffraction des rayons X révèlent que les nanostructures présentent certaines caractéristiques structurales bien spécifiques, absentes dans la couche de GaN qui n'est pas épitaxiée par NSAG.

## 4.5 Le « χ effect » et l'inclinaison des plan (0001) dans les nanostructures

### 4.5.1 Définition

Nous avons décrit dans la paragraphe 4.3.2 les renseignements que le dispositif expérimental de nano-diffraction des rayons X utilisé dans ce travail peut fournir sur la structure cristalline des nano-objets. Nous avons vu en particulier qu'il est possible de mesurer l'inclinaison des plans atomiques (0001) à l'intérieur des nanostructures autour de l'axe Y (cf. figure 4.8) qui est parallèle à la longueur des nanoridges. C'est précisément ce phénomène que les mesures de nano-diffraction des rayons X vont permettre de caractériser dévoilant ainsi de façon précise les singularités structurales inhérentes aux nano-objets épitaxiés par la technique NSAG. Sur la figure 4.14 sont montrées deux images CCD de l'intensité diffractée provenant d'un nanodot (point ii) et du bord latéral d'un nanoridge (point iv) dans les conditions de Bragg. Ces deux lieux de mesure correspondent aux croix rouges placées sur l'image MEB visible sur la droite de la même figure. Il s'agit de l'échantillon numéro 1, qui correspond aux nanostructures de GaN épitaxiées sur SiC à

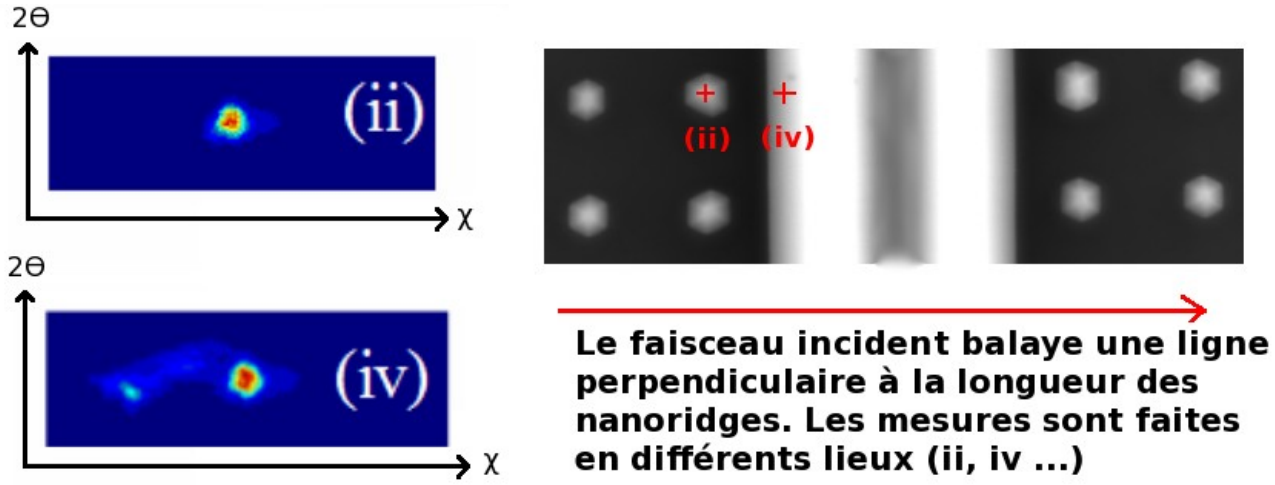



**Fig. 4.14** - Signaux CCD (à gauche) de l'intensité diffractée provenant d'un nanodot (ii) et du flanc d'un nanoridge (iv) de l'échantillon numéro 1 (image MEB de droite). On peut remarquer la coalescence des deux nanoridges.

450 Torr (régime de croissance latérale " Nano-ELO " activé). Le signal CCD provenant du nanodot est constitué d'une seule tâche située au centre de coordonnées $2\Theta=2\Theta_{Bragg}$ et $\chi=\chi_{Bragg}=0$. Ceci indique que seule une contribution de plans atomiques (0001) rigoureusement parallèles au plan basal défini par le substrat est mesurée. En revanche l'image CCD correspondant à l'intensité diffractée provenant du point iv (bord latéral du nanoridge) contient deux tâches bien distinctes. Le signal CCD est en effet constitué d'une tâche centrale de coordonnées $2\Theta=2\Theta_{Bragg}$ et $\chi=\chi_{Bragg}=0$, mais également d'une tache secondaire de coordonnées $2\Theta\simeq 2\Theta_{Bragg}$ et $\chi\neq 0$. Cette tâche secondaire indique la présence de plans atomiques (0001) inclinés autour de l'axe y (l'axe parallèle à la longueur du nanoridge) d'un angle égal à $\chi$. C'est ce phénomène que nous nommerons « $\chi$-effect » dans la suite de ce manuscrit. Ces premiers résultats restent volontairement qualitatifs afin d'expliquer comment la mesure de l'intensité diffractée peut donner des informations sur l'orientation des plans cristallographiques.

### 4.5.2 Mesure du $\chi$-effect dans les nanostructures

On se propose donc maintenant d'évaluer de façon quantitative l'inclinaison des plans (0001) dans les nanostructures de GaN. La figure 4.15(a) donne l'évolution du signal de diffraction mesuré dans les conditions de Bragg pour différentes positions du faisceau incident sur l'échantillon numéro 1 dont une partie de la zone nanostructurée est visible sur la figure 4.14 (montrée dans le paragraphe précédent). Le signal (du à la diffraction des plans réticulaires (0004)) est visible sur les images CCD annotées (i, ii, etc...). Le signal mesuré provient de différents lieux en balayant le faisceau incident perpendiculairement à la longueur des nanoridges ou dans le sens de leur largeur, (comme nous l'avons défini sur l'image 4.14). Le faisceau incident balaye donc une ligne qui part de la couche extérieure à la zone nanostructurée (field), qui passe ensuite sur plusieurs nanodots et qui finit par passer sur les nanoridges dans le sens de leur largeur. Sur la figure 4.15(a), la composante " en $\chi$ " de chaque signal CCD est relevée dans un graphique qui donne la valeur de $\chi$ (en degrés) en fonction de la position (en µm) du lieu de mesure sur la couche de GaN nanostructurée. Enfin la figure contient également des schémas qui représentent une vue en coupe de la couche de GaN caractérisée (figure 4.15(c)), dans lesquels on peut distinguer la couche extérieure ou field, les nanodots et les nanoridges. A l'intérieur de ces schémas on peut voir une reconstruction des plans cristallographiques (0001) (représentés par des lignes en pointillés blancs) déduite des mesures de l'intensité diffractée. Nous allons y revenir d'ici peu. Si l'on observe le signal de diffraction provenant de la couche extérieure à la zone nanostructurée (région i) et des nanodots (région ii et

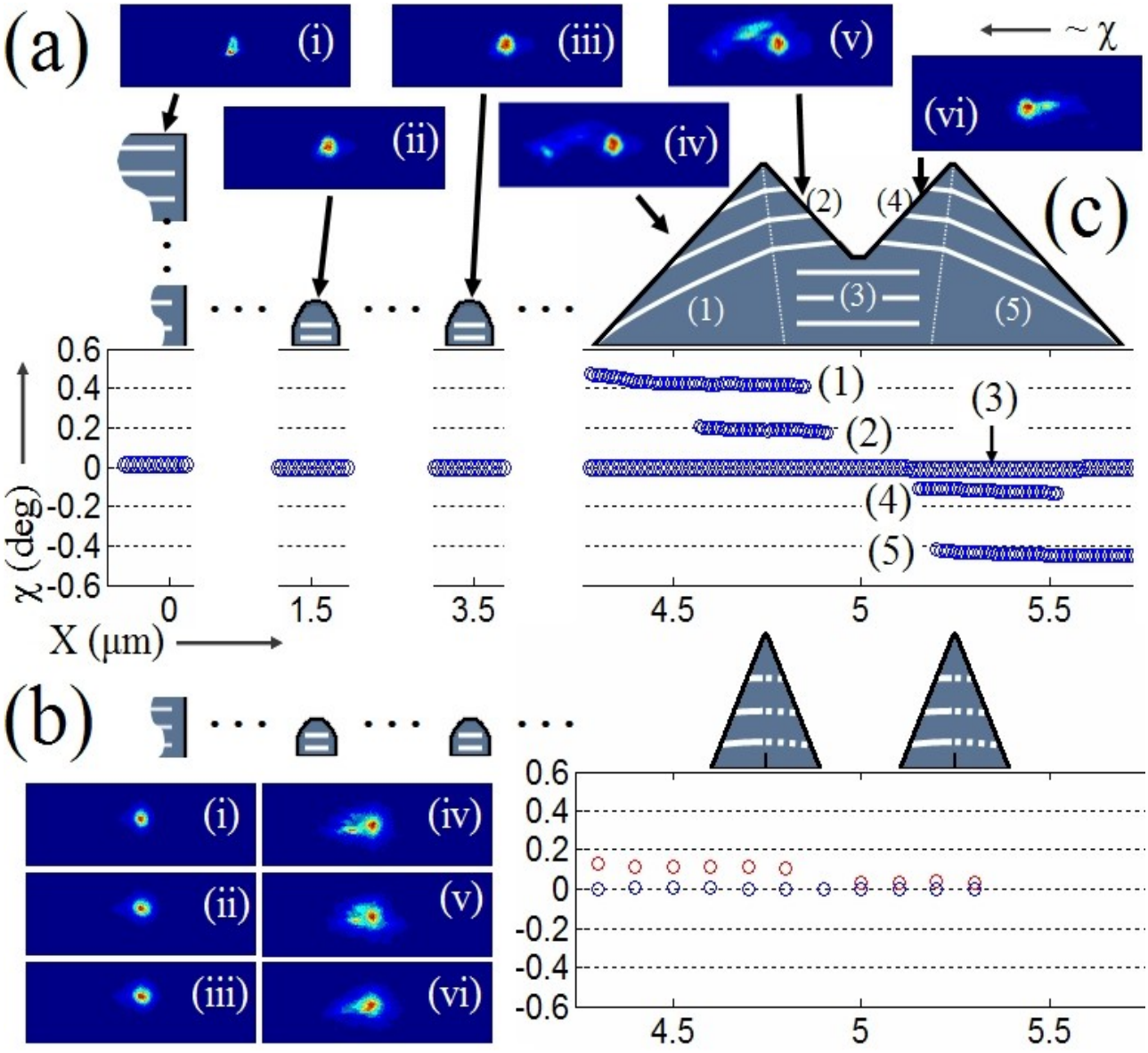



**Fig. 4.15** - (a) Signal de distribution de l'intensité diffractée à différentes positions de l'échantillon #1 épitaxié sur SiC à 100 Torr: couche à l'extérieur du masque (i), nanodots (ii et iii) et nanoridges (iv, v et vi). (b) Mêmes mesures sur l'échantillon #2 épitaxié à 450 Torr sur le même substrat. (c) Schéma explicatif donnant un reconstruction qualitative du tilt des plans atomiques observé. Les chiffres de 1 à 5 correspondent à différentes valeurs de la mesure expérimentale de l'angle $\chi$.

iii), on s'aperçoit qu'il ne présente pas de χ-effect car aucune composante en χ différente de 0 n'est relevée sur le signal CCD. Seul un signal provenant de plans cristallographiques parallèles à la surface du substrat est donc mesuré. On en déduit alors que la couche épitaxiée à l'extérieur de la zone nanostructurée ainsi que les nanodots sont essentiellement composés de plans (0001) parallèles au substrat. Ceci est schématisé par les lignes blanches à l'intérieur des vues en coupe de la couche "

field " et des nanodots sur la figure 4.15(c). Concentrons-nous maintenant sur le signal provenant des nanoridges de GaN. Lorsque le faisceau incident parcourt ces derniers dans le sens de leur largeur (positions iv, v et vi), on observe pour chaque image CCD deux signaux distincts tels que ceux décrits dans le paragraphe 4.5.1. Ils se manifestent par deux tâches de diffraction: une principale de coordonnées $2\Theta = 2\Theta_{Bragg}$ et $\chi = 0$ et une secondaire de coordonnées $2\Theta \simeq 2\Theta_{Bragg}$ et $\chi \neq 0$. Les valeurs de $\chi$ des signaux primaire et secondaire sont mesurées pour cinq positions à l'intérieur des nanoridges qui sont annotées de 1 à 5 sur la vue en coupe visible sur la figure 4.15(c). Les valeurs de $\chi$ sont relevées dans le graphique visible sous la vue en coupe en fonction de la position X(µm) à l'intérieur des nanoridges. Quelque soit la position, le signal principal (signal noté (3) de coordonnée $\chi = 0$ ) est toujours présent et d'intensité élevée, supérieur de 3 ordres de grandeur à l'intensité du signal secondaire (signaux notés (1,2,4 et 5), avec chacun une valeur distincte de $\chi$ ). Ceci indique la forte présence de plans (0001) non inclinés dans la totalité des nanoridges. Le signal secondaire( $\chi \neq 0$ ) est d'intensité bien inférieure ce qui traduit le nombre bien plus faible de plans (0001) inclinés dans les nanoridges. La différence d'intensité entre les deux signaux indique que les plans inclinés se situent probablement près des surfaces des nanoridges, et que la majeure partie ou " la partie bulk " de ces derniers est composée de plans non inclinés. Les valeurs de $\chi$ du signal secondaire correspondent donc à la valeur de l'inclinaison des plans (0001) autour de l'axe Y (cf. figure 4.8) et varient entre - 0.5 ° (signal (1)) et 0.5 ° (signal (5)) sur le graphe de la figure 4.15(c), suivant la position X dans les nanoridges. Cela signifie concrètement que l'inclinaison ou la rotation des plans (0001) autour de l'axe parallèle à la longueur des nanoridges donnée par la valeur de $\chi$ est dépendante de la position dans la structure. L'évolution des plans (0001) peut ainsi être déduite et celle-ci est représentée à l'intérieur de la vue en coupe des deux nanoridges partiellement coalescés de la figure 4.15(c). Dans la partie centrale (région 3 sur le schéma en coupe) où les nanoridges sont partiellement coalescés, aucun signal correspondant à la diffraction de plan inclinés n'est visible ( $\chi$ =0°). La valeur de $\chi$ est mesurée sur toute la largeur de la structure coalescée et sa valeur croît linéairement de 0° à partir de l'arrête centrale (qui correspond à la jointure des deux nanoridges) jusqu'à 0.5°, à extrémité gauche de l'ensemble formé par les deux nanoridges. De même la valeur de $\chi$ décroit linéairement de 0° à - 0.5° lorsque l'on se déplace dans l'autre sens, à savoir de l'arrête centrale à l'extrémité droite de la structure formée par les deux nanoridges. On peut ainsi mesurer la variation de l'inclinaison des plans (0001) par unité de longueur sur les flancs des nanoridges, qui peut s'écrire: $\Delta\chi/\Delta X$ et qui est égale à 0.6 deg.µm$^{-1}$. Nous reviendrons sur cette valeur plus loin dans ce chapitre. Comme nous en avons fait la remarque juste avant dans ce même paragraphe, le signal de diffraction correspondant à la tâche principale sur les images CCD est très intense partout dans la structure (d'autant plus au milieu où les nanoridges coalescent), ce qui

indique que la majeure partie des plans (0001) ne sont pas inclinés mais restent parallèles à la surface du substrat. Ceci suggère que l'inclinaison des plans (0001) se produit principalement au niveau de la surface des flancs des nanoridges, et que la partie « bulk » contient majoritairement des plans non inclinés.

Les mêmes mesures faites sur l'échantillon numéro 2 (épitaxié à 100 Torr sur substrat de SiC) sont visibles sur la figure 4.15(b). Rappelons que dans ces conditions de croissance, les deux nanoridges ne présentent pas de croissance latérale au-dessus du masque et sont séparés sans qu'aucune coalescence n'ait lieu. Pour les mêmes positions relatives du faisceau incident, la même évolution des plans (0001) est observée dans les nanoridges de GaN épitaxiés sur SiC à 100 Torr, définie par une valeur de $\Delta\chi/\Delta X$ et qui est toujours de 0.6 deg.$\mu m^{-1}$. On en conclut que la valeur de $\Delta\chi/\Delta X$ est constante car elle ne varie pas lorsque les dimensions des nanoridges changent. Ce point est discuté dans le paragraphe suivant. Le rapport d'intensité du signal principal (plans non inclinés) sur le signal secondaire (plans inclinés) reste élevé (>1000). Cela suggère à nouveau que la partie bulk des nanoridges reste toujours principalement constituée de plans non inclinés.

### 4.5.3 Discussions intermédiaires

Les caractérisations par nano-diffraction des rayons X révèlent une inclinaison des plans cristallographiques (0001) à l'intérieur des nanoridges. Ce phénomène intervient probablement au niveau des facettes libres des structures qui définissent les flancs des nanoridges. Ces résultats peuvent être comparés avec ceux obtenus dans des microridges de GaN de largeur égale à 10 µm [Bona08]. Dans cette étude la valeur absolue de l'inclinaison des plans (0001) est nettement supérieure à celle obtenue dans ce travail de thèse, ce qui est à relier avec la différence de dimensions des structures de GaN considérées. Cependant la valeur relative d'inclinaison des plans par unité de longueur sur les flancs des nanoridges, qui peut s'écrire $\Delta\chi/\Delta X$ est égale à 0.6 deg.$\mu m^{-1}$ dans les deux études. On peut alors en déduire que cet effet d'inclinaison des plans est une caractéristique inhérente à la croissance sélective de nano et micro-structures de GaN contenant des facettes libres (flancs). Notre travail révèle ainsi que cet effet observé dans la croissance sélective de structures à l'échelle micrométrique intervient déjà à l'échelle nanométrique. Il est d'ailleurs vraisemblable que les plans (0001) dans les nanodots font l'objet de ce phénomène d'inclinaison. Les dimensions de ces derniers sont cependant trop faibles pour permettre au dispositif expérimental de distinguer (pour l'instant) le signal de diffraction provenant des plans inclinés de celui des plans non incliné. Par ailleurs des études en cours sur des micro-pyramides de GaN caractérisées par la nano-diffraction des rayons X émis par rayonnement synchrotron montrent une

inclinaison des plans (0001) par unité de longueur de 0.12 deg.$\mu m^{-1}$ (cinq fois plus faible que dans les micro-ridges) qui dépend radialement de la position sur la structure pyramidale.

## 4.6 Espace réciproque et mesure de la contrainte résiduelle selon l'axe c

Le dispositif expérimental utilisé à l'Advance Photon Source permet comme nous l'avons vu de récolter l'intensité diffractée provenant d'un point précis de l'échantillon. Cette intensité, pour un angle d'incidence ($\Theta$ ou $\omega$) donné est représentée par un signal image à deux dimension récupéré par un capteur CCD. A ces deux dimensions correspondent les axes $2\Theta$ et $\chi$ du capteur CCD et à chaque pixel du capteur correspond une valeur de l'intensité et deux valeurs $2\Theta$ et $\chi$. Si l'on considère la valeur de l'angle d'incidence $\omega$ comme variable ($\omega$ est balayé autour de l'angle de Bragg lors de la mesure), on obtient donc une cartographie "4D" de l'intensité diffractée, fonction de $\omega$, $2\Theta$ et $\chi$. Dès lors l'intensité diffractée mesurée en un lieu précis de l'échantillon dépend des trois grandeurs de l'espace direct: $\omega$, $2\Theta$ et $\chi$. Ces trois angles définissent un système de coordonnées dans l'espace réel dans lequel on peut représenter l'intensité diffractée (qui est alors une représentation quadri-dimensionnelle). Il est ensuite possible d'obtenir la représentation de ce système de coordonnées dans l'espace réciproque définit par les axe $q_{<10.0>}$, $q_{<01.0>}$ et $q_{<00.1>}$ en utilisant des transformations standards [Bowe98], dans lesquelles $\lambda$ est la longueur d'onde en angströms :

$$q_{<10.0>} = (2/\lambda) * \sin(2\Theta/2) * \cos(\omega - 2\Theta/2) * \sin(\chi)$$
$$q_{<01.0>} = (2/\lambda) * \sin(2\Theta/2) * \sin(\omega - 2\Theta/2)$$
$$q_{<00.1>} = (2/\lambda) * \sin(2\Theta/2) * \cos(\omega - 2\Theta/2) * \cos(\chi)$$

L'intensité diffractée autour d'un point de l'espace réciproque donné peut dès lors être représentée en fonction des axes définis ci-dessus. On voit que la représentation de l'intensité diffractée nécessite en théorie une représentation quadri-dimensionnelle car elle dépend de trois variables dans l'espace réel comme dans l'espace réciproque. Afin de simplifier cette représentation, on trace des isosurfaces qui correspondent à des surfaces d'intensité constante du signal diffracté autour du point de mesure. Ces isosurfaces sont créées en appliquant un seuil sur le signal brut de l'intensité diffractée. Nous ne rentrerons pas dans les détails techniques du traitement des données brutes qui permet d'engendrer ces isosurfaces. Ces dernières renferment alors un volume dans l'espace réciproque dont les coordonnées du centre de masse vont définir la position à prendre en compte pour le calcul de la contrainte résiduelle. La contrainte est calculée en prenant pour référence les

valeurs des paramètres de maille du GaN bulk non contraint, soit $c_{GaN}$ = 0.5185 nm ($q_{bulk\ <00.1>}$ = 1/0.5185 $nm^{-1}$) [Dara04]. La contrainte relative selon $q_{<00.1>}$ (direction selon l'axe **c** dans l'espace réel) est calculée comme suit dans l'espace réciproque:

$$S = (q_{bulk,00.4} - q_{nano}) / q_{nano}$$

_ $q_{bulk,00.4}$ correspond à la valeur du signal de diffraction idéal des plans (0004) selon l'axe $q_{<00.1>}$ du GaN bulk, dont la valeur est définie plus haut. Ce signal correspond idéalement à un point dans l'espace réciproque dont les coordonnées selon les axes $q_{<10.0>}$ et $q_{<01.0>}$ sont nulles.

_ $q_{nano}$ correspond à la position selon l'axe $q_{<00.1>}$ dans l'espace réciproque du centre de masse de l'isosurface correspondant au signal de diffraction mesuré à l'intérieur des nanostructures.

Sur la figure 4.16(a) on peut voir une reconstruction dans l'espace réciproque des isosurfaces de l'intensité diffractée autour du point (0004) mesurée sur les échantillons 1 et 2 (GaN nanostructuré sur SiC à 450 et 100 Torr respectivement) pour les deux types de nanostructures: nanodot (isosurface verte) et nanoridge (isosurface bleue, la mesure est prise au milieu du nanoridge). Il s'agit des nanostructures épitaxiées à 100 Torr. Seul le signal provenant des plans (0001) non inclinés est considéré pour le nanoridge. La différence de position du centre de masse des isosurfaces selon l'axe $q_{<00.1>}$ traduit un écart du paramètre de maille selon l'axe **c** et la contrainte relative au GaN bulk peut alors être calculée selon la formule définie juste avant. Nous allons y revenir dans quelques instants. La forme des isosurfaces est quant à elle très complexe et dépend en grande partie de la forme du faisceau de rayons X incident. Nous ne détaillerons pas ce point et la forme des isosurfaces n'est pas discutée dans ce travail. La figure 4.16(b) correspond à une reconstruction dans l'espace réciproque des isosurfaces à partir de l'intensité diffractée autour du point (0004) provenant d'un nanoridge de GaN épitaxié à 100 Torr (visible sur la figure 4.16(c)). Les deux signaux annotés (i) et (ii) proviennent respectivement du signal principal (plans (0001) non inclinés) et du signal secondaire (plans (0001) inclinés). On voit que les centres de masse des deux isosurfaces n'ont pas les mêmes coordonnées selon l'axe $q_{<00.1>}$, ce qui montre que l'état de contrainte est différent dans la partie du nanoridge contenant les plans (0001) inclinés et la partie " bulk " composée des plans (0001) parallèles à la surface du substrat. Ce point est abordé dans ce qui suit. La reconstruction des isosurfaces dans l'espace réciproque a également été faite à partir des mesures effectuées sur l'échantillon de GaN épitaxié à 450 Torr (non présentée dans ce manuscrit). Pour chaque échantillon trois lieux de mesure sont considérés: sur un nanodot, au milieu d'un

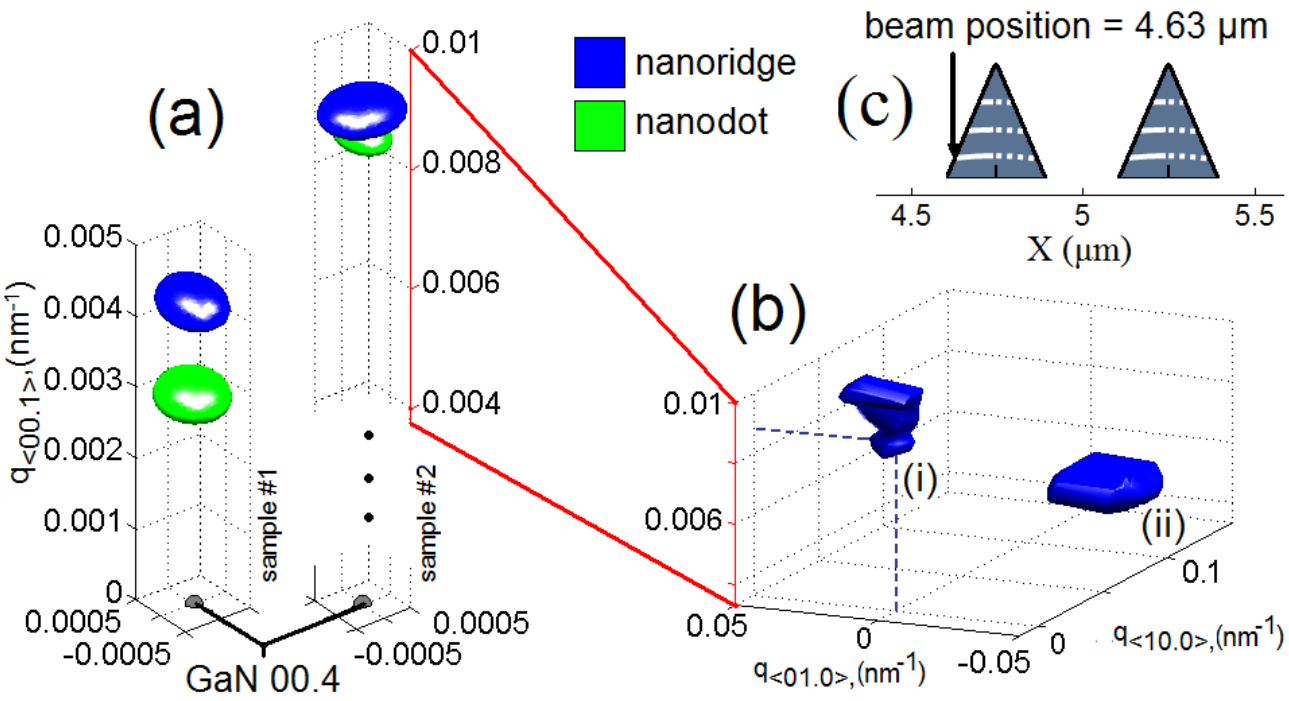



**Fig. 4.16** - (a) Isosurfaces provenant des signaux diffractés mesurés sur un nanodot (vert) et un nanoridge (bleu) épitaxiés à 100 (sample #2) et 450 Torr (sample #1). Seul les signaux des plans non tiltés sont considérés. Le seuil est de 99.9% de l'intensité maximale. Ces données sont une moyenne des signaux provenant des nanostructures concernées (dot ou ridge). Les valeurs de Δq sont calculées relativement à la valeur (0004) du GaN bulk. (b) Isosurfaces correspondant à un seuil de 50% de l'intensité maximalediffractée provenant du flanc d'un nanoridge de l'échantillon numéro 2 (épitaxié à 100 Torr): (i) signal principal ($q_{<10.0>} = 0$) provenant des plans (0001) alignés et (ii) signal secondaire provenant des plans (0001) tiltés. ($q_{<10.0>} \neq 0$) (c) Positions sur le nanoridge où le signal est collecté.

| Pression de croissance | *S* (±0.0003) NanoDots | NanoRidges | Field |
|---|---|---|---|
| 450 Torr (Nano-ELO, nanostructures étendues latéralement) | -0.0004 | -0.0005 | -0.0006 |
| 100 Torr (nanostructures isolés, pas de croissance latérale) | -0.0011 | -0.0012 | -0.0015 |

**Tab. 4.2** - Différents échantillons et mesure de la contrainte résiduelle S (relativement à GaN bulk). Seul le signal des plans non inclinés est considéré pour les nanoridges

d'un nanoridge et enfin sur la couche extérieure épitaxiée loin des masques, notée " field ". Le tableau 4.2 résume les différentes valeurs des contraintes mesurées pour chaque échantillon à partir des reconstructions des isosurfaces dans l'espace réciproque présentées sur la figure 4.16. On remarque tout d'abord que la valeur mesurée de la contrainte S est négative, quelque soit le lieu de mesure. Ceci traduit une diminution de la valeur du paramètre de maille **c** du GaN épitaxié sur SiC (par rapport à la valeur nominal bulk du matériau non contraint), traduisant une contrainte résiduelle en tension venant corroborer les résultats obtenus dans le chapitre 3. On remarque que les valeurs de la contrainte résiduelle mesurée dans les nanodots, les nanoridges et dans la couche field sont proches pour un échantillon considéré, suggérant un état de contrainte à peu près constant. Les écarts entre la valeur de la contrainte S dans les nanostructures et la couche field sont très faibles et restent pratiquement dans l'incertitude de mesure. Cependant une légère tendance à une diminution de S dans les nanostructures est observée. On note aussi une différence de l'état de contrainte entre les nanostructures épitaxiées sur SiC à 100 et 450 Torr: celles épitaxiées à 100 Torr sont plus contraintes, venant confirmer les mesures Raman du chapitre 3: le régime de NanoSAG (structures étendues latéralement) a pour conséquence une diminution de l'état de contrainte résiduelle dans les nanostructures. Il est intéressant de remarquer que cette différence de l'état de contrainte résiduelle entre les deux échantillons n'influence pas les valeurs de l'inclinaison des plans cristallographiques (0001) à l'intérieur des nanoridges. La valeur de $\Delta\chi/\Delta X = 0.6$ deg.$\mu m^{-1}$ est la même dans tous les cas, que les nanostructures soient épitaxiées à 100 ou 450 Torr, et quelque soient leurs dimensions (qui sont bien plus grandes lorsque l'épitaxie est faite à 450 Torr). Finalement la figure 4.16(b) nous donne un autre renseignement très important: le signal provenant des plans inclinés révèle une contrainte résiduelle moindre (plus de relaxation) que le signal provenant des plans (0001) qui ne sont pas inclinés. Ceci est déduit du décalage (visible sur la figure 4.16(b)) mesuré entre les positions des centres de masse des deux isosurfaces selon l'axe $q_{<00.1>}$ correspondant aux deux signaux (plans inclinés et non inclinés). Cette différence est évaluée à $\Delta S=0.005$ d'après le graphique de la figure 4.16(b). Cette valeur est presque dans la limite de résolution du dispositif mais cependant l'effet a été observé sur toutes les parties du nanoridge et sur d'autres échantillons. On peut dès lors suggérer que le χ-effect est un moyen par lequel la contrainte est relaxée dans ce type de nanostructures " 3D " possédant des facettes latérales " libres " telles que les nanoridges. Cette interprétation est corroborée par l'étude mentionnée avant concernant l'épitaxie sélective de microridges [Bona08] dans laquelle ce phénomène est aussi observé. Ainsi ces mesures permettent de proposer que la relaxation des contraintes dans les nanostructures font entrer en jeu (au moins partiellement) le χ-effect, phénomène d'inclinaison des plans cristallographiques (0001) que nous avons décrit dans ce chapitre.

## Conclusion du chapitre 4

En conclusion, la nano-diffraction des rayons X a permis l'étude non destructive des nanostructures de GaN en combinant les cartographies des intensité diffractées dans l'espace réel et réciproque. Les plans (0001) à l'intérieur des nanoridges présentent un angle d'inclinaison qui varie suivant la position sur le flanc de la structure; cet effet est nommé χ-effect. Cette variation dépend de la distance depuis l'arrête centrale du nanoridge et sa valeur $\Delta\chi/\Delta X$ est évaluée à 0.6 deg.$\mu m^{-1}$. Cette valeur a déjà été observée lors de l'épitaxie sélective de microridge de GaN (dont les dimensions sont d'un ordre de grandeur supérieures à celles de cette étude). Ainsi on peut proposer que le χ-effect est un effet inhérent à la technique d'épitaxie sélective de structures de GaN qui a lieu dès la croissance à l'échelle nanométrique. La reconstruction de l'intensité diffractée dans l'espace réciproque a permis l'évaluation de l'état de contrainte résiduelle dans les nanostructures. La contrainte selon l'axe **c** apparait dépendante de l'inclinaison des plans cristallographiques qui est traduite par le χ-effect: le signal provenant des plans inclinés révèle un état de contrainte moindre que le signal provenant des plans non inclinés. On peut dès lors suggérer que la relaxation des contraintes se fait, du moins partiellement, par l'intermédiaire de l'inclinaison des plans cristallographiques (0001) dans les nanostructures de GaN épitaxiées sélectivement. L'utilisation de l'Advanced Photon Source a été soutenue par le Département américain de l'Énergie, Bureau de la Science, « Office of Basic Energy Sciences », dans le cadre du contrat n ° W-31-109-ENG-38. Cela entre dans le cadre d'une collaboration entre Georgia Tech. Lorraine (GTL) et le New Jersey Insitute of Technology (NJIT) qui est soutenue par le programme de collaboration entre le CNRS UMI 2958 et les Etats-Unis.

# CONCLUSION GENERALE

Le travail mené au cours de cette thèse porte sur l'étude de l'épitaxie sélective de nanostructures de GaN sur substrat accordé puis désaccordé par la technique d'Épitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques.

Dans un premier temps, l'étude porte sur la mise en œuvre de l'épitaxie sélective de microstructures de GaN en accord de maille sur pseudo-substrat de GaN. Ce travail préliminaire sur l'épitaxie sélective du GaN à l'échelle micrométrique s'est avéré nécessaire avant d'entreprendre une étude sur l'épitaxie sélective du GaN à l'échelle nanométrique. Cette étude préliminaire a permis l'épitaxie de microstructures de GaN sous forme de ruban entre des bandes de diélectrique (en silice) disposées par paires sur le substrat. La sélectivité du GaN s'est avérée parfaite pour des bandes de diélectrique de largeur inférieure ou égale à 60 µm. Le phénomène de sélectivité entraîne une augmentation de la vitesse de croissance à proximité des masques en diélectrique de part l'apport de matière supplémentaire pendant la croissance. Les structures épitaxiées sélectivement ont ainsi une épaisseur supérieure à l'épaisseur nominale déposée: c'est le phénomène de surcroissance. Cette surcroissance a été étudiée en fonction des paramètres géométriques des masques et les résultats sont conformes aux lois de la SAG décrites dans la littérature. La rugosité de surface du haut du ruban de GaN épitaxié sélectivement dépend elle aussi des grandeurs géométriques des bandes de diélectrique. En comparant les profils d'épaisseurs des couches avec ceux calculés par le modèle VPD (Vapor Phase Diffusion), la valeur du rapport D/k du TMGa dans nos conditions de croissance a été évaluée à 13 µm. Ce rapport définit la longueur de diffusion latérale du TMGa dans la phase gazeuse. Ainsi cette première étude a permis d'obtenir des microstructures de GaN à l'état de l'art et a servi de point de départ pour l'étude de l'épitaxie sélective de nanostructures de GaN.

Dans un deuxième temps la technique SAG est étendue à l'échelle nanométrique, donnant naissance au concept de NanoSAG, nommé NSAG. Cette deuxième partie de l'étude concerne elle aussi la croissance de structures de GaN en accord de maille sur pseudo-substrat de GaN afin de s'affranchir des effets engendrés par le désaccord de maille qui sont étudiés par la suite. Les substrats sont couverts par des masques en silice contenant des rangées de nano-ouvertures carrées de coté égal à 100 nm. Ces dimensions sont atteintes grâce à la technologie de nano-lithographie électronique. En reprenant les conditions propices à la sélectivité du GaN étudiées dans la partie précédente, des nanostructures de GaN sont épitaxiées dans ces nano-ouvertures. Ces dernières se

présentent sous la forme de nano-pyramides définies par six facettes lisses appartenant à la famille de plans cristallographiques {10$\underline{1}$1} confinées dans les nano-ouvertures, sans croissance latérale au-dessus du masque. L'homogénéité dimensionnelle des nanostructures s'avère très bonne pour une épitaxie sélective à cette échelle. Les profils des couches de GaN nanostructurées épitaxiées par NSAG montrent que les effets cristallographiques et de diffusion de surface s'avèrent prédominants lors de l'épitaxie sélective à l'échelle nanométrique et que les effets de diffusion en phase gazeuse, observés à l'échelle micrométrique (SAG), ne sont pratiquement plus visibles.

La troisième partie de ce travail de thèse est consacrée à l'étude de la croissance de nanostructures de GaN par NSAG sur substrats désaccordés: le SiC-6H et le pseudo-substrat d'AlN. Les masques utilisés dans cette partie contiennent des nano-ouvertures en formes de bandes (de largeur égale à 100 nm et de longueur micrométrique) en plus des nano-ouvertures carrées. Ces nouveaux motifs permettent l'épitaxie sélective de rubans de GaN à l'instar de la première étude, mais de largeur submicrométrique. Les analyses par MEB et AFM ont permis d'étudier la morphologie des nanostructures de GaN épitaxiées sélectivement sur SiC et AlN. L'activation de la croissance latérale (phénomène nommé Nano-ELO) et par conséquent de l'augmentation de la taille et de la densité des nanostructures ont pu être activées en augmentant la pression dans le réacteur lors de l'épitaxie. Ainsi la coalescence des nanostructures a pu être démontrée. Des résultats préliminaires de cathodoluminescence concernant les nanostructures de GaN épitaxiées sur SiC ont montré une luminescence en bord de bande dans l'ultra-violet témoignant des bonnes propriétés optiques et du potentiel pour les applications optoélectroniques. Les analyses par MET montrent que les nanoridges de GaN épitaxiés sur SiC contiennent des défauts structuraux. Ces derniers sont liés d'une part au mode de croissance (joints de sous-grain lorsque l'épitaxie se fait à 100 Torr et fautes d'empilements) et d'autre part à la relaxation des contraintes (dislocations se propageant pour la plupart dans le plan basal (0001) perpendiculaires au plan de croissance, et certaines se propageant aussi suivant l'axe de croissance). Cependant les dislocations et défauts sont concentrés principalement dans la base des nanostructures, et disparaissent avec la hauteur déposée pour donner naissance à un cristal de GaN de bonne qualité cristalline et peu disloqué au-delà d'une certaine hauteur limite. Le MET a permis l'analyse de nanodots coalescés. Ces derniers résultats ont permis d'observer une coalescence homogène du GaN entre les nanodots, témoignant du potentiel de la NSAG pour obtenir des couches planaires à partir de la coalescence des nanostructures. Les défauts structuraux sont principalement concentrés dans la base de la structure coalescée formée par les nanodots. Finalement une étude préliminaire de l'épitaxie du GaN par NSAG sur pseudo-substrat d'AlN est entreprise. Les analyses morphologiques ont permis de mettre en évidence la nano-structuration du GaN sur ce type de substrat. La coalescence des nanoridges de GaN épitaxiés

sur pseudo-substrat d'AlN est étudiée en fonction de l'orientation cristallographique et de la densité des nano-ouvertures dans le masque. Il est montré que la coalescence homogène des nanostructures n'est pas évidente: des études plus approfondies sont nécessaires. Néanmoins cette étude préliminaire démontre l'efficacité de la technique NSAG à croître sélectivement des nanostructures de GaN selon des directions et avec une densité contrôlées sur le substrat.

Le quatrième et dernier chapitre de ce travail de thèse à permis une analyse structurale fine des nanostructures de GaN épitaxiées sélectivement sur SiC par la nano-diffraction des rayons X. La source de rayons X utilisée est générée par rayonnement synchrotron. C'est dans ce contexte que les nanostructures de GaN ont été caractérisées à l'Advance Photon Source ou APS d'Argonne au États-Unis, laboratoire disposant d'un générateur de rayons X par rayonnement synchrotron. La nano-diffraction des rayons X a ainsi permis une étude structurale très fine et non destructive des nanostructures de GaN en combinant les cartographies des intensités diffractées dans l'espace réel et réciproque. Les plans (0001) à l'intérieur des nanoridges présentent un angle d'inclinaison qui varie suivant la position sur le flanc de la structure et ce phénomène est nommé χ-effect. Cette variation dépend de la distance depuis l'arrête centrale du nanoridge et sa valeur $\Delta\chi/\Delta X$ est évaluée à 0.6 deg.$\mu m^{-1}$. Cette valeur ayant déjà été observée dans l'épitaxie sélective de microridges de GaN (dont les dimensions sont d'un ordre de grandeur supérieures à ceux de cette étude), on peut proposer que le χ-effect est un effet inhérent à la technique d'épitaxie sélective de structures de GaN qui a lieu dès la croissance à l'échelle nanométrique. L'état de contrainte résiduelle dans les nanostructures a pu être évalué grâce à la reconstruction de l'intensité diffractée dans l'espace réciproque. La contrainte évaluée selon l'axe **c** apparait comme dépendante du χ-effect: le signal provenant des plans inclinés révèle un état de contrainte moindre que le signal provenant des plans non inclinés. Ainsi on peut suggérer que la relaxation des contraintes dans les nanostructures de GaN épitaxiées sélectivement s'opère, au moins partiellement, par l'intermédiaire de l'inclinaison des plans cristallographiques (0001) ou du χ-effect. L'utilisation de l'Advanced Photon Source a été soutenue par le Département américain de l'Énergie, Bureau de la science, Office of Basic Energy Sciences, dans le cadre du contrat n ° W-31-109-ENG-38. Il s'agit d'une collaboration entre Georgia Tech. Lorraine (GTL) et le New Jersey Insitute of Technology (NJIT) qui est soutenue par le programme de collaboration entre le CNRS UMI 2958 et les Etats-Unis.

A court et moyen terme, les perspectives dégagées par ce travail de thèse sont nombreuses. Tout d'abord et au niveau croissance, des recherches plus approfondies doivent être entreprises afin de mieux comprendre les mécanismes de la croissance sélective à l'échelle nanométrique. Des croissances de nanostructures de GaN contenant des marqueurs d'AlGaN sont en cours pendant la finalisation de ce manuscrit. Ces dernières apporteront sans doute de précieuses informations sur le

mode de croissance des nanostructures de GaN épitaxiées par NSAG lors de leur analyse au MET. Toujours dans les perspectives concernant la croissance, la coalescence des nanostructures reste à étudier. Nous avons vu en effet que l'obtention de nanostructures parfaitement coalescées n'est pas triviale. Des recherches approfondies sur les conditions et mécanismes de croissance seront alors entreprises afin d'obtenir une couche 2D à partir de nanostructures. Une autre perspective très prometteuse et porteuse d'un point de vue industriel est incarnée par la croissance de nanostructures de GaN sur substrat de silicium. La NSAG permet en principe d'obtenir des nanostructures de GaN de bonne qualité cristalline épitaxiées sur ce type de substrat. Des recherches seront effectuées dans ce sens. On ne citera pas dans cette conclusion les avantages innombrables et l'impact économique et industriel qu'aurait ce type de croissance.

Les caractérisations par nano-diffraction des rayons X émis par rayonnement synchrotron effectuées dans ce travail de thèse ne sont qu'une partie infime des possibilités de ce moyen d'analyses structurales. D'autres mesures par cet outil de caractérisation sont en cours et se focalisent sur une compréhension plus approfondie des mécanismes de croissance et de relaxation des contraintes à l'intérieur des nanostructures.

Un autre aspect très intéressant est celui de la simulation numérique de la croissance sélective à l'échelle nanométrique. Des travaux théoriques sont envisagés afin de proposer un modèle physique prenant en compte la diffusion en phase vapeur mais également les effets de diffusion de surface et les effets cristallographiques. Ce genre de modèle est pour l'instant très peu développé dans la recherche et cette perspective se place à un très haut niveau de compréhension de la physique lors de la croissance de matériaux III-N à l'échelle nanométrique.

Dans un contexte plus orienté composants, la croissance de nanostructures à base de matériaux ternaires est envisagée ainsi que leur dopage. En effet si l'on veut obtenir des couches actives, comme des nanostructures d'AlGaN enterrées dans l'AlN, des efforts doivent être concentrés sur la croissance par NSAG de matériaux ternaires. C'est dans cette perspective que les premières couches d'AlGaN sont épitaxiées par NSAG sur GaN et AlN pendant la finalisation de ce manuscrit. Les dopants sont également en cours d'installation, et de prochaines études sur le dopage des nanostructures devraient avoir lieu.

A plus long terme, la croissance de matériaux III-N par NSAG laisse entrevoir de très nombreuses applications. On comprend très bien que de telles couches sont par exemple très intéressantes pour l'élaboration de cristaux photoniques. Elles peuvent également être efficaces pour la création de couches actives nanostructurées. En effet de telles couches actives présenteraient un nombre de défauts réduits par les mécanismes de relaxation singuliers dus à la NSAG. Leur coalescence permettrait également d'obtenir des couches actives 2D contenant peu de défauts. Ceci

est un avantage majeur pour l'élaboration de futurs composants très exigeants en terme de qualité cristalline tels que les lasers émettant dans le bleu-UV. La NSAG pourra être aussi utilisée pour l'élaboration de composants à source de photon unique. Il est effet très envisageable de faire croître des boites quantiques aux sommets des nano-pyramides épitaxiées par NSAG. La position et le nombre de boites seront dès lors parfaitement contrôlés grâce à la NSAG. Citons finalement les applications dans l'élaboration de composants extracteurs de lumière à base de couches nanostructurées par NSAG tels que les DELs. Il est en effet démontré que les couches nanostructurées augmentent considérablement la rendement de lumière extraite dans ce type de composants. Ainsi de nouvelles générations de DELs élaborées par NSAG pourraient voir le jour.

# Références bibliographiques.

## Références du chapitre 1.


[Akas98] Akasaka, Y. Kobayashi, S. Ando, N. Kobayashi, M. Kumagai, J. Cryst. Growth 189–190 (1998) 72.

[Anas07] Anas F. Jarjour, Robert A. Taylor, Rachel A. Oliver, Menno J. Kappers, Colin J. Humphreys, and Abbes Tahraoui, Appl. Phys. Lett. 91, 052101 (2007).

[Beau98] B. Beaumont, M. Vaille, G. Nataf, A. Bouillé, J.C. Guillaume, P. Vennégues, S. Haffouz et P. Gibart, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 3, 20 (1998).

[Beau01] B. Beaumont, Ph. Vennegues, and P. Gibart, phys. stat. sol. (b) 227, No. 1, 1–43 (2001)

[Bloo74] Bloom, S., Harbeke G., Meier E., Ortenburger I.B., *Phys. Stat. Solidi* 66 (1974), 161-168.

[Boc99] M. Bockowski, Physica B: Condensed Matter Volume 265, Issues 1-4, 2 April 1999, Pages 1-5.

[Chan07] A. Chandolu, G. D. Kipshidze, S. A. Nikishin et al., Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 955, 0955-I07-14 (2007).

[Chik04] H. Chik, J.M. Xu, Materials Science and Engineering R 43 (2004) 103–138

[Dami01] B. Damilano. « Nanostructures (Ga,In,Al)N : croissance par épitaxie sous jets moléculaires, propriétés optiques, application aux diodes électroluminescentes. », Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia-Antipolis, 2001.

[Davy97] V. Yu. Davydov, N. S. Averkiev, I. N. Goncharuk, D. K. Nelson, I. P. Nikitina, A. S. Polkovnikov, A. N. Smirnov, M. A. Jacobson and A. F. Ioffe, J. Appl. Phys. 82 (10), 15 November 1997.

[Davy02] Davydov V Yu, Klochikhin A A, Seisyan R P, Emtsev V V, Ivanov S V, Bechstedt F, Furthmüller J, Harima H, Mudryi A V, Aderhold J, Semchinova O, Graul J 2002 phys. stat. solidi (b) 229 R1

[Fafa96] S. Fafard, K. Hinzer, S. Raymond et al., Science 274, 1350 (1996).

[Fel03] E. Feltin, « Hétéro-épitaxie de Nitrure de Gallium sur substrat de silicium (111) et applications », thèse de doctorat, Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications, 2003

[Fray02] Frayssinet E., Beaumont B., Faurie J.P., Gibart P., Makkai Zs., Pécz B., Lefebvre P. and Valvin P. 2002 MRS Int. J. Nitride Semicond. Res. 7 8.

[Gelm93] B.Gelmont, K.Kim and M.Shur, J.Appl.Phys.74 (1993) 1818

[Giba04] P. Gibart, Rep. Prog. Phys. 67 (2004) 667–715.

[Glas06] F. Glas, Phys. Rev. B 74, 121302 R 2006.

[Hide07] Hideto Miyake, Keisuke Nakao, Kazumasa Hiramatsu, Superlattices and Microstructures 41 (2007) 341–346.

[Hira99] K. Hiramatsu, K. Nishiyama, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika et T. Maeda, phys. stat. sol. (a) 176, 535 (1999).

[Hirt86] J.P. Hirth and A. G. Evans, J. Appl. Phys. 60, 2372 (1986).

[Hirt92] J.P. Hirth and J. Lothe. Theory of dilocations, volume 2nd edition. Krieger, 1992.

[Huan04] Hung-Wen Huanga, Chih-Chiang Kaoa , Tao-Hung Hsueha , Chang-Chin Yub , Chia-Feng Linc ,Jung-Tang Chua , Hao-Chung Kuoa , Shing-Chung Wanga, Materials Science and Engineering B 113 (2004) 125–129.

[Jung05] Gun-Young Jung, Microelectronic Engineering, v.77 n.2, p.168-174, February 2005.

[Kapo97] Kapolnek D, Keller S, Vetury R, Underwood R D, Kozodoy P, Denbaars S P and Mishra U K 1997 Appl. Phys. Lett. 71 1204.

[Kato94] Kato Y, Kitamura S, Hiramatsu K and Sawaki N 1994 J. Cryst. Growth 144 133.

[Khan05] M. A. Khan, M. Shatalov, H. P. Maruska, H. M. Wang, E. Kuokstis, Jpn. J. Appl. Phys. 44, 7191 (2005).

[Kita95] S. Kitamura, K. Hiramatsu, N. Sawaki, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) L1184.

[Lero03] M. Leroux, Matériaux semi-conducteurs III-V, II-VI et nitrures pour l'optoélectronique. Hermes Science Publications, Paris, 2003.

[Levi01] M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, and M.S. Shur. Properties of advanced Semi-conductor Materials. Wiley interscience, 2001.

[Lury86] S. Luryi, E. Suhir, Appl. Phys. Lett., 49 (1986) 140.

[Mar69] H.P. Maruska and J.J. Tietjen, Appl. Phys. Lett. 15, 327 (1969).

[Naka92] S. Nakamura, S., Iwasa, N., Senoh, M., and Mukai, T., Japanese-Journal-of-Applied-Physics,-Part-1-(Regular Papers & Short-Notes), 1992, vol.31, n°5A, p. 1258-66.

[Naka94] S. Nakamura, S., Mukay, T., and Senoh, J.Appl.Phys., 1994, vol.76, n°15, p. 8189-8191.

[Naka97a] S. Nakamura S and Fasol G 1997 Blue laser diode (Berlin: Springer).

[Naka97b] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho, Proc. ICNS'97, Ed. K. Hiramatsu, Tokushima, Japan, 1997 (p. 444); J. Cryst. Growth 189/190, 820 (1998).

[Naka98] S. Nakamura et al., Appl. Phys. Lett. 72, 211 (1998).

[Nam_98] Nam O H, Zheleva T S, Bremser M D, Thomson D B and Davis R F 1998 Mater. Res. Soc. Symp. Proc.482 301.

[Osam75] K. Osamura, S. Naka, Y. Murakami, J. Appl. Phys. 46, 3432 (1975).

[Okum06] H. Okumura, Jpn. J. Appl. Phys. 45, 7565 (2006).

[Peop85] R. People and J.C. Bean. Appl. Phys. Lett, 47(322), 1985.

[Peop86] R. People and J.C. Bean. Appl. Phys. Lett, 49(229), 1986.

[Per78] P.B. Perry et R.F. Rutz, Appl. Phys. Lett. 33, 319 (1978).

[Peyr01] David Peyrade , Yong Chen , Laurence Manin-Ferlazzo , Amira Lebib , Nicolas Grandjean , Dominique Coquillat , Rene Legros , Jean-Paul Lascaray, Microelectronic Engineering 57–58 (2001) 843–849.

[Sato96] Satoru Tanaka, Sohachi Iwai, and Yoshinobu Aoyagi Appl. Phys. Lett. 69, 4096 (1996).

[Sta99] C. Stampfl and C.G. Van de Walle, Phy. Rev. B 59(8), 5521 (1999).

[Sun03] X. Y. Sun, R. Bommena, D. Burckel, A. Frauenglass, M. N. Fairchild, and S. R. J. Brueck, G. A. Garrett, M. Wraback, S. D. Hersee, J. Appl. Phys. 95, 1450 (2004).

[Sun04] X. Y. Sun, R. Bommena, D. Burckel et al., J. Appl. Phys. 85, 1450 (2004).

[usui97] Usui A, Sunakawa H, Sakai A and Yamaguchi A A 1997 Japan. Appl. Phys. Lett. 36 L899.

[Veg21] L. Vegard, Z. Phys., 5, 17 (1921).

[Vurg03] I. Vurgaftman and J. R. Meyer., J. Appl. Phys., 94 :3675–3696, 2003.

[yu04] L.P. Yu, J.Y. Shi, Y.Z. Wang, H. Zhang, Journal of Crystal Growth 268 (2004) 484–488

[Zubi00] D. Zubia, S. H. Zaidi et al., Appl. Phys. Lett. 76, 858 (2000).

[Zubi99] D. Zubia, D. Hersee, J. Appl. Phys. 85, 6492 (1999).

## Références du chapitre 2.

[Anil06] Anilkumar Chandolu, Gela D Kipshidze, Sergey A Nikishin, Lu Tian, Song Daoying, Mark Holtz, Anya Lobanova, MRS proceeding, Paper #: 0955-I07-14, 2006.

[Aoki93] A. Aoki et *al.*, IEEE J. Quantum Electron 2088-2096 (1993) Vol.29 Num 6.

[Asak98] Tetsuya Akasaka, Yasuyuki Kobayashi, Seigo Ando, Naoki Kobayashi, Masami Kumagai, Journal of Crystal Growth 189/190 (1998) 72 – 77.

[Beau98a] B. Beaumont, S. Haffouz, and P. Gibart, Appl. Phys. Lett. 72 921 (1998).

[Beau98b] B. Beaumont, P. Gibart, M. Vaille, S. Haffouz, G. Nataf, A. Bouille, Journal of Crystal Growth 189/190 (1998) 97 – 102.

[Beno06] J. M. Benoit, L. Le Gratiet, G. Beaudoin, A. Michon, G. Saint-Girons, R. Kuszelewicz, and I. Sagnes, APPLIED PHYSICS LETTERS 88, 041113 2006.

[Colt99] M. E. Coltrin, C. C. Willan, M. E. Bartram, J. Han, N. Missert, M. H. Crawford, and A. G. Baca, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 4S1, G6.9 (1999).

[Colt04] M. E. Coltrin, Christine C. Mitchell, Journal of Crystal Growth 261 (2004) 30–37.

[Elar05] V.C. Elarde, R. Rangarajan, J.J.Borchardt, J.J. Coleman, *IEEE Photonics Technology Letters*, Vol. 17, n°5, pp.935-937, 2005.

[Fu03] GaN Pyramids Prepared by Photo-Assisted Chemical Etching, D. J. Fu, G. P. Panin and T. W. Kang, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 42, February 2003, pp.S611∼S613.

[Gaut07a] S. Gautier, C. Sartel, S. Ould-Saad, J. Martin, A. Sirenko, A. Ougazzaden, Journal of Crystal Growth, Volume 298, January 2007, Pages 428-432

[Gaut07b] « Elaboration par MOVPE des nouveaux matériaux B(Ga,Al)N pour les applications dans l'Ultra Violet », thèse de doctorat, soutenue le 14 Mai 2007.

[Gibb93] M. Gibbon, J. P. Stags, C. G. Cureton, E. J. Thrush, C. J. Jones, R. E. Mallard, R. E. Pritchards, N Collis and A. Chew, Semicond. Sci. Technoi. 8 (1993) 998-1010.

[Giba04] Pierre Gibart, Rep. Prog. Phys. 67 (2004) 667–715.

[Grat07] L. Le Gratiet, N. Gogneau, E. Cambril, A. Martinez, A. Ramdane, J. Martin, W. Goh, A. Ougazzaden, I. Sagnes, 33rd International Conference on Micro- and Nano-Engineering, Paper P-EIBL-14, 23-26 September 2007, Copenhagen Denmark

[Han08] I. Han, R. Datta, S. Mahajan, R. Bertram, E. Lindow, C. Werkhoven, C. Arena, *Scripta* Materialia, Volume 59, Issue 11, December 2008, Pages 1171-1173.

[Hira00] K. Hiramatsu et al., Journal of Crystal Growth 221 (2000) 316}326.

[Kato94] Y. Kato, S. Kitamura, K. Hiramatsu, N. Sawaki, J. Crystal Growth 144 (1994) 133.

[Kita95] S. Kitamura, K. Hiramatsu, N. Sawaki, Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1995) L1184.

[Mira03] P.Q. Miraglia, E.A. Preble, A.M. Roskowski, S. Einfeldt and R.F. Davis, Journal of Crystal Growth 253 (2003) 16–25.

[Naka98a] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, K. Chocho, Appl. Phys.Lett. 72 (1998) 211.

[Naka98b] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, K. Chocho, Jpn. J. Appl.Phys 37 (1998) L309.

[Pear95] S. J. Pearton, C. B. Vartuli, R. J. Shul, J. C. Zolper, Volume 31, Issue 3, May1995, Pages 309-317.

[Silv97] L. Silvestre, A. Ougazzaden, D. Delprat, A. Ramdane, C. Daguet, G. Patriarche, Journal of Crystal Growth 170 (1997) 639-644.

[Sire05] A. A. Sirenko, A. Kazimirov, R. Huang, D.H. Bilder-back, S. OMalley, V. Gupta, K. Bacher, L. J. P. Ketelsen and A. Ougazzaden, J. Appl. Phys. 97,063512 (2005).

[Sugi03] Sugiyama, M. and Oh, H. J. and Nakano, Y. and Shimogaki, Y., *J. Cryst. Growth 411-418 (2003) 261.*

[Tsuc03] T. Tsuchiya and J. Shimizu and M. Shirai and M. Aoki., J. Cryst. Growth 384-389 (2003) 248.

[Yasu98] Yasutoshi K AWAGUCHI, Shingo NAMBU, Hiroki S ONE, Takumi S HIBATA, Hidetada M ATSUSHIMA, Masahito YAMAGUCHI, Hideto M IYAKE1 , Kazumasa H IRAMATSU1 and Nobuhiko S AWAKI, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37 (1998) pp. L 845–L 848 Part 2, No. 7B, 15 July 1998

[Vieu00] C. Vieu, F. Carcenac, A. Pépin, Y. Chen, M. Mejias, A. Lebib, L. Manin-Ferlazzo, L. Couraud, H. Launois, Applied Surface Science, Volume 164, Issues 1-4, 1 September 2000, Pages 111-117

[Yong02] Yongjae Lee, Woojin Lee and Kukjin Chun, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 40, No. 4, April 2002, pp. 720～724.

## Références du chapitre 3.

[Aman86] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett. 48 (5) (1986) 353

[Aman88] H. Amano, I. Akasaki, K. Hiramatsu, N. Koide, N. Sawaki, Thin Solid Films 163 (1988) 415.

[Akas89] I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu, N. Sawaki, J. Crystal Growth 98 (1989) 209.

[Bai05] J. Baia, T. Wang, P.J. Parbrook, K.B. Lee, A.G. Cullis, Journal of Crystal Growth 282 (2005) 290–296

[Bulm97] G.E. Bulman, K. Doverspike, S.T. Sheppard, T.W. Weeks, M. Leonard, H.S. Kong, H. Dieringer, C. Carter, J. Edmond, Device Research Conf., 1997, IV-B-8.

[Chie96] F. R. Chien, X. J. Ning, S. Stemmer, P. Pirouz, M. D. Bremser, and R. F. Davis, Appl. Phys. Lett. 68, 2678 (1996).

[Datt04] R. Datta, M.J. Kappers, M.E. Vickers, J.S. Barnard, C.J. Humphreys, Superlattices and Microstructures 36 (2004) 393–401

[Goni01] A. R. Goni, H. Siegle, K. Syassen, C. Thomsen, and J.-M. Wagner, Phys. Rev. B 64, 035205 (2001)

[Halli97] C. Hallin, F. Owman, P. Mårtensson, A. Ellison, A. Konstantinov, O. Kordina, E. Janzén, Journal of Crystal Growth, Volume 181, Issue 3, 1 November 1997, Pages 241-253

[Hira99] K. Hiramatsu, K. Nishiyama, A. Motogaito, H. Miyake, Y. Iyechika, and T. Maeda, phys. stat. sol. (a) 176, 535 (1999).

[Hers06] Stephen D. Hersee, Xinyu Sun, and Xin Wang, Nano Lett., 2006, 6 (8), 1808-1811

[Heyi96] B. Heying, X. H. Wu, S. Keller, Y. Li, D. Kapolnek, B.P. Keller, S.P. Den Baars, and J.S. Speck. J. Appl. Phys., 68 :643, 1996.

[Jeon05] J. K. Jeong, J.-H. Choi, H. J. Kim, H.-C. Seo, H. J. Kim, E. Yoon, C. S. Hwang, and H. J. Kim, J. Cryst. Growth 276, 407 (2005).

[Lee04] S. C. Lee, X. Y. Sun, S. D. Hersee, S. R. J. Brueck and H. Xu , APPLIED PHYSICS LETTERS VOLUME 84, NUMBER 12 22 MARCH 2004

[Lian03] J. Liang S.-K. Hong, N. Kouklin, R. Beresford, and J. M. Xu, Applied Physics Letters Vol. 83 Num. 9 (2003)

[Kapo97] D. Kapolnek, S. Keller, R. Vetury, R.D. Underwood, P. Kozodoy, S.P. DenBaars, U.K. Mishra, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 1204.

[Kies96] C. Kiesielowski, J. Kruger, S. Ruvimov, T. Suski, J. W. Ager, E. Jones, Z. Liliental, M. Rubin, and E. R. Weber, Phys. Rev. B 54, 17745 (1996).

[Kirn96] Kirn, K.W.R.L. Lambrecht, and B. Segall., Physical Review B, 53(24) :16310, 1996.

[Kura97] A. Kuramata, K. Domen, R. Soejima, K. Horino, S. Kubota, T. Tanahashi, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (9) (1997)

[Liu07] W. Liu, J F Wang, J J Zhu, D S Jiang and H Yang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 5252-5255, 2007

[Masa02] Masahiro Sakai, Hiroyasu Ishikawa, Takashi Egawa, Takashi Jimbo, Masayoshi Umen, Tomohiko Shibata, Keiichiro Asai, Shigeaki Sumiya, Yoshitaka Kuraoka, Mitsuhiro Tanaka, Osamu Oda, Journal of Crystal Growth 244 (2002) 6–11

[Naka91] S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L1705.

[Naka95] S. Nakamura, Y. Harada, Masayuki Seno, M.A. Khan, M.S. Shur, J.N. Kunzia, Q. Chen, J. Burm, W. Schaff, Appl. Phys. Lett. 66 (9) (1995) 1083.

[Nish00] T. Nishida, N. Kobayashi, Journal of Crystal Growth 221 (2000) 297} 300

[Nish03] Toshio Nishida and Naoki Kobayashi, Appl. Phys. Lett. VOLUME 82, NUMBER 1 (2003)

[Ohba00] Y. Ohba, R. Sato, Journal of Crystal Growth 221 (2000) 258}261

[Saka98] A. Sakai, H. Sunakawa, and A. Usui, Appl. Phys. Lett. 71, 2259 (1997); A. Sakai, H. Sunakawa, and A. Usui, Appl. Phys. Lett. 73, 481 (1998)

[Sasa88] T. Sasaki, T. Matsuoka, J. Appl. Phys. 64 (1988) 4531.

[Shib03] T. Shibata, K. Asai, S. Sumiya, M. Mouri, M. Tanaka, O. Oda1, H. Katsukawa, H. Miyake and K. Hiramatsu, phys. stat. sol. (c) 0, No. 7, 2023-2026 (2003) / DOI 10.1002/pssc.200303392

[Shim98] Shimada, T. Sota, and K. Suzuku, J. Appl. Phys., 84(9) :4951–4858, 1998.

[Seok08] Jun-Seok H et al. Appl. Phys. Lett. 92, 091906 2008

[Smit06] Smith, L. M.; Hoang, Thang B.; Titova, L. V.; Jackson, H. E.; Yarrison-Rice, J. M.; Kim, Yong; Tan, H. H.; Jagadish, C., American Physical Society, APS March Meeting, March 13-17, 2006, abstract #W36.003

[Sun04] X. Y. Sun, R. Bommena, D. Burckel, A. Frauenglass, M. N. Fairchild, and S. R. J. Brueck , G. A. Garrett and M. Wraback and S. D. Hersee, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS VOLUME 95, NUMBER 3 1 FEBRUARY 2004

[Tana00] S. Tanaka, Y. Kawaguchi, N. Sawaki, M. Hibino, and K. Hiramatsu, Appl Phys. Lett. 76, 2701 2000

[Vice02] P. Vicente, E.Pernot, D. Chaussende and J. Camassel, Materials Science Forum Vols. 389-393(2002) pp729-732

[Wang05] Wang P. APPLIED PHYSICS LETTERS 87, 251915 2005

[Week95] T.W. Weeks, M.D. Bremser, K.S. Ailey, E. Carlson, W.G. Perry, F. Davis, Appl. Phys. Lett. 67 (3) (1995) 401.

[Wu04] Y. Wu, A. Hanlon, J. F. Kaeding, R. Sharma, P. T. Fini, S. Nakamura, and J. S. Speck, Appl. Phys. Lett. 84, 912 2004

[Xin07] Xin Wang, Xinyu Sun, Michael Fairchild, and Stephen D. Hersee, APPLIED PHYSICS LETTERS 89, 233115 2006

## Références du chapitre 4.


[Bona08] P. L. Bonanno, S. M. O'Malley, A. A. Sirenko,A. Kazimirov, Z.-H. Cai, T. Wunderer, P. Brückner and F. Scholz, APPLIED PHYSICS LETTERS 92, 123106 2008

[Bowe98] D. K. Bower and B. K. Tanner, High Resolution X-ray Diffractometry and Topography (Taylor & Francis, London 1998).

[Dara07] V. Darakchieva, B. Monemar, and A. Usui, Appl. Phys. Lett. **91**, 031911 (2007).

[Fafa96] S. Fafard, K. Hinzer, S. Raymond, M. Dion, J. McCaffrey, Y. Feng, and S. Charbonneau, Science **274**, 1350 (1996).

[Gaut07] S. Gautier, C. Sartel, S. Ould-Saad, J. Martin, A. Sirenko, and A. Ougazzaden, J. Cryst. Growth **298**, 428 (2007).

[Hank08] M. Hanke, M. Dubslaff, M. Schmidbauer, T. Boeck, S. Schöder, M. Burghammer, C. Riekel, J. Patommel and C. G. Schroer, APPLIED PHYSICS LETTERS 92, 193109 2008

[Kazi06] A. Kazimirov, A. A. Sirenko, D. H. Bilderback, Z-H. Cai, B. Lai, R. Huang, and A. Ougazzaden, J. Phys. D: Appl. Phys. **39,** 1422–1426 (2006).

[Kyeo05] Jae Kyeong Jeong, Jung-Hae Choi, Hyun Jin Kim, Hui-Chan Seo, Hee Jin Kim, Euijoon Yoon, Cheol Seong HwangÃ, Hyeong Joon Kim , Journal of Crystal Growth 276 (2005) 407–414

[Lury86] S. Luryi, and E. Suhir, Appl. Phys. Lett. **49**, 140 (1986).

[Marz94] J.–Y. Marzin, J.–M. Gérard, A. Izraël, and D. Barrier, Phys. Rev. Lett. **73**, 716 (1994).

[Sire06] A. A. Sirenko, A. Kazimirov, A. Ougazzaden, S. O'Malley, D. H. Bilderback, Z.-H. Cai, B. Lai, R. Huang, V. Gupta, M. Chien, and S.N.G. Chu, Appl. Phys. Lett. **88,** 081111 (2006)

[Zubi99] D. Zubia and D. Hersee, J. Appl. Phys. 85, 6492 (1999).

## Annexe A: liste des publications associées à la thèse

1. W.H. Goh, P.L. Bonanno, J. Martin, S. Gautier, N. Maloufi, A.A. Sirenko, A. Kazimirov, Z.-H. Cai, A. Martinez, A. Ramdane, L. Le Gratiet, G. Patriarche, M.B. Assouar, T. Moudakir and A. Ougazzaden, **Selective growth of GaN Nanostructures on SiC by MOVPE and their strain relaxation study by submicron beam x-ray diffraction,** *Journal of Crystal Growth, accepted*

2. P. L. Bonanno, S. Gautier(2), A. A. Sirenko, Z.-H. Cai, **J. Martin**, W. H. Goh, A. Martinez, A. Ramdane, L. Le Gratiet, T. Moudakir, N. Maloufi, M. B. Assouar, and A. Ougazzaden, **3D reciprocal space mapping of selectively grown GaN nanostructures using submicron beam x-ray diffraction with synchrotron radiation**, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, accepted.*

3. W. H. Goh, **J. Martin**, S. Ould-Saad, S. Gautier, A. A. Sirenko, A. Martinez, L. Le Gratiet, A. Ramdane, N. Maloufi, A. Ougazzaden, **Selective growth of GaN nanodots and nanostripes on 6H-SiC substrates by metal organic vapor phase epitaxy,** *physica status solidi (c) Volume 6, Issue S2, Date: June 2008, Pages: S510-S513*

4. **J. Martin**, A. Martinez, W. H. Goh, S. Gautier, N. Dupuis, L. Le Gratiet, J. Decobert, A. Ramdane, N. Maloufi and A. Ougazzaden, **New Approach of Nano Selective Area Growth (NSAG) for a precise control of GaN nanodots grown by MOVPE,** *Materials Science and Engineering: B, Volume 147, Issues 2-3, 15 February 2008, Pages 114-117*

5. S. Ould Saad Hamady, T. Baghdadli, S. Gautier, M. Bouchaour, **J. Martin**, A. Ougazzaden **Raman scattering study of BxGa1-xN growth on AlN template substrate,** *physica status solidi (c), Volume 5, Issue 9, Date: July 2008, Pages: 3051-3053*

6. A. Ougazzaden, D.J. Rogers, F. Hosseini Teherani, T. Moudakir, S. Gautier, T. Aggerstam, S. Ould Saad, **J. Martin**, Z. Djebbour, O. Durand, G. Garry, A. Lusson, D. McGrouther and J.N. Chapman **Growth of GaN by metal organic vapor phase epitaxy on ZnO-buffered c-sapphire substrates,** *Journal of Crystal Growth, Volume 310, Issue 5, 1 March 2008, Pages 944-947*

7. A. Ougazzaden, S. Gautier, C. Sartel, N. Maloufi, **J. Martin** , F. Jomard **BGaN materials on GaN/sapphire substrate by MOVPE using N2 carrier gas,** *J. Crystal Growth. Volume 298, January 2007, Pages 316-319*

8. S. Gautier , C. Sartel, S. Ould-Saad Hamady, **J. Martin**, A. Sirenko, A. Ougazzaden, **GaN materials growth by MOVPE in a new design of reactor using DMHy and NH3,** *J. Crystal Growth. Volume 298, January 2007, Pages 428-432*

9. S. Gautier, C. Sartel, S. Ould Saad Hamady, N. Maloufi, **J. Martin**, F. Jomard, A. Ougazzaden, **MOVPE Growth Study of BxGa(1-x)N on GaN Template Substrate,** *Journal of Superlattices and Microstructure. Volume 40, Issues 4-6, October-December 2006, Pages 233-238*

10. C. Sartel , S. Gautier, S. Ould Saad Hamady, N. Maloufi, **J. Martin**, A. Sirenko , A. Ougazzaden, **Low temperature homoepitaxy of GaN by LP-MOVPE using Dimethylhydrazine and Nitrogen,** *Journal of Superlattices and Microstructure. Volume 40, Issues 4-6, October-December 2006, Pages 476-482.*

# Annexe B: l'Épitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques (EPVOM)

Nous présenterons dans ce chapitre la technique d'Epitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques ou EPVOM. Cette technique de croissance cristalline est largement utilisée pour l'élaboration de matériaux semiconducteurs dans les domaines de la recherche et de l'industrie. Son principe, les géométries des réacteurs de croissance ainsi que les précurseurs et la façon dont ils sont mis en œuvre sont présentés. Les paramètres de croissance usuels en EPVOM seront discutés dans la dernière partie.

## B1 principe

Les bases de l'EPVOM ont été posées par Manasevit [Mana68] dès 1968. Cette méthode consiste à transporter les espèces réactives sous forme gazeuse (phase vapeur) vers une chambre de réaction appelée « réacteur » dans laquelle l'épitaxie proprement dite a lieu. L'EPVOM est une technique dite à parois froides car seul le substrat est porté à très haute température. La pression à l'intérieur du réacteur peut être comprise entre 5 Torr et la pression atmosphérique. Lors de la croissance, les espèces actives diluées dans un gaz porteur ($N_2$ ou $H_2$ ) sont pyrolysées au voisinage du substrat porté à la température de croissance et se déposent sur ce dernier. La haute température de la surface confère une grande mobilité aux atomes qui peuvent donc s'incorporer parfaitement en un cristal à la surface du substrat.
Les étapes élémentaires de décomposition des espèces, dans le cas des nitrures, ne sont pas encore connues avec certitude. Ces étapes peuvent néanmoins s'écrire sous la forme:

$$MR_{3(g)} + DH_{3(g)} \rightleftarrows MD_{(s)} + 3\,RH_{(g)}$$

R est un méthyle organique (tel que $CH_3$ ou $C_2H_5$), M un métal de la colonne III (Ga, Al, In) et D l'élément de la colonne V: l'azote N. La structure cristalline du semiconducteur déposé détermine la stœchiométrie des éléments III et V.

## B2 Les différentes géométries de réacteurs

Plusieurs types de géométries de réacteurs sont utilisés en EPVOM. L'homogénéité et la stabilité du flux de gaz à l'intérieur du réacteur dépend fortement de la géométrie de ce dernier. La

géométrie et les dimensions du réacteur de croissance sont optimisées pour obtenir un flux homogène sur toute la surface du substrat afin d'obtenir un dépôt uniforme. Ces paramètres sont également optimisés de telle sorte que les précurseurs soient séparés le plus longtemps possible avant d'atteindre le substrat car ils sont très réactifs entre eux. Certaines géométries de réacteur ont été plus développées que d'autres de part leur qualité de régularité et de stabilité des flux gazeux. Comme il est décrit dans ce manuscrit, le réacteur utilisé dans notre étude est un réacteur en forme de « T ». Cette géométrie a été développée au CNET dans les années 90. Ce réacteur combine les avantages du réacteur horizontal (uniformité des flux) et du réacteur vertical pour la facilité de chargement de l'échantillon. Le « réacteur en T » est conçu à l'origine pour la croissance de semiconducteurs de faible gap (InP, GaAS) et ses qualités en matière d'uniformité et d'homogénéité des flux ont été démontrées [Mirc89]. Les travaux de reconfiguration du réacteur en T menés lors d'un travail de thèse antérieur à celui décrit ici ont permis la croissance de matériaux semiconducteurs à grand gap à base de GaN [Gaut06]. Différentes géométries de réacteur de croissance d'EPVOM sont représentées sur la figure B1.

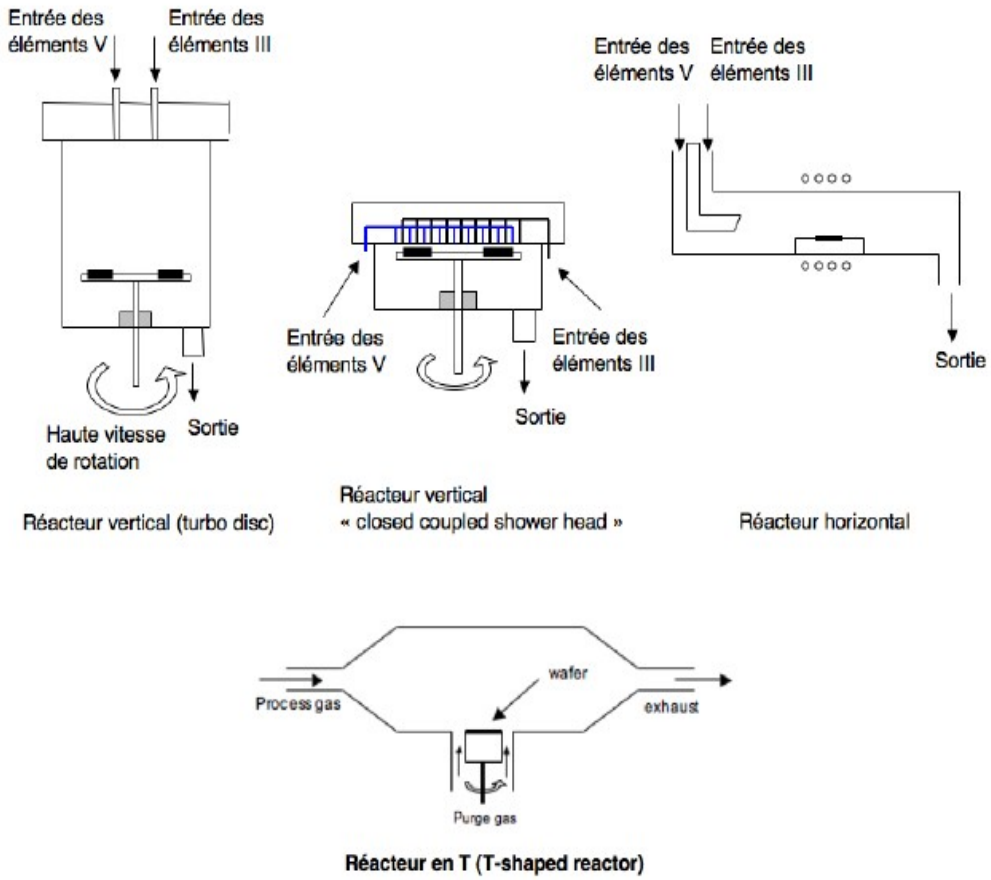



**Fig. B1 –** Représentation des différentes géométries usuelles de réacteurs d'EPVOM

## B.2 Les précurseurs en EPVOM

### B.2.1 Les précurseurs d'éléments III

En EPVOM, les précurseurs des éléments atomiques de la colonne III sont des organométalliques. Il s'agit de molécules contenant l'atome utile (Ga, Al ou In) au centre qui est lié à trois groupements méthyl ou éthyl. Le modèle développé du triméthylgallium, le précurseur du Ga, est visible sur la figure B.2.

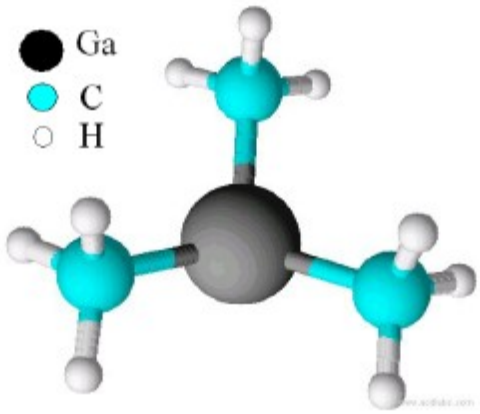



**Fig. B.2 –** Représentation de la molécule du triméthylgallium.

Les organométalliques ont une pression de vapeur saturante élevée, une température de pyrolyse appropriée à la croissance par EPVOM et présentent une certaine facilité de purification. Ces paramètres rendent alors possible l'acheminement des précurseurs en phase gazeuse jusqu'au réacteur. La pyrolyse des molécules organométalliques est possible dans des gammes de températures permettant la croissance des cristaux semiconducteurs avec un niveau d'impuretés très faible.

Les précurseur d'éléments III utilisés sont liquides dans les conditions normales de température et de pression. Ils sont conditionnés dans des cellules en inox appelées bulleurs, qui sont saturées d'organométallique. Il existe un équilibre entre la phase liquide et la phase vapeur dans le bulleur. Le débit molaire d'organométallique est fonction des trois paramètres suivants:

– La pression de vapeur saturante (Psat (T)) exprimée en Torr
– La pression totale dans le bulleur (Ptotale ) exprimée en Torr

– Le débit de gaz porteur (Q) en sccm

Le débit molaire d'organométallique q s'exprime (T est exprimée Kelvin) :

$$q = Q.\frac{P_{sat}(T)}{P_{totale}}$$

La pression de vapeur saturante ($P_{sat}$ ) de l'organométallique dans le bulleur est une fonction de la température. Elle est calculée par la formule suivante:

$$\log P_{sat} = a - \frac{b}{T}$$

Les valeurs des paramètres a et b diffèrent pour chaque organométallique et son connus à l'avance.

**B.2.2 Le « bullage » des précurseurs d'organométallique**

La manière dont les précurseurs organométalliques sont vaporisés jusqu'à la chambre de croissance est un élément essentiel de la technique d'EPVOM. La vaporisation pendant laquelle le liquide est transformé en gaz est obtenue grâce à la saturation du gaz porteur ($H_2$ ou $N_2$) en le faisant passer au travers de la source liquide d'organométallique dans le bulleur. Les platines de bullage (figure B.3) sont conçues pour le contrôle des trois paramètres Q, $P_{sat}$ et $p_{totale}$ autorisant le contrôle du débit molaire d'organométallique.

La pression totale dans le bulleur est contrôlée par un régulateur de pression (RP) dont le capteur est placé au plus près de la sortie du bulleur. Un contrôleur de débit massique (Mass Flow Controler – MFC) permet la régulation du flux d'azote porteur. La température de l'organométallique à l'intérieur du bulleur est contrôlée par un bain thermostaté. Ainsi le débit massique des organométalliques est parfaitement contrôlé ce qui permet une bonne reproductibilité des croissances épitaxiales.

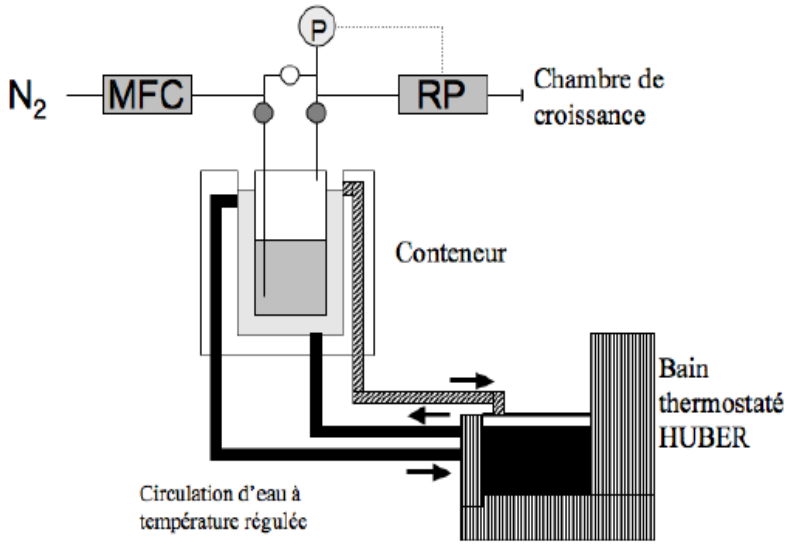



**Fig.B.3 –** Platine de contrôle de la vaporisation d'une source d'organométallique

### B.2.3 Les précurseurs du groupe V

La croissance des semi-conducteurs III-V par EPVOM utilise une source hydrure pour les éléments V. C'est l'ammoniac ($NH_3$) qui a été choisie dans notre étude. Cette dernière se décompose qu'à un taux très faible dans la gamme des températures de croissance du GaN (1000 °C - 1100 °C) [Beau95]. Il est donc nécessaire d'utiliser un rapport V/III très grand avec l'ammoniac [Neum96], c'est à dire que le rapport entre la quantité du précurseur de l'élément V et la quantité du précurseur de l'élément III est très élevé dans la chambre de croissance. L'ammoniac reste néanmoins le précurseur de prédilection dans la croissance par EPVOM des nitrures. Le diméthylhydrazine est un autre précurseur de l'élément azote utilisé en EPVOM. Contrairement à l'ammoniac qui est un gaz dans les conditions normales de température et de pression, le diméthylhydrazine est un liquide. Il constitue une alternative plus stable. Son utilisation est identique à celle des organométalliques: elle se fait par vaporisation dans un bulleur et sa mise en œuvre est relativement simple dans un bâti d'EPVOM. Sa température de décomposition est inférieure à celle de l'ammoniac ce qui le rend attrayant pour la croissance des nitrures à plus basse température (600 °C – 800 °C). Son utilisation a permis l'obtention de couche de GaAsN contenant pour la première fois plus de 3% d'azote [Ouga97] dans le cristal.

### B.2.4 Les conditions de croissance

Cette annexe sur la technique d'EPVOM se termine par une énumération des paramètres principaux qui permettent l'optimisation de la croissance épitaxiale. Les bases de l'EPVOM montrent que les paramètres importants permettant de caractériser la croissance sont:

- Le gaz vecteur
- Le rapport V/III
- La vitesse de croissance
- La température de croissance
- La pression dans le réacteur

Le choix du gaz vecteur est important pour l'optimisation des couches parce qu'il détermine le mode de croissance. L'hydrogène($H_2$ ) favorise le mode de croissance facetté dit mode 3D, alors que l'utilisation de l'azote ($N_2$) a tendance à lisser la surface en favorisant plutôt le mode 2D (plan atomique par plan atomique) [Venn98].

La croissance des nitrures d'éléments III nécessite par définition la présence des deux types d'atomes: ceux des éléments III et ceux des éléments V. Un des paramètres de croissance important est le rapport entre les quantités des précurseurs des éléments III et des éléments V dans la phase gazeuse dans la chambre de croissance : c'est le rapport V/III.
Dans la pratique de la MOVPE, ce rapport est bien supérieur à l'unité, valeur qui suffirait pour obtenir la stœchiométrie. En effet, l'élément azote étant plus volatile que l'élément III (Gallium), il désorbe plus facilement de la surface du solide. Il faut donc maintenir une grande pression partielle de l'azote dans la chambre de croissance pour maintenir la stœchiométrie du matériau solide pendant la croissance. Une autre raison est le faible taux de craquage des molécules d'ammoniac: la proportion de molécules craquées est faible, seulement 15% à 950 °C. Il est par conséquent nécessaire de maintenir un rapport V/III élevé, dans la pratique de l'ordre de $10^3$ à $10^4$. Le précurseur des éléments V se trouve alors en large excès dans la chambre de croissance. La vitesse de croissance de la couche épitaxiée est alors principalement dépendante de la pression partielle des précurseurs des éléments III. Une vitesse de croissance faible augmente la longueur de diffusion latérale des espèces réactives et peut modifier l'incorporation d'impuretés et de défauts dans le cristal. A l'inverse, une vitesse de croissance trop élevée peut conduire à des défauts structurels

dans la couche.

La température de croissance est également un facteur important pour l'optimisation du matériau épitaxié. Elle doit être suffisante pour assurer le processus de craquage (pyrolyse) des précurseurs. Trop élevée, elle active alors des réactions chimiques dans la phase gazeuse (polymérisations...) néfastes pour la vitesse de croissance. D'un autre côté, elle permet d'améliorer le degré de cristallisation du matériau [Gaut06].

Enfin la pression dans la chambre de croissance change les conditions d'écoulement des gaz porteurs et actifs. Ce paramètre est couplé avec le flux total dans la chambre de croissance. La diminution de la pression dans le réacteur augmente la vitesse de l'écoulement des gaz. Le volume de la zone limite de diffusion qui alimente la croissance en espèces actives s'en trouve alors diminué.

## Annexe C: la Microscopie à Force Atomique (AFM)

La Microscopie à Force Atomique ou AFM a été introduite en 1986 par G. Binnig, C.F. Quate et C. Gerber comme une application du concept de microscope à effet tunnel (STM : « scanning tunneling microscope »). Cette technique utilise les interactions entre les atomes. En effet, lorsque l'affinité des atomes est grande, ils se lient pour former une molécule ou un cristal, mais dans la plupart des cas, cette attraction est très faible et n'est perceptible qu'à très faible distance (il s'agit de force de Van der Waals). A l'inverse, lorsqu'ils sont très proches, les atomes se repoussent du fait de la soumission des électrons du cortège électronique au principe d'exclusion de Pauli. Il y a donc une sorte de « distance d'équilibre » : si les atomes s'éloignent, une force les rappelle, et s'ils se rapprochent, une force les repousse. On utilise donc cette attraction/répulsion entre les atomes surfaciques et la pointe sondeuse. La pointe est montée sur un levier très flexible. La mesure de la flexion du levier (dans un sens ou dans l'autre) est faite par l'intermédiaire de la réflexion d'un faisceau laser sur le levier vers le détecteur à quatre quadrants constitué de photodiodes comme sur la figure C.1. Le levier est déplacé latéralement le long de lignes parallèles en suivant la surface. L'ensemble des lignes, des profils, est assemblé pour former une image de la topographie de la surface. La surface associée à un "scan" est généralement faible, de l'ordre de 25 microns carrés. Il existe dans la pratique trois modes d'utilisation de l'AFM : le mode contact, le mode non-contact, et enfin le mode contact intermittent.

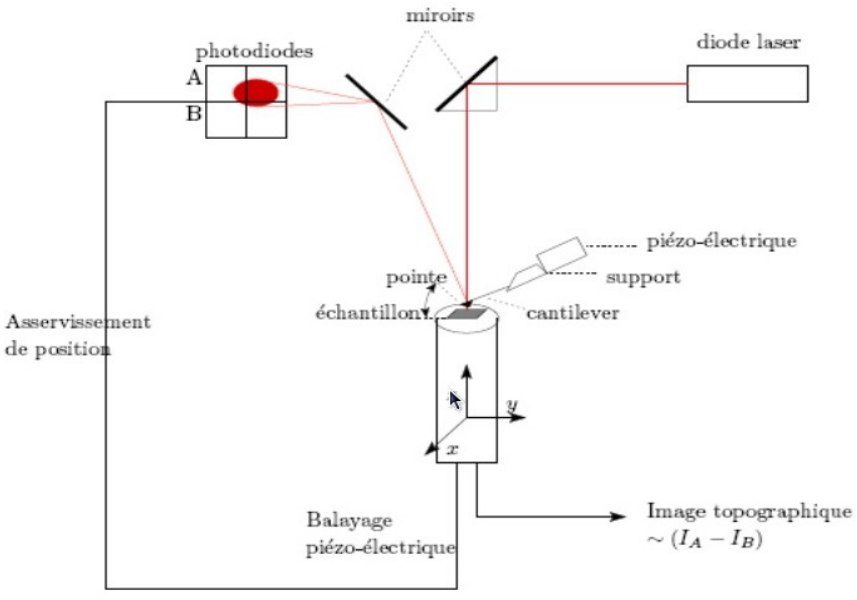



**Fig. C1** - Représentation schématique d'un système de microscopie à force atomique.

– Le mode contact consiste à utiliser les forces répulsives : la pointe appuie sur la surface, elle est donc repoussée du fait du principe d'exclusion de Pauli, et le levier est dévié. La rétroaction s'effectue sur la mesure de la direction de la déviation.

– Le mode contact intermittent (tapping mode), de loin le plus utilisé, consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz), avec une certaine amplitude. Quand la pointe interagit avec la surface (essentiellement de façon répulsive), l'amplitude décroît (parce que la fréquence de résonance change). La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier.

– Le mode non-contact utilise les forces attractives. Difficile à gérer, il est très peu utilisé en pratique, parce que ces forces sont faibles et nécessitent un environnement à faible bruit. Par ailleurs, la couche d'adsorbats (toute surface à l'air ambiant est recouverte d'une couche de l'ordre du nm d'épaisseur d'eau et de divers polluants) vient largement affecter les mesures - le vide est plus que conseillé pour obtenir une résolution suffisante en pratique. La rétroaction s'effectue soit sur la déviation, mais bien évidemment il s'agit d'une déviation du levier qui va dans l'autre sens que dans le cas du mode contact, soit sur l'amplitude des oscillations.

Les modes tapping et contacts ont été les plus utilisés dans notre étude. Outre une image de la topologie de la surface des couches, la microscopie à force atomique permet de quantifier la rugosité par un indicateur qui fait référence : la rugosité moyenne quadratique ou root mean square (RMS). La rugosité quadratique moyenne (RMS) correspond à l'écart type statistique des hauteurs de la couche sur l'ensemble de la surface.

## Annexe D: La microscopie électronique à balayage et la cathodoluminescence

Un microscope électronique à balayage est constitué de deux principaux composants : d'une part, une colonne dans laquelle est générée le bombardement électronique et d'autre part, un ensemble électronique pour la collecte des électrons. La colonne se compose d'un canon à électrons, d'une chambre intermédiaire composée de lentilles électromagnétiques (condenseurs) et de bobines de balayage, d'une chambre pour l'échantillon équipée d'une platine porte-objet et d'un système de détecteurs d'électrons. L'échantillon à analyser est soumis au bombardement des électrons, il peut être incliné au besoin.

Parmi les différents signaux obtenus suite au bombardement électronique (voir figure D1), les électrons secondaires sont utilisés pour réaliser des analyses topographiques par la technique MEB. Ils sont émis, suite à l'impact d'électrons incidents, par les reliefs de l'échantillon et donnent des zones claires et des zones sombres révélatrices respectivement de la présence de creux ou de bosses à la surface de l'échantillon. D'autres électrons à plus haute énergie, les électrons rétrodiffusés par exemple, peuvent aussi être utilisés en MEB pour donner une indication de composition de surface. Il est à noter que leur exploitation nécessite un détecteur spécifique à leur étude. Suivant le type de

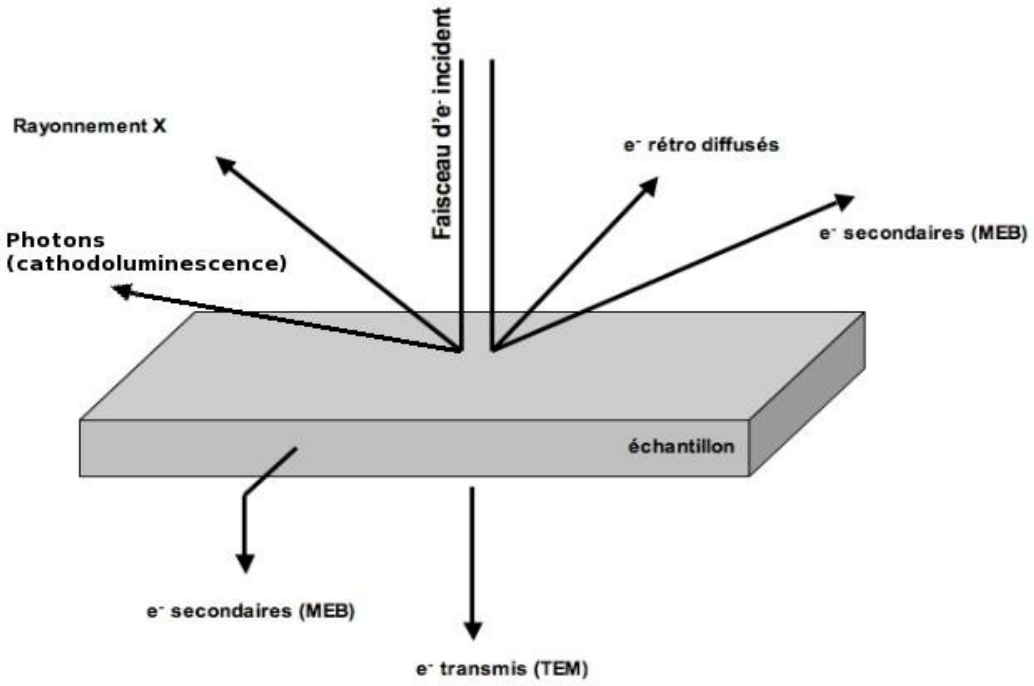



**Fig. D1** - Types de rayonnements des électrons émis dans un MEB.

détecteur utilisé, les électrons rétrodiffusés fournissent une image topographique (contraste fonction du relief) ou une image de composition (contraste fonction du numéro atomique).
Un troisième grand type d'analyse, la microanalyse X permet quant à elle d'obtenir des informations relatives à la composition atomique de l'échantillon, lorsque l'électron du faisceau incident cède son énergie sous forme d'énergie potentielle dans l'atome excité, la tendance de ce dernier est de revenir à un état fondamental d'équilibre, induisant l'émission d'électrons Auger ou de rayonnements caractéristiques : photons X ou sur certains matériaux dont les semiconducteurs font partie, émission des longueurs d'onde visibles (voir la partie cathodoluminescence ci-après).

Les principaux paramètres expérimentaux liés à l'observation d'échantillons au MEB sont:

– Le vide secondaire : afin d'obtenir un faisceau d'électrons le plus stable et maitrisé possible, il est impératif de réaliser un vide très poussé, de l'ordre de $10^{-6}$ à $10^{-7}$ torr ($10^{-4}$ à $10^{-5}$ Pa) dans la colonne. Le vide permet notamment d'éliminer toute molécule gazeuse qui pourrait diffuser les électrons.
– La haute tension : plus elle est élevée plus la résolution sera augmentée mais plus les électrons seront pénétrants.
– La taille des échantillons : elle doit être faible, de l'ordre du $cm^3$.

## La cathodoluminescence

Comme il est décrit dans l'annexe concernant le MEB, l'interaction électron-matière conduit à plusieurs processus physiques et excitations électroniques produisant des signaux qui permettent la caractérisation des matériaux (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X, photons ...). En plus de l'information structurale donnée par certains processus tels que la canalisation des électrons, d'autres processus tels que le phénomène de cathodoluminescence, ou CL (génération de photons) induit par le faisceau électronique sont porteurs d'informations sur les sites de recombinaisons des porteurs et sur les propriétés électroniques. La CL est donc l'émission de lumière sous l'effet du bombardement électronique.

## Annexe E: La spectrométrie Raman

Lorsqu'on excite la matière avec une radiation lumineuse monochromatique (laser), cela conduit d'une part à une diffusion élastique (la fréquence ou longueur d'onde de la lumière diffusée ne change pas) appelée diffusion Rayleigh et d'autre part à une diffusion inélastique, avec échange d'énergie et modification de la fréquence, appelée diffusion Raman. Dans un solide, la dynamique des atomes est collective à cause des effets des symétries de la structure et l'on distingue des modes de vibration acoustique (ondes en phase, peu énergétiques) et optique (déplacement en opposition de phase). L'interaction avec les vibrations acoustiques conduit à la diffusion Brillouin, celle avec les modes optiques est la diffusion Raman proprement dite. La matière peut soit recevoir, soit céder de l'énergie aux photons. Un spectre Raman comportera deux parties symétriques de part et d'autre de la fréquence d'excitation laser ($\nu 0$ ), l'une appelée Stokes Raman, l'autre anti-Stokes Raman, selon le sens de l'échange. Le spectre est souvent donné en nombre d'onde (en $cm^{-1}$ ) :

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{f}{c}$$

avec c la vitesse de la lumière, $\lambda$ la longueur d'onde. Lorsque la matière fournit de l'énergie, l'intensité des pics reflète la population des niveaux vibrationnels et donc la température (côté anti-Stokes). On utilise donc préférentiellement la partie Stokes et, par simplicité, on ne considère que le décalage Raman entre les pics Raman et la raie excitatrice $\nu 0$ (Rayleigh), et non les nombres d'onde absolus. La symétrie de la matière détermine la symétrie du tenseur de polarisabilité et par là l'activité des modes Raman («modes normaux » du centre de la zone de Brillouin).

La notation utilisée pour les configurations est formée de la manière suivante : A(B, C)D. A est la direction du rayon incident, B sa polarisation, C est la polarisation du rayon diffusé observée par le détecteur et D est la direction dans laquelle sont collectés les rayons diffusés. Par exemple, la configuration Z(Y, Y)Z correspond à une excitation dans la direction perpendiculaire à la face du cristal, un rayon polarisé dans le plan de la face et un analyseur dans la même direction, les rayons diffusés étant collectés dans une direction parallèle mais opposée de l'excitation.

## Annexe F: La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X à haute résolution (HRXRD pour High Resolution X-Ray Diffraction) est une technique qui permet d'obtenir des informations très précises sur la structure cristalline, la composition, la contrainte ou la qualité des cristaux, en particulier les semiconducteurs. Cette technique est particulièrement bien adaptée aux films minces épitaxiés. En effet, elle est sensible sur des cristaux dont l'épaisseur va de quelques couches atomiques à plusieurs microns. La diffraction a lieu quand une onde interagit avec une structure périodique dont la période est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde. Les rayons X peuvent avoir une longueur d'onde de l'ordre de quelques angströms. Cela signifie qu'ils peuvent être diffractés par un cristal semiconducteur qui par définition est une structure périodique. Dans certaines conditions géométriques, les rayons X peuvent interférer de manière constructive, produisant un intense rayon réfléchi. La formule de Bragg établit une relation entre différents paramètres : λ, la longueur d'onde du faisceau incident, d, la distance inter réticulaire, θ l'angle de Bragg et n, un entier (voir figure F.1).

$$n.\lambda = 2.d.\sin\theta$$

Dans ces conditions, connaître la longueur d'onde des rayons X et l'angle de Bragg permet de déduire la structure cristalline et la distance inter-réticulaire des plans de diffraction. ω et 2θ sont respectivement l'angle incident et l'angle diffracté. La technique HRXRD peut être utilisée pour mesurer la distance entre les plans atomiques dans la direction de l'axe c par exemple. La méthode consiste en un scan ω/2θ des plans symétriques (0002) dans le cas du GaN.

Pour les balayages en ω (ou « rocking curve »), le détecteur est placé en condition de diffraction à l'angle 2θ pour une famille de plans (hkil) choisie. On fait ensuite varier l'angle entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon ω. La largeur FWHM (Full Width at Half Maximum) de ces spectres est généralement associée à la mosaïcité. En effet, les plans de diffraction des grains désorientés du cristal passant successivement en condition de diffraction élargissent le spectre obtenu. Il est possible également d'effectuer des mesures de diffraction dans l'espace réciproque, l'espace des fréquences spatiales du réseau cristallin. L'information Qx correspond à la fréquence du réseau dans le plan de la surface ($\propto a$) et Qz à la fréquence selon l'axe de croissance ($\propto c$). Les cartes de diffraction dans l'espace réciproque sont sensibles comme les autres types de scans à la composition et à la contrainte de la couche examinée. Néanmoins, il est possible de lever les incertitudes de mesure de composition liées à la contrainte du film, pour les cartes concernant des

plans asymétriques dans lesquelles les fréquences spatiales dans le plan de la surface ont une contribution. La figure F.1 illustre les tendances observables de déplacement ou de déformation d'une tache de diffraction (plan symétrique (114)) dans le cas de BGAN épitaxié sur GaN. Dans le cas d'un film 100% contraint, la tache de diffraction se situe à la même valeur Qx que celle du substrat puisque le paramètre "a" du film contraint sur le substrat est identique au paramètre "a" du substrat. Dans le cas d'un film 100% relaxé, Qx et Qz varient quand la composition en bore change selon la loi de Végard. La position de la tache de diffraction par rapport à celle du substrat renseigne donc d'une part sur la composition, mais aussi sur le degrés de relaxation sans ambiguïté.

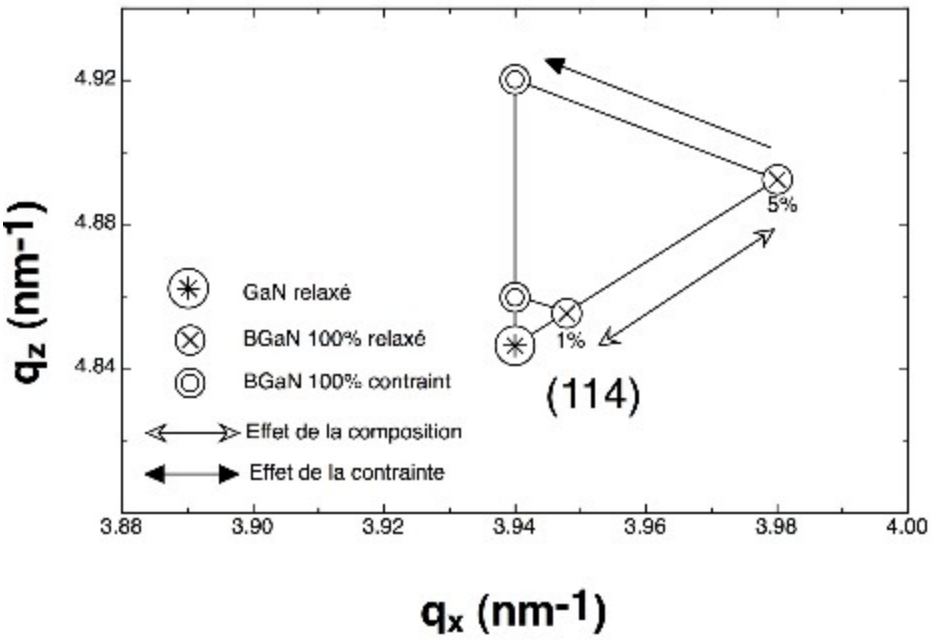



**Fig. F.1 –** Illustration des influences de la composition et de la contrainte sur la tache de diffraction du plan réticulaire (114)

# Annexe G: Caractérisation par diffraction des rayons X émis par rayonnement synchrotron

Cette annexe est tirée du document « Introduction au rayonnement synchrotron » publié par Jean-Michel Ortega, chercheur au CLIO/LCP de l'Université Paris Sud, Orsay.

## G1. Introduction et contexte

Lorsque l'on s'est aperçu que le rayonnement émis dans les accélérateurs circulaires (en particulier les anneaux de stockage) constituait une source d'une intensité et d'une brillance spectrale exceptionnelles, en particulier à courte longueur d'onde, le rayonnement synchrotron (« RS ») a pris une très grande importance pratique. Le RS est particulièrement intense dans la gamme des courtes longueurs d'onde:

- Rayons "X" ($h\upsilon \geq 1$ KeV soit $\lambda \leq 10$ Å)
- "XUV" (10Å $\leq \lambda \leq$ 500 Å)
- "VUV" ("Vacuum Ultra-Violet" : 500 Å $\leq \lambda \leq$ 2000 Å)
- "UV" (0.2 µm $\leq \lambda \leq$ 0.4 µm) où le rayonnement est utilisé pour sa structure temporelle.

Le RS est également utilisé dans la région de l'infrarouge (1 µm $\leq \lambda \leq$ 1 mm) où les sources classiques ont une brillance assez faible. L'exploitation des possibilités de ces sources a donné lieu à la construction d'un grand nombre d'anneaux de stockage à travers le monde (cf. figure G1) et à l'implantation et au développement auprès de ceux-ci d'un grand nombre d'expériences de toutes sortes.

Les anneaux de stockage ont été étudiés à partir de la fin des années 1950 afin de réaliser des collisions "frontales" particule contre antiparticule. Cette technique s'est révélée extrêmement fructueuse pour l'étude de la matière, particulièrement en utilisant des électrons collisionnant avec des anti-électrons ("positrons"). Les succès obtenus avec les premières machines ont conduit à construire de nombreux anneaux de collisions jusqu'à nos jours. Ces anneaux ont été de plus en plus grands, afin d'atteindre des énergies de plus en plus élevées. Actuellement, ces machines ne sont plus utilisées pour la physique des particules. En effet, l'émission de rayonnement synchrotron devient trop important aux énergies que l'on veut atteindre (>100 GeV). Par contre, ce rayonnement




**Fig. G1**- Répartition des anneaux de stockage dans le monde.

synchrotron, émis tangentiellement à la trajectoire des particules, a pris une importance considérable dans d'autres domaines de la science et atteint des énergies comprises entre 1 et 10 GeV. L'intérêt des anneaux de stockage est qu'ils permettent d'obtenir un courant fort. L'émission de rayonnement se fait dans des structures magnétiques imprimant aux électrons des trajectoires particulières. On utilise principalement l'émission se produisant dans les aimants de courbure constitutifs de l'anneau de stockage ainsi que des « onduleurs », structures magnétiques faisant exécuter aux particules des oscillations autour de leur trajectoire moyenne. L'émission est confinée dans un cône étroit tel qu'on peut le voir sur la figure G2.

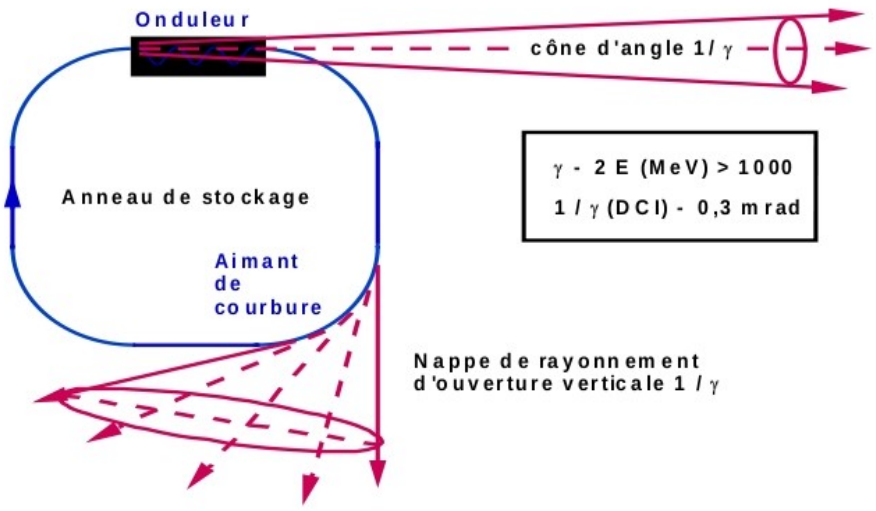



**Fig. G2** - Schéma de principe d'un anneau de stockage utilisé pour le rayonnement synchrotron.

**G2. Principe du Rayonnement Synchrotron :**

Toute particule chargée se déplaçant de façon non uniforme (c'est à dire soumise à une accélération) émet un champ électromagnétique. Selon les directions respectives de l'accélération et du mouvement de la particule, il peut y avoir émission ou absorption d'ondes électromagnétiques. Lors de l'absorption il y a accélération des particules (c'est ainsi qu'on les accélère avec des cavités radiofréquence). Lors de l'émission il y a décélération des particules (d'où la nécessité d'une cavité radiofréquence sur les anneaux de stockage pour maintenir leur énergie). Ces processus, étant proportionnels à l'inverse de la masse de la particule, sont beaucoup plus efficaces pour un électron que pour un proton ou un ion ($m_e / M_p \approx 2\ 10^3$). C'est ainsi que le rayonnement émis dans un anneau de stockage de protons (même de plusieurs dizaines de GeV) est très faible et ne contribue pratiquement pas à l'amortissement des oscillations des particules autour de leur point d'équilibre, alors que ce phénomène domine la dynamique des anneaux à électrons. Dans un "petit" système (tel un atome) les niveaux d'énergie sont très éloignés les uns des autres et le problème doit être traité quasi-exclusivement en mécanique quantique. Dans un grand système, tel un accélérateur, on peut se limiter dans la plupart des cas (mais pas toujours) à la mécanique relativiste. Usuellement, on désigne sous le nom de "rayonnement synchrotron" le rayonnement émis par des électrons tournant dans un anneau de stockage. En fait, il s'agit plutôt de tout rayonnement émis par des particules de haute énergie se propageant dans le vide. Dès que le mouvement des particules n'est pas rectiligne et uniforme du rayonnement est émis. Lorsque la particule possède une vitesse proche de la lumière la fréquence du rayonnement est déplacée vers les courtes longueur d'ondes (vers le "bleu" contrairement au rayonnement des galaxies, vers le "rouge", que l'on regarde s'éloigner), par "effet Doppler relativiste". Le déplacement relatif en fréquence atteint plusieurs ordres de grandeurs pour les particules possédant une énergie cinétique grande par rapport à leur énergie de masse. Ceci permet d'atteindre des longueurs d'onde courtes, telles que celles des rayons X, et donc de s'affranchir de la nécessité d'utiliser des émetteurs dont la taille est comparable à la longueur d'onde. On pourrait dire qu'au lieu d'utiliser des émetteurs "quantiques", donc peu maniables, on utilise des systèmes macroscopiques, facilement manipulables, dont on déplace la longueur d'onde par effet Doppler en variant l'énergie, et donc la vitesse des électrons.

L'amélioration continue des anneaux de stockage a abouti à une augmentation spectaculaire des performances, comme le montre le graphe de la figure G3. L'amélioration ne porte pas sur l'intensité du faisceau lumineux, mais sur sa pureté spectrale et sa capacité à être focalisé dans un très petit volume de l'espace (ce que l'on appelle la brillance).Le RS est au moins un milliard de fois plus brillant que les habituels générateurs de rayons X. Il s'agit donc d'une véritable révolution dans le

domaine de la spectroscopie X et XUV. Le RS est devenu un outil universel dans le domaine des sciences de la matière.

Dans le monde, des dizaines d'anneaux ont été construits pour le rayonnement synchrotron, les plus récents ayant une circonférence d'environ 1000 mètres. Des dizaines de milliers d'utilisateurs (chercheurs scientifiques, industriels) viennent y faire chaque année des expériences, mesures et caractérisations nécessitant cette technologie de pointe dans différents domaines :

- Recherche fondamentale : Atomes et molécules, Physique des surfaces, Physique des solides, Chimie, Biologie.
- Recherche appliquée : Biologie / Pharmacologie (structure des molécules biologiques : protéines, enzymes, virus), étude de la catalyse, étude de matériaux (céramiques, alliages métalliques...), microscopie en rayons X.

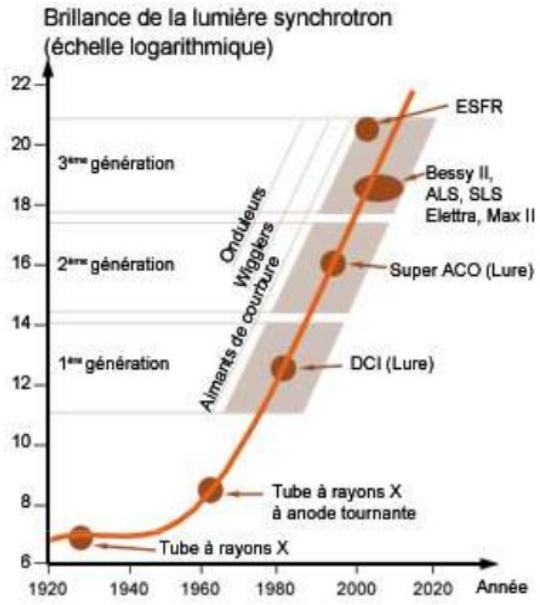



**Fig. G3** - Évolution de la brillance de la lumière synchrotron.

- Recherche industrielle : Micromécanique (réalisation de "micromachines" aux applications très diverses en Robotisation, Médecine...), Microlithographie (gravure de masques permettant la réalisation de circuits intégrés à très grande densité pour les ordinateurs).

Finalement, mentionnons que de part sa brillance exceptionnelle et donc de sa capacité à se focaliser dans un très petit volume de l'espace (des diamètres de spot peuvent atteindre 200 nm dans les meilleurs cas) le rayonnement synchrotron est particulièrement bien adapté à la caractérisation de nanostructures cristallines par diffraction des rayons X. C'est dans ce contexte que les nanostructures de GaN épitaxiées sélectivement dans ce travail de thèse ont été analysées par la nano-diffraction des rayons X émis par rayonnement synchrotron.

# Étude par Epitaxie en Phase Vapeur aux OrganoMétalliques de la croissance sélective de Nano-Hétéro-Structures de matériaux à base de GaN

La nano-structuration de matériaux semiconducteurs à grand gap à base de GaN fait l'objet d'un très grand intérêt de par son potentiel pour l'élaboration de composants optoélectroniques innovants émettant dans la gamme spectrale de l'ultraviolet (190-340nm). Le contrôle de la croissance à l'échelle nanométrique doit être ainsi démontré. L'épitaxie sélective ou SAG (Selective Area Growth) étendue au domaine nanométrique (NSAG pour NanoSAG) est un excellent choix pour l'élaboration de nanostructures de semiconducteur. Cette technique consiste en la croissance localisée du matériau sur un substrat partiellement recouvert d'un masque en diélectrique. La NSAG permet l'élaboration d'hétéro-structures en fort désaccord de maille grâce aux mécanismes singuliers de relaxation des contraintes à l'intérieur des nanostructures qui réduisent considérablement la densité de dislocations créées.
La première partie de la thèse porte sur la mise en œuvre de l'épitaxie sélective du GaN sur pseudo-substrat de GaN à l'échelle micrométrique puis nanométrique par la technique d'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques. Dans un deuxième temps, la NSAG est utilisée pour l'épitaxie de nanostructures de GaN sur substrats de SiC-6H et pseudo-substrat d'AlN. Les nanostructures sont définies par des facettes cristallographiques lisses et présentent une bonne homogénéité dimensionnelle. L'influence des conditions de croissances et des motifs définis dans le masque sur la croissance des nanostructures est étudiée. La microscopie électronique en transmission et la nano-diffraction des rayons X par rayonnement synchrotron sont utilisées pour l'analyse structurale approfondie des nanostructures.

*GaN, MOVPE, Epitaxie Sélective, Nanostructures, Dislocation, relaxation des contraintes, Microscopie Electronique en Transmission, Nano-Diffraction des Rayons X émis par Rayonnement Synchrotron.*

# GaN based materials NanoHeteroStructures Selective Area Growth study by MetalOrganic Vapor Phase Epitaxy.

GaN based wide bandgap semiconductor materials nanostructures have a tremendous potential for the synthesis of innovative optoelectronical devices emitting in the UV region (190-340nm). Thus, the feasibility of the nanoscale growth must be demonstrated. Selective Area Growth (SAG) extended to the nanoscale (NSAG for NanoSAG) is a excellent choice for growing nanostructures. This technique is based on localized growth of the material on substrates partially covered by dielectric masks. NSAG technique allows the elaboration of highly mismatched materials thanks to singular stress relief mechanisms available at nanoscale which decrease the density of dislocation.
The first part of the work consists in the implementation of the GaN selective epitaxy on GaN template substrate at the micrometer and nanometer scales by metal organic vapor phase epitaxy. In a second time, the NSAG technique is used for the growth of GaN nanostructures on SiC-6H substrate and AlN template substrate. Nanostructures present a good surface morphology with smooth crystallographic surface side walls and a good dimensional homogeneity. The influence of the growth conditions and the geometric pattern defined in the dielectric mask on the nanostructures growth is evidenced. Finally transmission electronic microscopy and X-rays nano-diffraction by synchrotron radiation are used for the deep structural study of the nanostructures.

*GaN, MOVPE, Selective Area Growth, Nanostructures, Dislocation, stress relaxation, Transmission Electron Microscopy, Dislocation, Nano X-Ray Diffraction using Synchrotron Radiation.*